

e- ISSN:2458-7575

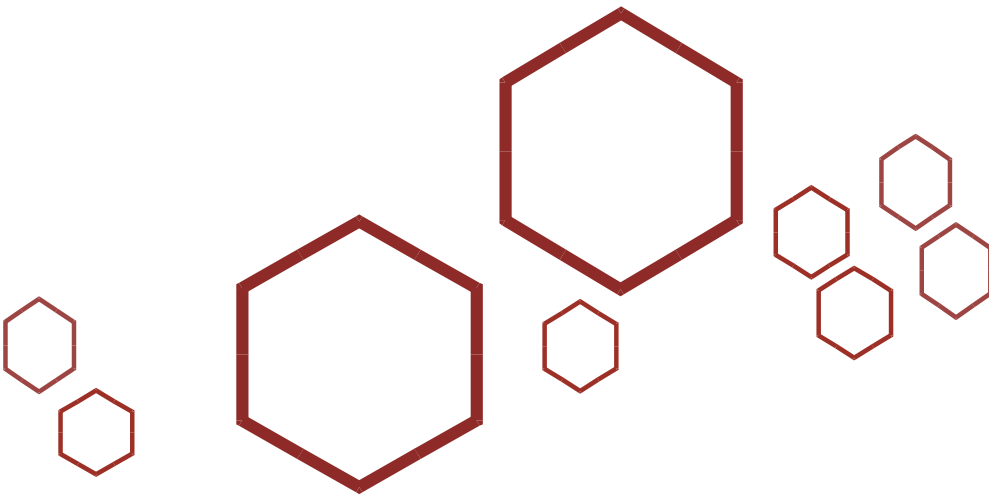
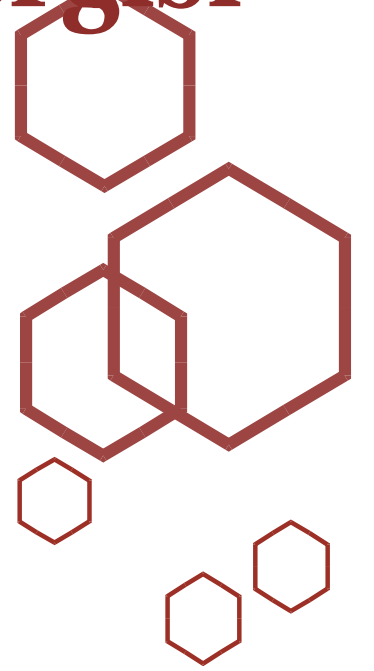
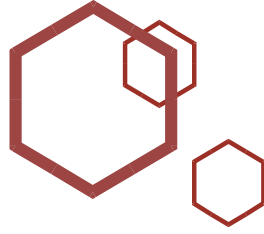


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

Bilecik Şeyh Edebali University

Journal of Science



Sahibi / Publisher

Prof. Dr. Zafer Asım KAPLANCIKLI (Rektör / Rector)

Baş Editör / Editor in Chief

Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU (Enstitü Müdürü / Institute Director)

Editörler / Editors

Doç. Dr. Adem SARIHAN

Doç. Dr. Serpil MENTEŞE

Sekretarya / Secretariat

Arş. Gör. Damla KILIÇ ERİKGENOĞLU

Arş. Gör. Ezgi GÜLER

Arş. Gör. Kadriye Nurdanay ÖZTÜRK

Dil Editörü / Language Editor

Öğr. Gör. Dr. Ayça BAKINER

Alan Editörleri / Field Editors

Prof. Dr. Cihan KARAKUZU (cihan.karakuzu@bilecik.edu.tr)
Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Harun BUDAK (hbudak@atauni.edu.tr)
Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen Fakültesi, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Miraç ALAF (mirac.alaf@bilecik.edu.tr)
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Nazile URAL (nazile.ural@bilecik.edu.tr)
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Ülküye Dudu GÜL (ulkuyedudu.gul@bilecik.edu.tr)
Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Suheyla YEREL KANDEMİR (suheyla.yerel@bilecik.edu.tr)
Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Alan Editörleri / Field Editors

Doç. Dr. Rafiq GURBANOV (rafiq.gurbanov@bilecik.edu.tr)
Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Şenay BALBAY (senay.balbay@bilecik.edu.tr)
Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Eralp ŞENER (eralp.sener@bilecik.edu.tr)
Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Gülçin Akgören PALABIYIK (gulcin.akgoren@bilecik.edu.tr)
Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Öğr. Gör. Abdullah BİÇER (abdullah.bicer@bilecik.edu.tr)
Rektörlük, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi



SAHİBİ / PUBLISHER

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. Zafer Asım KAPLANCIKLI
Prof. Dr. Zafer Asım KAPLANCIKLI (Rector) on behalf of Bilecik Seyh Edebali University

BAŞ EDITÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11230 Bilecik, Türkiye
Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11230 Bilecik, Turkey

Telefon/Phone: +90228 2141130 **Faks /Fax:** +90228 2141132

E-posta/E-mail: murat.alanyalioglu@bilecik.edu.tr

İletişim Bilgileri / Contact Informations

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11230 Bilecik, Türkiye
Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11230 Bilecik, Turkey

Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.

A refereed journal "Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science" is published twice a year and Bilecik Seyh Edebali University holds the copyright of all published material that appear in this journal.

Dergimiz, ULAKBİM Tr Dizin, EBSCO ve Eurasian Scientific Journal Index tarafından taranmaktadır.

Our journal is indexed by ULAKBİM Tr Dizin, EBSCO and Eurasian Scientific Journal Index.

İletişim Bilgileri/Contact Information: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11230 Bilecik/Türkiye / Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11230 Bilecik/Turkey. web: <http://dergipark.org.tr/pub/bseufbd>

Hakem Listesi / Reviewer Board

Prof. Dr. Ahmet Kürklü / Akdeniz Üniversitesi/Ziraat Fakültesi/Tarım Makineleri Ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü/Tarım Makineleri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Alptuğ Atıla / Atatürk Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Aydın Ünay / Aydın Adnan Menderes Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Endüstri Bitkileri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Barış Binay / Gebze Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomühendislik Bölümü / Biyomekanik Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Bedia Palabıyık / İstanbul Üniversitesi / Fen Fakültesi / Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü / Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Birhan Kınır / Ankara Üniversitesi/Ziraat Fakültesi/Bahçe Bitkileri Bölümü/Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Burhan Arslan / Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Endüstri Bitkileri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Emrah Kılıç / Tobb Ekonomi Ve Teknoloji Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Matematik Bölümü/Matematik Pr. /

Prof. Dr. Emre Gür / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Mahmut Karapehlivan / Kafkas Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Temel Tıp Bilimleri Bölümü / Biyokimya Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Mehmet Ali Hınıs / Aksaray Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Hidrolik Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Mehmet İrfan Yeşilnacar / Harran Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü/Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Muhammed Uzun / Marmara Üniversitesi/Teknoloji Fakültesi/Tekstil Mühendisliği Bölümü/Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Nazan Avcıoğlu Kalebek / Gaziantep Üniversitesi/Güzel Sanatlar Fakültesi/Tekstil Ve Moda Tasarımı Bölümü/Moda Ve Tekstil Tasarımı Anasanat Dalı/

Prof. Dr. Nurettin Irmak / Konya Teknik Üniversitesi/Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi/Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü/Mühendislik Temel Bilimleri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Özden Öztürk / Selçuk Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Endüstri Bitkileri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Salih Tosun / Düzce Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Devreler ve Sistemler Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Şebnem Kuşvuran / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Gıda ve Tarım Meslek Yüksekokulu / Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü / Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Pr./

Prof. Dr. Turan Yüksek / Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / Peyzaj Mimarlığı Bölümü / Bitki Materyali ve Yetiştiriciliği Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Uğur Avdan / Eskişehir Teknik Üniversitesi/Yer Ve Uzay Bilimleri Enstitüsü/Jeodezi Ve Coğrafi Bilgi Teknolojileri Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Vahap Yöntem / Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Çevre Mühendisliği Bölümü / Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Zeliha Gökbayrak / Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/Ziraat Fakültesi/Bahçe Bitkileri Bölümü/Bağ Yetiştirme Ve Islahı Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Abdulaziz Kaya / Gaziantep Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Abdullah Talha Kabakuş / Düzce Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Adem Koçyiğit / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Haberleşme Teknolojisi Pr./

Doç. Dr. Anıl Utku / Munzur Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Mühendisliği Kuramsal Temelleri Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Doç. Dr. Arzu Çığ / Siirt Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Süs Bitkileri Yetiştiriciliği ve İslahı Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Çiğdem Akduman / Pamukkale Üniversitesi/Denizli Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu/Tekstil, Giyim, Ayakkabı Ve Deri Bölümü/Tekstil Teknolojisi Pr./
- Doç. Dr. Elis Soylu Yılmaz / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Fen Fakültesi/Matematik Ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü/Cebir Ve Sayılar Teorisi Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Fatih Ersan / Aydın Adnan Menderes Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Fatma Bayrakçeken Nişancı / Atatürk Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Hülya Aykaç Özen / Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Çevre Mühendisliği Bölümü / Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Murat Furat / İskenderun Teknik Üniversitesi/Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi/Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü/Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Murat Yavuz / Dicle Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Biyokimya Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli / Gebze Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü / Seramik Malzemeleri Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Neslihan Türkmenoğlu Bayraktar / Kocaeli Üniversitesi/Mimarlık Ve Tasarım Fakültesi/Mimarlık Bölümü/Yapı Bilgisi Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Nezahat Turfan / Kastamonu Üniversitesi / Fen Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Nihat Pamuk / Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Ömer Kesmez / Akdeniz Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Anorganik Kimya Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Özge Gördük / Yıldız Teknik Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Kimya Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Özhan Şimşek / Erciyes Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Sadiye Velioglu / Gebze Teknik Üniversitesi / Nanoteknoloji Enstitüsü / Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Sevda Sağıroğlu Peker / Ankara Üniversitesi/Fen Fakültesi/Matematik Bölümü/Topoloji Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Sinan Başaran / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Makine Mühendisliği Bölümü/Makine Teorisi Ve Dinamiği Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Şule Öztürk Birim / Manisa Celâl Bayar Üniversitesi / Salihli İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi / İşletme Bölümü / Sayısal Yöntemler Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Turgay Kabay / Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi/Erciş Meslek Yüksekokulu / Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü/Seracılık Pr./
- Doç. Dr. Veli Şimşek / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Volkan Eskizeybek / Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü/Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Zehra Aytaç / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Endüstri Bitkileri Anabilim Dalı/
- Doç. Dr. Zehra Babalık / Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi/Atabey Meslek Yüksekokulu/Bitkisel Ve Hayvansal Üretim Bölümü/Fidan Yetiştiriciliği Pr./
- Doç. Dr. Zeynep Hilal Kilimci / Kocaeli Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Bilişim Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Bilişim Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Çifci / Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

Dr. Öğr. Üyesi Ersu Lökçü / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Nanomalzemeler Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Deniz Gültekin / Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Bilimi Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Hakan Üçgün / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Bilgisayar Mühendisliği Bölümü/Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Harun Gül / Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Hayrullah Özımamoğlu / Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Matematik Bölümü/Cebir Ve Sayılar Teorisi Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Parmaksız / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi/İktisadi Ve İdari Bilimler Fakültesi/Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü/Yönetim Bilimi Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Duman / Düzce Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Telekomünikasyon Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Nur Banu Albayrak / Kocaeli Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Pr. /

Dr. Öğr. Üyesi Osman Bayrak / Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Osman Tunca / Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/İnşaat Mühendisliği Bölümü/Yapı Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Pınar Arslan / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Fen Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Rıdvan Yayla / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Ruşen Sınır / Bayburt Üniversitesi / Aydıntepe Meslek Yüksekokulu / İnşaat Bölümü / İnşaat Teknolojisi Pr./

Dr. Öğr. Üyesi Selda Topçu Şendoğdular / Erciyes Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Bilimi Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Semih Çakır / Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi/Karadeniz Ereğli Meslek Yüksekokulu/Bilgisayar Teknolojileri Bölümü/Bilişim Güvenliği Teknolojisi Pr./

Dr. Öğr. Üyesi Sevil Cantürk / Çukurova Üniversitesi/Ziraat Fakültesi/Bahçe Bitkileri Bölümü/Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Sıdıka Genç / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Dahili Tıp Bilimleri Bölümü / Tıbbi Farmakoloji Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Sibel Ünalı / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektronik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Şengül Bayrak Hayta / İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Pr. /

Dr. Öğr. Üyesi Şenol Avcı / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Uğur Özcan / Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi/Sanat, Tasarım Ve Mimarlık Fakültesi/Mimarlık Bölümü/Mimarlık Pr. /

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Paşa / İstanbul Gelişim Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Pr./

Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan Yeşilbağ / Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Yetkin Tuuç / Ankara Üniversitesi/Fen Fakültesi/İstatistik Bölümü/Uygulamalı İstatistik Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

Dr. Öğr. Üyesi Yıldırım Bayazıt / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/Meslek Yüksekokulu/Tasarım Bölümü/İç Mekan Tasarımı Pr./

Öğr. Gör. Aybüke Alkanat Günaltay / İstanbul Medipol Üniversitesi/Meslek Yüksekokulu/Mülkiyet Koruma Ve Güvenlik Bölümü/İş Sağlığı Ve Güvenliği Pr. /

Öğr. Gör. Dr. Esra Çelik / Atatürk Üniversitesi / Rektörlük/

Öğr. Gör. Murat Özalp / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/Söğüt Meslek Yüksekokulu/Bilgisayar Teknolojileri Bölümü/Bilgisayar Programcılığı Pr./

Dr. Aykut Çağlar / Bartın Üniversitesi

Dr. Osman Nuri Aslan / Atatürk Üniversitesi / Rektörlük/

Arş. Gör. Emre Güday / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/Fen Fakültesi/Matematik Bölümü/Cebir Ve Sayılar Teorisi Anabilim Dalı/

Arş. Gör. Mehmet Buğrahan Kalaycı / Yozgat Bozok Üniversitesi/Mühendislik-Mimarlık Fakültesi/Makine Mühendisliği Bölümü/Makine Teorisi Ve Dinamiği Anabilim Dalı/

Arş. Gör. Nergiz Zeynep Kanmaz Keleşoğlu / Yalova Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/

Burak Söker / Hensoldt

İÇİNDEKİLER

Araştırma Makaleleri / Research Articles

1	İç Batı Anadolu Enterkonekte Güç Sisteminde Arıza Analizi ve Uygulaması <i>Muhammed Maşuk Doğanay, Mehmet Kurban</i>	01-18
2	Orkide Yumru Ontogenisinde Bazı Hormonların Aktiviteleri <i>Mehmet Aybeke</i>	19-25
3	Priestly-Taylor Coefficient Evaluation for Konya Closed Basin <i>Alara Ciciyık, Nermin Şarлак, Deniz Üstün</i>	26-36
4	Development of Glaze Compositions to Increase the Durability of Decorative Paints Used in Glazed Porcelain <i>Aslı Çamoğlu, Ali Çelik, Miraç Alaf</i>	37-46
5	Therapeutic Effect of Astaxanthin on 5-Fluorouracil-Induced Ovarian Damage in Rats <i>Elif Ayazoğlu Demir, Ahmet Menteşe, Aytan Livaoğlu, Nihal Türkmen Alemdar, Selim Demir, Yüksel Aliyazıcıoğlu</i>	47-55
6	Responses of Different Stresses on Tomato <i>Metin Çakan, Yelderem Akhoundnejad, Hayriye Yıldız Daşgan, Baki Temur, Lale Ersoy</i>	56-63
7	Beton-Dolgulu Çelik Tüplü Kompozit Kolonların Nihai Eksenel Yük Taşıma Kapasitesi Tahmininde MARS, RVM ve ANN-Tabanlı Modellenmesinin Karşılaştırılması <i>Çiğdem Avcı Karataş</i>	64-85
8	AB₂O₄ Spinel Tipi Yüksek-Entropili Oksitlerin Sentezi ve Elektrokimyasal Performansları <i>Ersu Lökçü</i>	86-92
9	Uranyum(VI) İyonlarının Kula Volkaniti Üzerine Adsorpsiyonu <i>Ramazan Donat</i>	93-103
10	Hatay ve Kahramanmaraş Merkezli Meydana Gelen Depremler Sonrasında Dış Ortam Hava Kalitesinde PM10 ve SO₂ Düzeyleri ve Değişimleri <i>Serkan Ören</i>	104-115
11	Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde PROMETHEE Yaklaşımı ile Uygun Anot Elektrodu Modifikasyonunun Belirlenmesi <i>Elif Durna Pişkin, Nevim Genç</i>	116-127
12	Topluluk Öğrenmesi Algoritmaları Kullanarak Amazon Yemek Yorumları Üzerine Duygu Analizi <i>Adem Hilmi Bozkurt, Nesibe Yalçın</i>	128-139
13	Down Sendromlu Çocukların Eğitimi İçin İnsansı Robot Destekli Türkçe Diyalog Uygulaması <i>Kadir Tohma, Yakup Kutlu</i>	140-149
14	Nano-CrOx Enkapsüle Edilmiş Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması <i>Erhan Karaca</i>	150-160

15	Çok Bantlı ve Çok İşlevli Lineerden Dairesel Polarizasyona Dönüşüm Bandını İyileştiren Metayüzey Polarizasyon Dönüştürücü <i>Öznur Türkmen Küçükşarı</i>	161-173
16	Metformin-induced and Mitochondrial Stress-mediated Apoptosis in Schizosaccharomyces pombe <i>Hızlan Hıncal Ağuş, Cenk Kığ, Mustafa Kaçmaz</i>	174-182
17	Mechanical, Tribological, and Biological Properties of Short Carbon Fiber/ Nano Hydroxyapatite Reinforced Hybrid Epoxy Composites <i>Iman Fouad Munaf Aljewari, Erkan Koc, Yasin Akgul</i>	183-194

Derleme Makaleleri / Review Articles

18	Yağ Bitkileri İçinde Kıymetli Bir Alternatif; Aspir (Carthamus tinctorius L.) <i>Nazire Gülşah Küçük Dinçel</i>	195-203
19	Lityum İyon Batarya Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin İncelemesi ve Türkiye'nin Batarya Üretim Potansiyelinin İrdelenmesi <i>Mehmet Feryat Gülcan, Engin Alkan, Osman Çotuker, Neslihan Yuca Doğdu</i>	204-217
20	Kütle Spektrometresinden Glikan Mikrodizilerine: Glikomikte Analitik Tekniklere Genel Bir Bakış <i>Burcu Tekin, Rafiğ Gurbanov</i>	218-235



Araştırma Makalesi-Research Article

İç Batı Anadolu Enterkonnekte Güç Sisteminde Arıza Analizi ve Uygulaması

Fault Analysis and Application in Inner West Anatolian Interconnected Power System

Muhammed Maşuk Doğanay^{1*}, Mehmet Kurban²

Geliş / Received: 28/07/2022

Revize / Revised: 07/07/2023

Kabul / Accepted: 07/07/2023

ÖZ

Enterkonnekte elektrik güç iletim sisteminin statik olmamasından ötürü, sistemde mevcut olan üretim, iletim ve dağıtım elemanlarının herhangi bir arızadan veya başka sebeplerden dolayı aktif veya pasif olması durumlarında sisteme ait parametre değerlerinin değişkenlik göstermesinden dolayı, güç sistemi güncel analizler ile planlanmaktadır. Güç sisteminde ise kullanılacak olan şalt donanımının seçilmesi, koruma ve koordinasyonu sağlayacak olan koruma rölelerinin çalışma karakteristiklerini belirleyerek sistemin güvenli ve kararlı bir şekilde işletilmesi sağlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında ise Türkiye enterkonnekte sistemine ait olan İç Batı Anadolu bölgesinin güç sistemi, paket program olan Power World bilgisayar destekli grafik tabanlı görsel simülör programında modellenerek güç sistemine ait üç fazlı simetrik arıza hesaplamaları ile simetrik olmayan faz-toprak, faz-faz ve iki faz-toprak arıza hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her bir bara ve hatlara ait gerilim düşümü, akım, faz açısı, aktif güç, reaktif güç ve bara admitans değerleri hesaplamaları ve herhangi bir arızadan dolayı sistemin hasar görmesini önleyecek olan kesici yerleşim yerlerinin belirlenmesi ve kesici güçleri hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Simülörde ise sistem içerisinde olası arıza senaryoları ile güç sisteminin güç akışının gerçekleştirilmesiyle arızanın sistem üzerindeki etkisi ve büyüklüğü bir bütün olarak ele alınmıştır. Hatlarda ise oluşabilecek aşırı yüklenme ihtimallerine karşı sistemin işletme sınır koşulları ve enerji sürekliliğinin sağlanması için önleyici ve çözüm odaklı yöntemler ele alınmıştır. Simetrik, simetrik olmayan arızalar, güç akışı ve arıza türlerini uygulayarak analizlerin yapılması ve güç sistemleri için öneminin vurgulanması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler- Güç Sistemi, Güç Akışı, Arıza Analizi, Power World

ABSTRACT

Due to the lack of static electrical power transmission system in the interconnect, the power system is planned with up-to-date analyses due to the fact that the parameter values of the system vary if the production, transmission and distribution elements present in the system are active or passive due to any malfunction or other reasons. On the other hand, the selection of the switchgear equipment to be used in the power system, the safe and stable operation of the system is ensured by determining the operating characteristics of the protection relays that will provide protection and coordination. Within the scope of this study, the power system of the Inner Western Anatolia region belonging to the Turkish interconnected system was modelled in the Power World computer-aided graphic-based visual simulator program, which is a package program, and three-phase

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: muhammedmasuk@windowslive.com (<https://orcid.org/0000-0001-7233-0170>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilimsel Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik-Türkiye

²İletişim: mehmet.kurban@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2618-2861>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilimsel, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik-Türkiye

symmetric fault calculations for the power system and non-symmetric phase-ground, phase-phase and two-phase fault calculations were performed. In addition, the voltage drops, current, phase angle, active power, reactive power, and bus admittance values of each busbar and lines were calculated, and the cutter settlements that will prevent damage to the system due to any malfunction were determined and cutter power calculations were performed. In the simulator, the possible failure scenarios within the system and the impact and magnitude of the failure on the system are considered as a whole by realizing the power flow of the power system. On the other hand, preventive and solution-oriented methods have been considered to ensure the operating limit conditions of the system and energy continuity against the possibility of overloading that may occur on the lines. It is aimed to perform analyses by applying symmetric, non-symmetric failures, power flow and fault types and to emphasize their importance for power systems.

Keywords- Power System, Power Flow, Failure Analysis, Power World

I.GİRİŞ

Elektrik enerjisine olan talebin artmasına paralel olarak elektrik üretim, iletim ve dağıtım ağı da daha geniş ve kompleks bir yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm sebebiyle büyüyen güç ağının analizi de güç ve zor bir hal aldığından dolayı güç sistemini bütüncül olarak analiz edilmesi gerekir. Bu analizin yapılması ise enerji sürekliliğinin sağlanması adına büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda Yasin İçel ve arkadaşları tarafından Power World simülasyon programında yenilenebilir enerji sistemlerinin güç sistemine dahil edilmesi durumunda sistem üzerindeki etkilerini analiz etmişler [1].

Enterkonekte yapıdaki veya herhangi bir güç ağında oluşabilecek arıza için enerji sürekliliğinin sağlanması adına farklı çözümler ve önleyici tedbirlerin alınmasıyla optimize edilen sistemin işletilmesi önem teşkil etmektedir. Güç sistemlerinin genel anlamda analiz edilmesi ve matematiksel hesaplamaların daha kolay bir biçimde yapılabilmesi için bilgisayar destekli grafik tabanlı simülasyon programı yardımıyla enterkonekte sistemleri simülasyon programında modellenmesiyle, olası arıza senaryolarında arızanın sistem üzerindeki etkilerini ve büyüklüğünü sayısal olarak analiz edilebilir. İsmail Öylek ve Metin Varon tarafından baz alınan Kuzeybatı Anadolu bölgesinde ait güç sistemi için sistem dahil edilen ve sistemden izole edilen üretim santrallerinin Power World simülasyon programı ile güç akışı analizleri ile farklı arıza senaryolarının oluşturulmasıyla güç sisteminin arıza analizi ve yük akışı gerçekleştirilmiştir. [2].

Enterkonekte yapıdaki bir güç sistemine ait tek hat şemasının ele alınmasıyla güç sistemi içerisinde mevcut olan elemanlarının güç ağının çıkarımı, modellenmesi ve elemanlara ait karakteristik değerlerinin belirlenmesiyle bilgisayar destekli simülasyon programında değer atamalarının yapılmasıyla olası arıza senaryolarında güç sistemine ait üç faz, iki-faz, faz-faz, faz-toprak ve hat kopması arıza hesaplarının yapılması ile sisteme dahil edilecek olan kesici değerlerinin hızlı ve pratik bir şekilde hesaplanabilmektedir.

Hasan Uzal ve arkadaşları tarafından baz alınan İzmir bölgesine ait güç iletim sisteminin Power World simülasyon programında modellenerek sistemin yük akışı ve arıza analizlerinin gerçekleştirilmesiyle oluşabilecek olası arızalar için senaryo durumları ile sistem içerisinde oluşabilecek arızalar için alternatif çözümler önerilmişler [3].

Enterkonekte sistemine ait olan bir güç sisteminin analiz edilmesi ve analiz sonuçlarında elde edilen çıktılarının araştırmacı ve mühendisler için muhakeme yeteneğinin gelişimine katkıda bulunmak ve mevcut olarak işletilen bir güç sisteminin analiz edilmesi hususundaki uygulama basamaklarının sıralı olarak uygulanması ve bir güç sisteminin simetrik ve simetrik olmayan arızalar için güç akışı ve arıza analizleri gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

II.GÜÇ SİSTEMLERİ

Güç sistemlerinde kullanılacak olan şalt donanımının seçim kriterleri, koruma ve koordinasyonu sağlayan rölelerin ayarlanması, sistemin kararlı bir biçimde çalışması ve işletilebilmesi için güç sistemlerinin güç akışı ve arıza analizlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Güç sistemlerinin statik olmamasından dolayı sistem içerisinde bulunan senkron generatörler, iletim hatları ve yüklerin devreye alınıp çıkarılmasıyla sistemdeki parametreler değişmektedir. Ayrıca daha sonraki süreçlerde sisteme dahil edilen senkron generatörler, iletim hatları ve yüklerin değişmesinden dolayı sistemin modellenmesi ve planlaması da değişmektedir. Bu nedenle güç sistemler güncel olarak analiz edilmelidirler.

Güç sistemlerinde ise sistem üzerinde muhtemel arızalar meydana gelebilmektedir. Bu arızalar ise kısa devre, fiziksel hasarlar veya canlı kaynaklı hasarlardan [4] dolayı meydana gelebilmektedir. Bu arızalar ise üç faz simetrik kısa devre arızaları ile iki-faz, faz-faz ve faz-toprak simetrik olmayan kısa devre arıza türleridir. Bu

arızalara ek olarak hat kopma arızalarda ilave edilebilir. Aynı zaman sistem üzerinde eş zamanlı olarak birden fazla arızanın oluşma durumlarda söz konusudur.

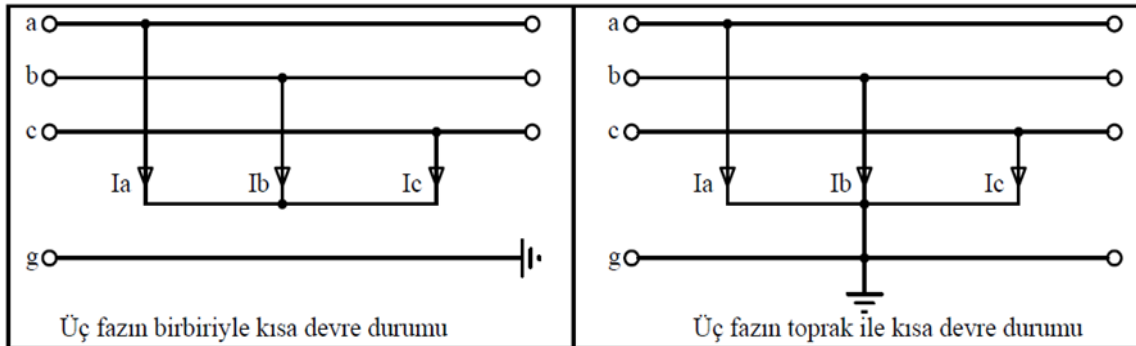
Güç sistemlerinde meydana gelen arızaların tek faz eşdeğer devresinin modellenmesiyle arıza analizleri gerçekleştirilmektedir. Arıza analizlerinin gerçekleştirilmesinde ise güç sistemine ait olan elemanlar ve iletim hatlarına ait bileşenleri ve karakteristik değerlerinin kullanılmasıyla matematiksel işlemlerinin daha sade ve kolay bir şekilde hesaplanabilmektedir [5].

A. Güç Sistemlerinde Simetrik Arıza Analizi

Simetrik arızalarda güç sisteminde arıza meydana geldiğinde akan akım sistemdeki makinelerin iç EMK'larının empedansları ve arıza noktası ile makine arasındaki şebeke empedansları dikkate alınarak bulunur. Bir sistem kısa devreye maruz kalırsa çok yüksek akım geçer. Bu da ısınma yapar ve manyetik alan oluşturur. Akım arttıkça manyetik alan artar. Çok büyük bir manyetik alandan büyük bir akım geçerse sargıyı yerinden çıkaracak kadar büyük kuvvet oluşur. Bu nedenle arızalı kısımların mümkün oldukça en kısa sürede devre dışı bırakılması gerekir [6].

Arızaya en büyük katkıyı sağlayan senkron makinadır. Fakat az da olsa diğer elemanlarında arızaya katkısı vardır. Akımın dinamik etkisinin meydana getirdiği mekanik zararlarda oluşabilmektedir. Bu sebeple arızanın meydana geldiği noktalarda, en kısa sürede arızanın olduğu bölge devre dışı edilmelidir. Standart yüksek gerilim cihazları, arızaları 3 periyotta arızayı izole edecek şekilde tasarlanmaktadır. Daha düşük gerilim hatlarında ise bu süre 5 ile 20 periyot arasında değişmektedir.

Güç sistemlerinde meydana gelen Şekil 1'de üç faz kısa devre durumu simetrik arıza türüdür. Arızanın toprak ile direkt temas etmesiyle veya direnç üzerinden akımın akmasında hata akımını etkilememektedir. Güç sisteminde ise hata akımının en yüksek olduğu durum olmasından dolayı sistemi korumak veya arıza esnasında sistem üzerinde kalıcı hasarların oluşumunu engellemek için koruyucu elemanlar ve kesici değerleri üç faz kısa devre durumuna göre seçilir [7].



Şekil 1. Simetrik üç faz kısa devre durumları

Üç faz kısa devre simetrik arıza durumunda her bir faza ait gerilim değeri $V_a = V_b = V_c = 0$ olacaktır. Her bir faza ait bileşen devrelerinin ait gerilim değerleri ise 3×3 dönüşüm matrisinin tersi alınarak her bir bileşen devresine ait gerilim değerleri Eşitlik (1) ile matrisel olarak yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} V_0 \\ V_1 \\ V_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & a & a^2 \\ 1 & a^2 & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Simetrik üç faz kısa devre arıza durumunda sıfır-bileşen ile negatif-bileşen devresinde akım sıfır olacağından dolayı pozitif-bileşen devresine ait kısa devre akımı ise eşitlik 2 ile ifade edilebilir.

$$I_1 = \frac{V_f}{Z_1} \quad (2)$$

V_f : Anma gerilim

B. Güç Sistemlerinde Simetrik Olmayan Arıza Analizi

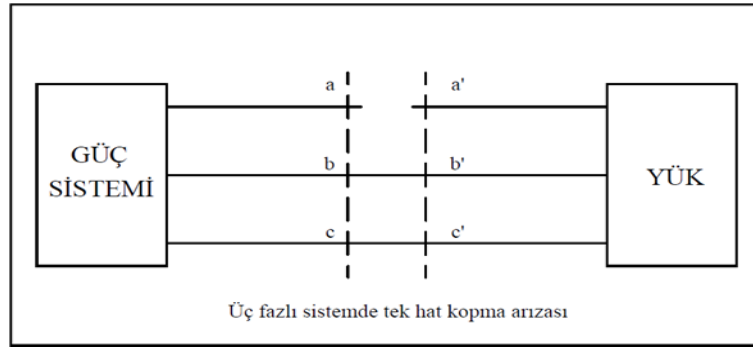
Üç fazlı bir sistemde kısa devreler büyüklüğüne göre tek faz-toprak, faz-faz, iki faz-toprak, hat kopması ve dengeli üç faz arıza olarak sıralanır. Arızalarda en kötü durum üç faz-toprak arızasıdır. Bu arızada ortaya çıkan güç en büyük güçtür. Arızaların görülme sıklığı sırasıyla; tek faz, faz-faz, iki faz, hat kopması ve son

olarak üç faz arızasıdır. Sistem dengesiz ise bileşen devreleri birbirine bağlıdır. Aksi belirtilmedikçe faz sırası pozitif faz sırasıdır [7].

Güç sisteminin teorik olarak arıza analizi yapılırken sisteme ait herhangi bir faz-toprak, herhangi iki-fazın birbiri ile kısa devre veya üç fazın birbiri ile veya toprak ile kısa devre edilmesiyle güç sistemine ait arızanın tipine göre analiz edilir. Bu analiz ise güç sisteminde oluşabilecek arıza tipi senaryoları önceden hesaplanmasıyla sistem tasarımının nasıl olması ve sistemde kullanılacak olan elemanların değerleri belirlenerek sistemin modellenmesi ve planlanması gerçekleştirilmektedir.

1) Güç Sisteminde Tek Hat Kopma Arıza Durumu:

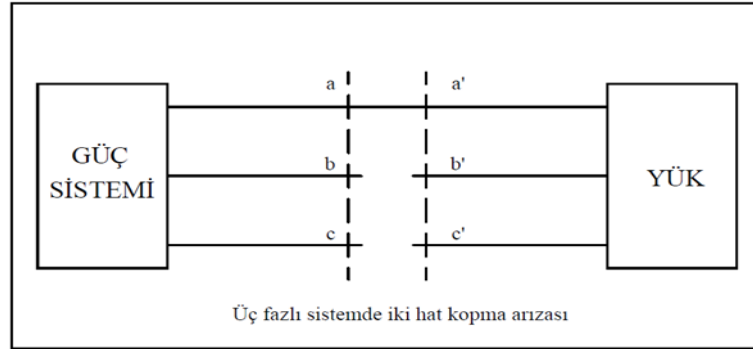
Güç sisteminin üç faz dengeli bir sistem olmasından dolayı herhangi bir hattın kopması söz konusu olabilir. Sisteme ait olan “a” fazının kopması durumunda gerilim ölçümü hat boyunca ölçülmesi gerekmektedir. Bu ölçüm ise hattın koptuğu nokta ile hat sonu (a-a’) noktaları boyunca ölçülür. Şekil 2’de ifade edilen “a” fazına ait sınır şartları ise $I_a = V_{a,b} = V_{a,c} = 0$ olur [8].



Şekil 2. Tek hat kopma arızası

2) Güç Sisteminde İki Hat Kopma Arıza Durumu:

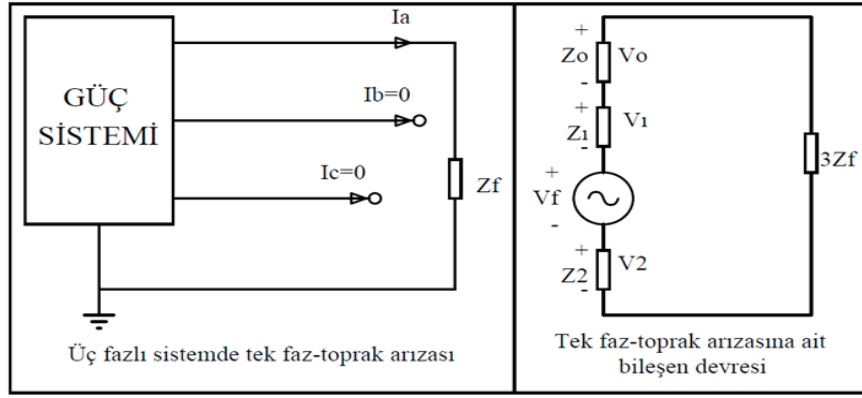
Tek hat kopmasında olduğu gibi güç sisteminin üç faz dengeli sistem olmasından dolayı sistemde herhangi iki hattın aynı anda kopması söz konusu olabilir. Bu sebeple Şekil 3’te ifade edilen “b” ve “c” hatların kopması durumunda enerjinin kesildiği tarafta hatlara ait sınır koşulları $V_{a,c'} = V_{a,b'} = 0$ ve $I_b = I_c = 0$ olacaktır. Aynı şekilde “b” ve “c” fazları ile nötr noktası ile gerilim değeri de sıfır eşit olacaktır [8].



Şekil 3. İki hat kopma arızası

3) Güç Sisteminde Tek Faz-Toprak Arıza Durumu:

Genel olarak üç fazlı bir sistemin dengeli veya dengesiz olması halinde tek faz-toprak arızasında her faza ait $Z_0 - Z_1 - Z_2$ empedans olan üç bileşen birbirine seri bağlanır. Şekil 4’te verilen üç fazlı baranın “a” fazına ait tek faz-toprak arızası olduğu varsayımı yapılmıştır.



Şekil 4. Tek faz-toprak kısa devre arızası

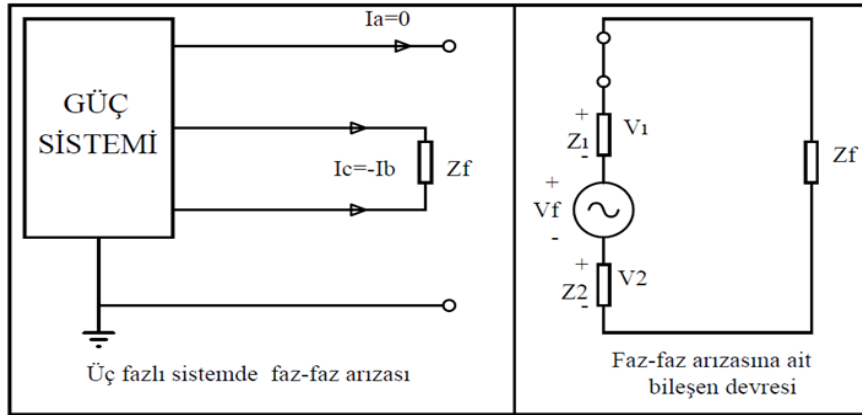
Doğrudan kısa devre durumunda ise $Z_f = 0$, ark üzerinde ise kısa devre durumunda Z_f ark empedansına eşit olur. İletim hattı izolatörü üzerinden yüzeysel atlamada Z_f empedansı, ark empedansı ise topraklama direnci ve iletim direnci empedansı ile hat toprağı arasındaki toplam empedansından oluşur. Ark empedansı o an için verilen gerilim ile geçen kısa devre akımı ile hesaplanır [9]. Güç sisteminde tek faz-toprak arızası meydana geldiğinde arıza koşulları; (Z_f : Nötr Noktası Empedansı)

$$V_{ag} = I_a Z_f \quad (3)$$

$$I_b = I_c = 0 \quad (4)$$

4) Güç Sisteminde Faz-Faz Arıza Durumu:

Üç fazlı bir sistemde herhangi iki fazın birbiri arasında veya ark empedansı ile direk olarak kısa devre olmasıyla meydana gelen arıza türüdür. Üç fazlı sisteme ait faz-faz arıza durumları Şekil 5'te a-b, a-c ve b-c fazlarının birbirleri arasında faz-faz kısa devre durumu olabilir. Üç fazlı sisteme ait b fazı ile c fazının birbiri ile kısa devre olması varsayımı yapılarak analiz işlemleri yapılabilir. Aynı şekilde bu analizler diğer fazlar arasında da yapılabilir.



Şekil 5. Faz-faz kısa devre arızası

Üç fazlı sistemde faz-faz arızası meydana geldiğinde arıza koşulları akım, gerilim ve empedans eşitlikleri arasındaki ilişkiler;

$$(I_a = 0), (I_0 = 0) \quad (5)$$

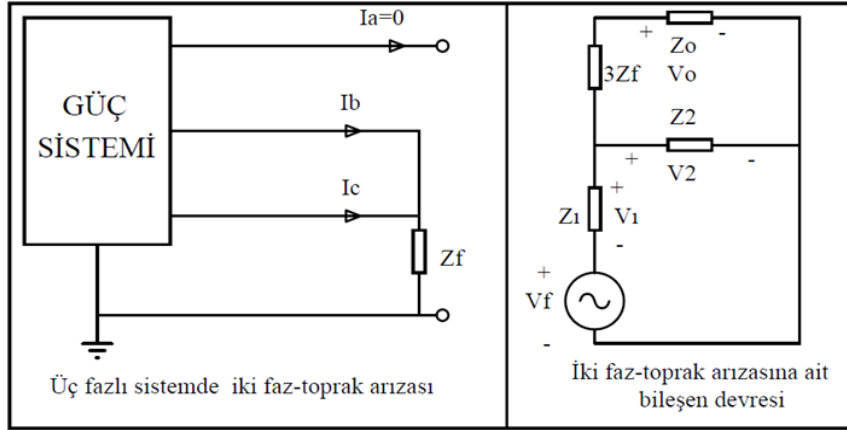
$$(I_c = -I_b), (I_2 = -I_1) \quad (6)$$

$$(V_{bg} - V_{cg} = Z_f I_b), (V_1 - V_2 = Z_f I_1) \quad (7)$$

5) Güç Sisteminde İki Faz-Toprak Arıza Durumu:

Üç fazlı bir sistemde sisteme ait olan herhangi iki fazın birbiriyle ve toprak ile kısa devre oluşması sonucu oluşan arıza durumudur. "a" fazında arıza durumunun oluşmadığı, iletim hattında "b" ve "c" hattın birbiriyle ve toprak ile oluşan kısa devre durumu Şekil 6'da gösterilmiştir. Üç fazlı sisteme ait b fazı ile c fazının

birbiri ile kısa devre olması varsayımı yapılarak analiz işlemleri yapılabilir. Aynı şekilde bu analizler diğer fazlar arasında da yapılabilir.



Şekil 6. İki faz-toprak kısa devre arızası

Üç fazlı sistemde faz-faz arızası meydana geldiğinde arıza koşulları akım, gerilim ve empedans eşitlikleri arasındaki ilişkiler;

$$V_{bg} = V_{cg} = Z_f(I_b + I_c) \quad (8)$$

$$I_a = I_0 + I_1 + I_2 = 0 \quad (9)$$

b ve c toprak ile olan kısa devre durumunda toprağa karşı oluşacak olan faz gerilimlerinde b ve c fazının gerilimleri eşit olacaktır. Oluşan bu arıza tipinden iki faz- toprak kısa devre bileşen devresinde pozitif, negatif ve sıfır bileşen akımlarını sonuçları elde edilebilir.

$$I_1 = \frac{V_f}{Z_1 + \left[\frac{Z_2(Z_0 + 3Z_f)}{Z_2 + Z_0 + 3Z_f} \right]} \quad (10)$$

$$I_2 = (-I_1) \frac{Z_0 + 3Z_f}{Z_0 + 3Z_f + Z_2} \quad (11)$$

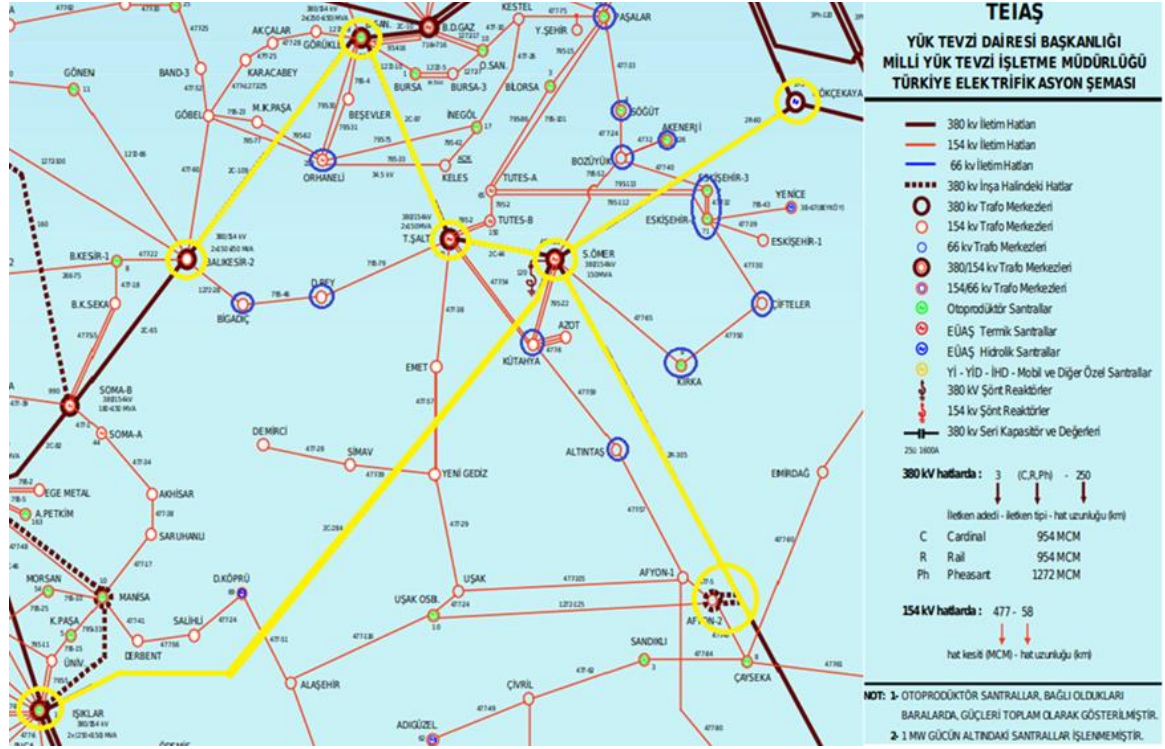
$$I_0 = (-I_1) \frac{Z_2}{Z_0 + 3Z_f + Z_2} \quad (12)$$

III.İÇ BATI ANADOLU BÖLGESİ UYGULAMASI

İç Batı Anadolu bölümü olarak adlandırılan kısım, Ege bölgesi içerisinde doğu yarı bölümünü oluşturmaktadır. Bu bölüm ise Ege bölgesi ile İç Anadolu bölgesinin sınır kısımlarını teşkil etmektedir. Afyon, Uşak ve Kütahya illerine ait merkezler bu bölüm içerisinde yer almaktadır. Bu bölgeye sınırı olan diğer iller ise Balıkesir, Bursa, Bilecik ve Eskişehir illeri yer almaktadır.

Türkiye elektrik iletim sistemi ise enterkonnekte bir bağlantıya sahip olarak işletilmektedir. Bu bağlantı tipi sayesinde elektrik enerjisinin üretimi, iletim ve dağıtımı diğer bölgeler ile diğer ülkeler arasında elektrik iletim ve dağıtım alışveriş işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca enterkonnekte bağlantı sayesinde, elektrik iletiminde ve dağıtımında enerjinin sürekliliğinin sağlanması, sistemin yüksek verimliliğe sahip olması ve ekonomik olması yönünde avantaj sağlamaktadır. Fakat sistem içerisinde mevcut olan yüklerin yüksek gerilim ve akım barındırmasından dolayı sistemi kararlı bir biçimde işletilmesi gibi bazı olumsuz durumlar söz konusudur. [10].

Bu çalışma kapsamında Şekil 7'de Türkiye (Enterkonnekte) Elektrik İletim Sistemi Haritası (güncel olmayan) üzerinde kesiti alınmıştır. Bölgeye ait güç sisteminde sarı ve mavi renkler ile gösterilen Afyon, Uşak, Kütahya, Balıkesir, Eskişehir, Bilecik, Bursa ve Manisa illerine ait üretim tesisleri, trafo merkezleri ve iletim hatlarını içeren bazı kısımları alınarak yeni bir güç sistemi çıkarımı yapılmıştır [11].



Şekil 7. Türkiye elektrik (Enterkonekte) iletim sisteminden alınan kesit parça

Şekil 7’de verilen Elektrik İletim Sistemi haritasının kısmında Seyit Ömer üretim santralinin referans bara olarak alınmasıyla sarı renk ile belirtilmiş olan 380 kV hatlar ile mavi renk ile belirtilmiş olan 154 kV’ luk üretim santralleri, trafo merkezleri ve iletim hatlarına ait kısımlar uygulama çalışması kapsamında dahil edilmesiyle analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 7’de Elektrik İletim Sisteminin daha sade ve anlaşılır olması bakımından üretim tesisleri, trafo merkezleri ve iletim hatları arasındaki bağlantı tek hat şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca iki merkez arasında enerji sürekliliği ve güvenliği için birden fazla bağlantının mevcut olduğu görülmüştür. Hatların gerilim seviyeleri ve her bir üretim sisteminin santral tipini ifade etmek üzere Şekil 7’de elektrifikasyon şeması dahil edilmiştir.

Şekil 8’de ise Şekil 7 ait güç sistemi çıkarımı PSSE [12] program ile çizilip, güç sisteminde farklı gerilim seviyelerini ifade etmek için şema, farklı renkler ile çizilmiştir. Bu renkler ile 380 kV gerilim seviyesini ifade etmek için mavi, 154 kV gerilim seviyesini ifade etmek için pembe, 14,4 kV üretim yapan senkron generatörler ait gerilim seviyesi için kırmızı ve 6,3kV üretim yapan senkron generatörler ait gerilim seviyesi ise turuncu renkler ile güç sisteminin çizimi ifade edilmiştir.

Tablo 1. Şekil 9'daki güç sistemine ait hatların simetrik ve simetrik olmayan kısa devre arıza hesaplamaları

Hattın Adı	Faz Adı	Faz-Toprak Kısa Devre Arızası	Faz-Faz Kısa Devre Arızası	İki faz- Toprak Kısa Devre Arızası	Üç faz Kısa Devre Arızası	Hattaki Aktif Kayıp Güç (MW)	Hattaki Reaktif Kayıp Güç (Mvar)
Seyit Ömer-Tutes Şalt	A	1297,550 (8,540 p.u.) ∠82° A	0 A	0 A	3611,500 (23,770 p.u.) ∠-63,60° A	0,22	17,79
	B	0 A	3105,270 (20,438 p.u.) ∠-153,35° A	3254,700 (21,422 p.u.) ∠-149° A	3611,500 (23,770 p.u.) ∠176,40° A		
	C	0 A	3105,270 (20,438 p.u.) ∠26,65° A	2973,990 (19,574 p.u.) ∠-21,93° A	3611,500 (23,770 p.u.) ∠56,40° A		
Işıklar-Seyit Ömer	A	1423,490 (9,369 p.u.) ∠80,41° A	0 A	0 A	2033,690 (13,385 p.u.) ∠-70,66° A	2,87	90,51
	B	0 ∠90° A	1755,230 (11,553 p.u.) ∠-160,49° A	1911,840 (12,583 p.u.) ∠-152,72° A	2033,690 (13,385 p.u.) ∠169,34° A		
	C	0 A	1755,230 (11,553 p.u.) ∠19,51° A	1635,950 (10,767 p.u.) ∠10,48° A	2033,690 (13,385 p.u.) ∠49,34° A		
Seyit Ömer-Afyon2	A	1464,950 (9,642 p.u.) ∠76,81° A	0 A	0 A	2809 (18,488 p.u.) ∠-67,66° A	0,62	41,31
	B	0 ∠90° A	2420,050 (15,928 p.u.) ∠-157,44° A	2578,190 (16,669 p.u.) ∠-151,54° A	2809 (18,488 p.u.) ∠172,34° A		
	C	0 A	2420,050 (15,928 p.u.) ∠22,56° A	2289,770 (15,071 p.u.) ∠15,97° A	2809 (18,488 p.u.) ∠52,34° A		
Seyit Ömer-Gökçekaya	A	1519 (9,998 p.u.) ∠73,73° A	0 A	0 A	2989,9 (9,30 p.u.) ∠-67,67° A	0	47,7
	B	0 ∠90° A	2573,710 (16,940 p.u.) ∠-157,45° A	2751,190 (18,108 p.u.) ∠-151,80° A	2989,9 (9,30 p.u.) ∠172,33° A		
	C	0 ∠90° A	2573,710 (16,940 p.u.) ∠22,55° A	2423,350 (15,95 p.u.) ∠16,20° A	2989,9 (9,30 p.u.) ∠52,33° A		
Bursa San.-Tunçbilek Şalt	A	1423,490 (9,369 p.u.) ∠80,11° A	0 A	0 A	3334,94 (21,95 p.u.) ∠-62,79° A	0,42	34,26
	B	0 A	2868,47 (18,88 p.u.) ∠-152,155° A	3487 (19,98 p.u.) ∠-147,6° A	3334,94 (21,95 p.u.) ∠177,21° A		
	C	0 A	2868,47 (18,88 p.u.) ∠27,45° A	2723,73 (17,927 p.u.) ∠15,28° A	3334,94 (21,95 p.u.) ∠57,21° A		
Balıkesir2-Bursa San.	A	1816,44 (11,955 p.u.) ∠68,39° A	0 A	0 A	2589,4 (17,043 p.u.) ∠-64,19° A	2,32	24,32
	B	0 ∠180° A	2230,94 (14,684 p.u.) ∠-153,98° A	2460,01 (16,191 p.u.) ∠-147,13° A	2589,4 (17,043 p.u.) ∠175,81° A		
	C	0 A	2230,94 (14,684 p.u.) ∠26,02° A	2039,46 (13,423 p.u.) ∠17,82° A	2589,4 (17,043 p.u.) ∠55,81° A		
Kütahya-Seyit Ömer (Hat-1 ve Hat-2)	A	52,488 (0,140 p.u.) ∠87,29° A	0 A	0 A	3983,85 (10,626 p.u.) ∠-74,66° A	2*(0,1)	2*(0,78)
	B	0 A	3441,3 (9,179 p.u.) ∠-164,51° A	3445,4 (9,190 p.u.) ∠-164,31° A	3983,85 (10,626 p.u.) ∠165,34° A		
	C	0 A	3441,3 (9,179 p.u.) ∠15,49° A	3437 (9,168 p.u.) ∠15,28° A	3983,85 (10,626 p.u.) ∠45,34° A		
Tunçbilek Şalt-Kütahya (Hat-1 ve Hat-2)	A	52,875 (0,141 p.u.) ∠87,77° A	0 A	0 A	3406,69 (9,087 p.u.) ∠-74,16° A	2*(0,3)	2*(2,1)
	B	0 A	2943,67 (7,852 p.u.) ∠-164,04° A	2947,79 (7,863 p.u.) ∠-163,79° A	3406,69 (9,087 p.u.) ∠165,84° A		
	C	0 A	2943,67 (7,852 p.u.) ∠15,96° A	2939,58 (7,841 p.u.) ∠15,72° A	3406,69 (9,087 p.u.) ∠45,84° A		
Kütahya-Altıntaş TM	A	76,978 (0,205 p.u.) ∠86,58° A	0 A	0 A	2626,25 (7,005 p.u.) ∠-73,78° A	0	2,94
	B	0 ∠90° A	2270,5 (6,056 p.u.) ∠-163,68° A	2276,93 (6,073 p.u.) ∠-163,23° A	2626,25 (7,005 p.u.) ∠166,22° A		
	C	0 ∠90° A	2270,5 (6,056 p.u.) ∠16,32° A	2262,4 (6,039 p.u.) ∠15,87° A	2626,25 (7,005 p.u.) ∠46,22° A		
Tunçbilek Şalt-Dursunbey	A	2852,57 (18,775 p.u.) ∠-40,1° A	0 A	0 A	1428,3 (9,401 p.u.) ∠-72,66° A	1,33	2,44
	B	0 A	1234,02 (8,122 p.u.) ∠-162,53° A	1795,22 (11,816 p.u.) ∠-151,04° A	1428,3 (9,401 p.u.) ∠167,34° A		
	C	0 A	1234,02 (8,122 p.u.) ∠17,47° A	793,203 (5,221 p.u.) ∠-9,14° A	1428,3 (9,401 p.u.) ∠47,34° A		
Bigadiç-Dursunbey	A	19,224 (0,051 p.u.) ∠81,25° A	0 A	0 A	2255,75 (6,017 p.u.) ∠-78,77° A	0,02	1,95
	B	0 ∠90° A	1951,57 (5,206 p.u.) ∠-168,67° A	1953,22 (9,30 p.u.) ∠-168,54° A	2255,75 (6,017 p.u.) ∠161,23° A		
	C	0 ∠180° A	1951,57 (5,206 p.u.) ∠11,33° A	1949,92 (5,201 p.u.) ∠11,2° A	2255,75 (6,017 p.u.) ∠41,23° A		
Bursa San.-Orhaneli	A	1307,89 (8,608 p.u.) ∠23,04° A	0 A	0 A	1922,07 (12,651 p.u.) ∠-66,99° A	4,91	22,05
	B	0 ∠26,57° A	1658,19 (10,914 p.u.) ∠-156,82° A	1955,68 (12,872 p.u.) ∠-153,9° A	1922,07 (12,651 p.u.) ∠173,01° A		
	C	0 ∠63,43° A	1658,19 (10,914 p.u.) ∠23,18° A	1367,32 (8,999 p.u.) ∠19,06° A	1922,07 (12,651 p.u.) ∠53,01° A		
Seyit Ömer-Bozüyük	A	200,019 (0,534 p.u.) ∠108,86° A	0 A	0 A	4510,03 (12,03 p.u.) ∠-59,49° A	6,33	28,3
	B	0 A	3887,02 (10,368 p.u.) ∠-149,43° A	3897,02 (10,395 p.u.) ∠-148,72° A	4510,03 (12,03 p.u.) ∠179,49° A		
	C	0 ∠90° A	3887,02 (10,368 p.u.) ∠30,157° A	3877,36 (10,342 p.u.) ∠29,86° A	4510,03 (12,03 p.u.) ∠60,51° A		
Süğüt-Bozüyük	A	206,932 (0,552 p.u.) ∠115,78° A	0 A	0 A	5567,09 (14,849 p.u.) ∠-52,66° A	2,88	8,26
	B	0 ∠180° A	4780,44 (12,751 p.u.) ∠-142,59° A	4790,67 (12,778 p.u.) ∠-141,98° A	5567,09 (14,849 p.u.) ∠172,66° A		
	C	0 ∠90° A	4780,44 (12,751 p.u.) ∠37,41° A	4770,26 (12,724 p.u.) ∠36,81° A	5567,09 (14,849 p.u.) ∠67,34° A		
Süğüt-Paşalar	A	218,04 (0,587 p.u.) ∠118,34° A	0 A	0 A	4278,07 (11,411 p.u.) ∠-49,3° A	1,29	2,11
	B	0 A	3674,26 (9,801 p.u.) ∠-139,25° A	3685,68 (9,831 p.u.) ∠-138,43° A	4278,07 (11,411 p.u.) ∠169,31° A		
	C	0 ∠90° A	3674,26 (9,801 p.u.) ∠40,75° A	3663,09 (9,771 p.u.) ∠39,94° A	4278,07 (11,411 p.u.) ∠70,70° A		
Kırka-Seyit Ömer	A	204,77 (0,546 p.u.) ∠99,6° A	0 A	0 A	3187,73 (8,503 p.u.) ∠-66,27° A	3,67	7,73
	B	0 ∠180° A	2749,02 (7,333 p.u.) ∠-156,2° A	2761,25 (7,365 p.u.) ∠-155,19° A	3187,73 (8,503 p.u.) ∠173,73° A		
	C	0 ∠180° A	2749,02 (7,333 p.u.) ∠23,8° A	2737,42 (7,302 p.u.) ∠22,79° A	3187,73 (8,503 p.u.) ∠53,73° A		
Çifteler-Kırka	A	200,765 (0,536 p.u.) ∠104,84° A	0 A	0 A	3136,64 (8,367 p.u.) ∠-60,49° A	0,21	1,81
	B	0 A	2702,73 (7,209 p.u.) ∠-150,41° A	2715,16 (7,242 p.u.) ∠-149,41° A	3136,64 (8,367 p.u.) ∠179,51° A		
	C	0 A	2702,73 (7,209 p.u.) ∠29,59° A	2690,88 (7,178 p.u.) ∠28,58° A	3136,64 (8,367 p.u.) ∠59,51° A		
Çifteler-Eskişehir2	A	198,727 (0,53 p.u.) ∠108,2° A	0 A	0 A	3253,14 (8,677 p.u.) ∠-55,58° A	1,15	0,2
	B	0 ∠116,57° A	2803,79 (7,479 p.u.) ∠-145,51° A	2817,32 (7,515 p.u.) ∠-144,56° A	3253,14 (8,677 p.u.) ∠175,58° A		
	C	0 ∠153,43° A	2803,79 (7,479 p.u.) ∠34,49° A	2790,79 (7,444 p.u.) ∠33,53° A	3253,14 (8,677 p.u.) ∠64,43° A		
Eskişehir2-Eskişehir3	A	200,717 (0,535 p.u.) ∠111,46° A	0 A	0 A	4525,74 (12,072 p.u.) ∠-53,83° A	0,3	1,35
	B	0 ∠180° A	3892,78 (10,383 p.u.) ∠-143,74° A	3905,35 (10,417 p.u.) ∠-143,04° A	4525,74 (12,072 p.u.) ∠173,84° A		
	C	0 ∠180° A	3892,78 (10,383 p.u.) ∠36,26° A	3880,46 (10,351 p.u.) ∠35,53° A	4525,74 (12,072 p.u.) ∠66,17° A		
Eskişehir3-Bozüyük	A	202,31 (0,54 p.u.) ∠113,26° A	0 A	0 A	5200,51 (13,872 p.u.) ∠-52,85° A	0,32	1,36
	B	0 ∠90° A	4472,26 (11,929 p.u.) ∠-142,78° A	4484,22 (11,961 p.u.) ∠-142,16° A	5200,51 (13,872 p.u.) ∠172,85° A		
	C	0 ∠90° A	4472,26 (11,929 p.u.) ∠37,22° A	4460,44 (11,898 p.u.) ∠36,59° A	5200,51 (13,872 p.u.) ∠67,15° A		
Balıkesir2-Bigadiç	A	2808,96 (18,488 p.u.) ∠12,76° A	0 A	0 A	1615,62 (10,634 p.u.) ∠-71,21° A	0,37	1,93
	B	0 A	1395,59 (9,186 p.u.) ∠-161,06° A	1873,53 (12,331 p.u.) ∠-150,53° A	1615,62 (10,634 p.u.) ∠168,79° A		
	C	0 A	1395,59 (9,186 p.u.) ∠18,94° A	1008,5 (6,638 p.u.) ∠-0,74° A	1615,62 (10,634 p.u.) ∠48,79° A		

Tablo 2'de ise yer alan veriler güç sisteminde yer alan her bir baraya ait kısa devre hesaplamalarıdır. Ayrıca her bir baradaki gerilim düşümü hesaplamaları yapılmıştır. Gerilim düşümü değerleri yüksek gerilim tarafı olan 380 kV gerilim değeri ve alçak gerilim tarafı ise 154 kV gerilim değerlerinin baz alınması ile ölçümler alınmıştır. Baralardaki kısa devre ve gerilim düşümü, yüklerin sabit olması kabulü ile hesaplamalar yapılmıştır. Gerçek güç sistemlerinde yükler statik olmadığından dolayı hatlardan çekilen güç veya akım değerlerine bağlı olarak, kısa devre akımları ile gerilim düşümü değerleri farklılık gösterebilmektedir.

Tablo 2. Şekil 9'daki güç sistemine ait baraların simetrik ve simetrik olmayan kısa devre arıza hesaplamaları

Baranın Adı	Faz Adı	Faz-Toprak Kısa Devre Arızası	Faz-Faz Kısa Devre Arızası	İki faz- Toprak Kısa Devre Arızası	Üç faz Kısa Devre Arızası	Bara gerilim düşümü
Seyit Ömer	A	1373,58 (9,041 p.u.) ∠81,88° A	0 A	0 A	3707,5 (24,402 p.u.) ∠-65,79° A	354,31 (0,9324 p.u.) ∠0,15° kV
	B	0 ∠180° A	3184,77 (20,961 p.u.) ∠-155,53° A	3333,74 (21,942 p.u.) ∠-150,93° A	3707,5 (24,402 p.u.) ∠174,51° A	
	C	0 A	3184,77 (20,961 p.u.) ∠24,17° A	3055,85 (20,113 p.u.) ∠19,55° A	3707,5 (24,402 p.u.) ∠54,51° A	
Afyon2	A	1922,54 (12,654 p.u.) ∠68,51° A	0 A	0 A	2329,06 (15,329 p.u.) ∠-71,48° A	348,41 (0,9169 p.u.) ∠-1,95° kV
	B	0 ∠180° A	2007,72 (13,214 p.u.) ∠-161,29° A	2203,66 (14,504 p.u.) ∠-153,05° A	2329,06 (15,329 p.u.) ∠168,51° A	
	C	0 ∠180° A	2007,72 (13,214 p.u.) ∠18,71° A	1860,13 (12,243 p.u.) ∠9,01° A	2329,06 (15,329 p.u.) ∠48,52° A	
Işıklar	A	2163,8 (14,242 p.u.) ∠49,16° A	0 A	0 A	1461,79 (9,621 p.u.) ∠-74,42° A	335,33 (0,8825 p.u.) ∠-7,35° kV
	B	0 ∠159,44° A	1262,84 (8,312 p.u.) ∠-164,27° A	1484,41 (9,77 p.u.) ∠-152,76° A	1461,79 (9,621 p.u.) ∠165,58° A	
	C	0 ∠180° A	1262,84 (8,312 p.u.) ∠15,73° A	1110,73 (7,311 p.u.) ∠0,33° A	1461,79 (9,621 p.u.) ∠45,58° A	
Tunçbük Şalt	A	1457,41 (9,592 p.u.) ∠81,19° A	0 A	0 A	3681,22 (24,229 p.u.) ∠-65,62° A	354,94 (0,934 p.u.) ∠0,86° kV
	B	0 ∠-90° A	3161,64 (20,809 p.u.) ∠-155,36° A	3321,07 (21,859 p.u.) ∠-150,56° A	3681,22 (24,229 p.u.) ∠174,38° A	
	C	0 ∠-90° A	3161,64 (20,809 p.u.) ∠24,64° A	3024,46 (19,906 p.u.) ∠19,44° A	3681,22 (24,229 p.u.) ∠54,38° A	
Bursa San.	A	1686,24 (11,099 p.u.) ∠77,71° A	0 A	0 A	3353,59 (22,073 p.u.) ∠-64,27° A	351,36 (0,9246 p.u.) ∠2,46° kV
	B	0 A	2880,55 (18,959 p.u.) ∠-154,02° A	3075,85 (19,98 p.u.) ∠-148,35° A	3353,59 (22,073 p.u.) ∠175,53° A	
	C	0 A	2880,55 (18,959 p.u.) ∠25,98° A	2714,83 (17,868 p.u.) ∠19,15° A	3353,59 (22,073 p.u.) ∠55,73° A	
Balıkesir2	A	2479,71 (16,321 p.u.) ∠51,55° A	0 A	0 A	2282,51 (15,023 p.u.) ∠-68,37° A	336,57 (0,8857 p.u.) ∠-1,28° kV
	B	0 ∠-90° A	1967,04 (12,947 p.u.) ∠-158,17° A	2289,49 (15,069 p.u.) ∠-149,29° A	2282,51 (15,023 p.u.) ∠171,63° A	
	C	0 A	1967,04 (12,947 p.u.) ∠21,83° A	1707,53 (11,209 p.u.) ∠9,99° A	2282,51 (15,023 p.u.) ∠51,63° A	
Gökçekaya	A	1973,36 (12,988 p.u.) ∠60,31° A	0 A	0 A	2613,37 (17,201 p.u.) ∠-71,19° A	353,54 (0,9304 p.u.) ∠0,17° Kv
	B	0 ∠90° A	2249,1 (14,823 p.u.) ∠-160,98° A	2496,09 (16,429 p.u.) ∠-153,75° A	2613,37 (17,201 p.u.) ∠168,81° A	
	C	0 A	2249,1 (14,823 p.u.) ∠19,02° A	2044,52 (13,457 p.u.) ∠10,26° A	2613,37 (17,201 p.u.) ∠48,81° A	
Kütahya	A	79,816 (0,213 p.u.) ∠86,91° A	0 A	0 A	4454,44 (11,882 p.u.) ∠-74,48° A	139,19 (0,9038 p.u.) ∠-2,83° Kv
	B	0 A	3844,72 (10,255 p.u.) ∠-164,31° A	3851,13 (10,272 p.u.) ∠-164,03° A	4454,44 (11,882 p.u.) ∠165,52° A	
	C	0 A	3844,72 (10,255 p.u.) ∠15,69° A	3838,35 (10,238 p.u.) ∠15,41° A	4454,44 (11,882 p.u.) ∠45,53° A	
Altıntaş TM	A	82,849 (0,221 p.u.) ∠86,18° A	0 A	0 A	1969,9 (5,254 p.u.) ∠-74,52° A	139,42 (0,9053 p.u.) ∠-2,86° kV
	B	0 A	1703,42 (4,544 p.u.) ∠-164,45° A	1710,15 (4,562 p.u.) ∠-163,80° A	1969,9 (5,254 p.u.) ∠165,48° A	
	C	0 A	1703,42 (4,544 p.u.) ∠15,55° A	1696,87 (4,526 p.u.) ∠14,91° A	1969,9 (5,254 p.u.) ∠45,48° A	
Dursunbey	A	20,645 (0,055 p.u.) ∠81,08° A	0 A	0 A	2122,58 (5,662 p.u.) ∠-79,37° A	127,71 (0,8293 p.u.) ∠-8,8° Kv
	B	0 A	1835,97 (4,897 p.u.) ∠-169,27° A	1837,7 (4,902 p.u.) ∠-169,12° A	2122,58 (5,662 p.u.) ∠160,63° A	
	C	0 A	1835,97 (4,897 p.u.) ∠10,73° A	1834,24 (4,893 p.u.) ∠10,58° A	2122,58 (5,662 p.u.) ∠40,63° A	
Bigadiç	A	20,625 (0,055 p.u.) ∠80,44° A	0 A	0 A	2248,2 (5,997 p.u.) ∠-79,27° A	126,93 (0,8246 p.u.) ∠-9,35° kV
	B	0 ∠-90° A	1944,51 (5,187 p.u.) ∠-169,17° A	1946,31 (5,192 p.u.) ∠-169,03° A	2248,2 (5,997 p.u.) ∠160,43° A	
	C	0 ∠-90° A	1944,51 (5,187 p.u.) ∠10,83° A	1942,73 (5,182 p.u.) ∠10,69° A	2248,2 (5,997 p.u.) ∠40,43° A	
Orhaneli	A	920,308 (6,07 p.u.) ∠7,5° A	0 A	0 A	1897,13 (12,487 p.u.) ∠-66,36° A	367,15 (0,9662 p.u.) ∠9,067° kV
	B	0 ∠26,57° A	1633,8 (10,753 p.u.) ∠-156,19° A	1874,93 (12,340 p.u.) ∠-156,47° A	1897,13 (12,487 p.u.) ∠173,64° A	
	C	0 ∠63,43° A	1633,8 (10,753 p.u.) ∠23,81° A	1393,61 (9,172 p.u.) ∠24,25° A	1897,13 (12,487 p.u.) ∠53,64° A	
Bozüyük	A	203,651 (0,543 p.u.) ∠112,87° A	0 A	0 A	6224,71 (16,604 p.u.) ∠-55,97° A	148,68 (0,9654 p.u.) ∠24,01° kV
	B	0 A	5343,89 (14,254 p.u.) ∠-145,89° A	5353,64 (14,28 p.u.) ∠-145,35° A	6224,71 (16,604 p.u.) ∠-175,97° A	
	C	0 ∠-90° A	5343,89 (14,254 p.u.) ∠34,11° A	5334,11 (14,288 p.u.) ∠33,58° A	6224,71 (16,604 p.u.) ∠64,03° A	
Kırka	A	206,513 (0,551 p.u.) ∠102,74° A	0 A	0 A	3613,32 (9,638 p.u.) ∠-64,23° A	146,48 (0,9512 p.u.) ∠14,46° kV
	B	0 ∠90° A	3108,41 (8,291 p.u.) ∠-154,13° A	3119,87 (8,322 p.u.) ∠-153,23° A	3613,32 (9,638 p.u.) ∠-175,77° A	
	C	0 ∠90° A	3108,41 (8,291 p.u.) ∠25,87° A	3097,37 (8,322 p.u.) ∠24,96° A	3613,32 (9,638 p.u.) ∠55,77° A	
Çifteler	A	199,696 (0,533 p.u.) ∠104,9° A	0 A	0 A	3034,78 (8,095 p.u.) ∠-59,21° A	145,25 (0,9432 p.u.) ∠16,16° kV
	B	0 ∠-90° A	2616,28 (6,979 p.u.) ∠-149,15° A	2629,59 (7,014 p.u.) ∠-148,12° A	3034,78 (8,095 p.u.) ∠-179,21° A	
	C	0 ∠-90° A	2616,28 (6,979 p.u.) ∠30,85° A	2603,58 (6,945 p.u.) ∠29,83° A	3034,78 (8,095 p.u.) ∠60,79° A	
Eskişehir2	A	199,922 (0,533 p.u.) ∠109,41° A	0 A	0 A	4423,73 (11,8 p.u.) ∠-55,63° A	147,32 (0,9566 p.u.) ∠20,43° kV
	B	0 ∠63,43° A	3802,74 (10,143 p.u.) ∠-145,52° A	3815,46 (10,177 p.u.) ∠-144,81° A	4423,73 (11,8 p.u.) ∠-175,63° A	
	C	0 ∠90° A	3802,74 (10,143 p.u.) ∠34,48° A	3790,23 (10,110 p.u.) ∠33,76° A	4423,73 (11,8 p.u.) ∠64,37° A	
Eskişehir3	A	203,237 (0,542 p.u.) ∠111,18° A	0 A	0 A	5243,18 (13,985 p.u.) ∠-54,25° A	149,09 (0,9631 p.u.) ∠22,25° kV
	B	0 ∠-63,43° A	4505 (12,016 p.u.) ∠-144,15° A	4517,63 (12,05 p.u.) ∠-143,53° A	5243,18 (13,985 p.u.) ∠-174,25° A	
	C	0 ∠-90° A	4505 (12,016 p.u.) ∠35,85° A	4492,48 (11,983 p.u.) ∠35,23° A	5243,18 (13,985 p.u.) ∠65,75° A	
Söğüt	A	213,4 (0,569 p.u.) ∠115,96° A	0 A	0 A	5316,9 (14,182 p.u.) ∠-52,92° A	152,48 (0,9901) ∠27,51° kV
	B	0° A	4562,19 (12,169 p.u.) ∠-142,85° A	4572,33 (12,196 p.u.) ∠-142,2° A	5316,9 (14,182 p.u.) ∠-172,92° A	
	C	0 ∠-90° A	4562,19 (12,169 p.u.) ∠37,15° A	4552,1 (12,142 p.u.) ∠36,50° A	5316,9 (14,182 p.u.) ∠67,08° A	
Paşalar	A	224,775 (0,6 p.u.) ∠118,05° A	0 A	0 A	3762,33 (10,035 p.u.) ∠-49,54° A	153,65 (0,9977 p.u.) ∠30,48° kV
	B	0 ∠180° A	3230,4 (8,617 p.u.) ∠-139,47° A	3242,21 (8,648 p.u.) ∠-138,52° A	3762,33 (10,035 p.u.) ∠-169,54° A	
	C	0 ∠156,37° A	3230,4 (8,617 p.u.) ∠40,53° A	3218,98 (8,586 p.u.) ∠39,57° A	3762,33 (10,035 p.u.) ∠70,46° A	

Güç sistemi içerisinde oluşan faz-toprak, faz-faz, iki faz-toprak ve üç faz kısa devre arızalarının sistem üzerinde en büyük etki ve hasarı bırakan üç faz simetrik arıza durumudur. Sistem içerisinde oluşabilecek üç faz simetrik arızanın sistem üzerinde büyük ve kalıcı hasarların oluşmasını önlemek için koruma sağlamak ve akımı sınırlamak için, hızlı tepkin veren ve simetrik arızayı kesebilecek olan devre elemanı olan kesici kullanılmalıdır. Sisteme dahil edilmek için seçilen kesicinin gücü (S_a), simetrik kısa devre arıza gücünü açması gerekir. Uygulama kapsamında güç akış analizi ve arıza analizi yapılan, bölgeye ait baraların üç faz simetrik kısa devre hesaplamaları Tablo 2'de verilmiştir. Bu kapsamda üç faz kısa devre arıza akımlarının elde edilmesiyle sisteme dahil edilecek olan kesici güçleri, simetrik kısa devre arıza gücüne göre tayin edilebilir. Kesici seçimi için basitleştirilmiş kısa devre akımı;

$$I_S = \frac{E}{X} \quad (A) \quad (13)$$

ile hesaplanabilir.

I_s : Kısa devre akımı

E: Faz başına gerilim değeri

X: Faz başına reaktans değeri

$$\text{KDG (Kısa devre gücü)} = I_s \times E \quad (14)$$

Sistemin kısa devre arızalarında aşırı akımlara karşı korumak için seçilecek olan kesici, en büyük kısa devre akımını güvenli bir biçimde kesecek değerde olması, hasar görmemiş düzgün çalışan, aşırı akımlara karşı koruma düzeneği ve arıza esnasında aşırı akıma maruz kalacak olan iletim hatlarının akımı kesecek biçimde sisteme dâhil edilmesi gerekir. Seçilecek olan kesici TS ve IEC standartlarına uygun olarak seçilmelidir [16].

IV.SONUÇLAR

Enterkonnekte yapıdaki güç sistemlerinin ağ topolojisi içerisinde bulunan üretim tesisleri, transformatörler, hatlar ve yük sayısının birden fazla olmasından dolayı güç sistemini analiz etmek ve matematiksel hesaplamalar yapmak güç ve zor olmaktadır. Ayrıca enterkonnekte sisteminde farklı gerilim seviyesindeki senkron generatörler, transformatörler, hatlar ve yüklerin birbirine bağlanmasında ötürü sistemi daha da karmaşık hale getirmektedir. Bu sebeple karmaşık yapıdaki güç sistem ağ topolojisini bilgisayar destekli grafik tabanlı görsel simülasyon programları ile desteklenerek analiz edilmesi karmaşık ve farklı gerilim seviyelerine sahip olan güç ağını analiz etmek ve matematiksel hesapların yapılmasında mühendislik bakımından zaman ve ekonomik anlamında kolaylık sağlamaktadır. Bu çalışma kapsamında Türkiye enterkonnekte sistemine ait olan ve kesit parçası alınmış olan tek hat şemalı güç sisteminin şematik gösteriminin Power World görsel tabanlı simülasyon programında çizilmesi ve güç sistemine ait karakteristik değerlerinin belirlenmesiyle, güç sistemi içerisindeki her bir bara ve hatta ait faz -toprak, faz-faz, iki faz-toprak ve üç faz kısa devre analizleri gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca hatlara ait aktif-reaktif güç kayıpları ve her biri baraya ait gerilim düşümü hesaplanabilmiştir. Ayrıca güç sistemi içerisinde olası senkron generatörler, hatların veya yükün devreden çıkması sonucunda sistem üzerindeki etkilerin ölçülmesi ve oluşabilecek zararların önceden analiz edilmesinde projelendirme ve tasarım esnasında ön görülmeyen etkilerin analiz edilmesinde ve korumayı sağlamak için sisteme dahil edilecek olan kesicilerin güç değerleri ile yerleşim (hat başı veya hat sonu) yerlerinin belirlenmesinde katkı sağlamıştır. Bununla beraber sistemin güç akışı analizinin gerçekleştirilmesiyle hatlarda oluşabilecek aşırı yüklemelerin öngörülmesiyle sistem içerisindeki olası arıza durumlarının tekrar gözden geçirilmesinde ve sistemin güç akışı analiziyle beraber kısa devre analizlerinin ve matematiksel hesaplamalarının gerçekleştirilmesinde zaman ve ekonomik anlamda katkı ve kazanımlar sağlanmıştır. Bilgisayar destekli görsel simülasyon programında ele alınan güç sistemi içerisinde olası olumsuz senaryolar karşısında arızanın sistem üzerindeki etkisini ve büyüklüğünü bir bütün olarak analiz edilmesiyle, arızanın olduğu bölgedeki senkron generatörler, transformatörler, baralar ve hatlara ait gerilim düşümü, akım, faz açısı, aktif, reaktif, görünür güçler, hatlardaki kayıplar ve faz-toprak, faz-faz, iki faz-toprak, hat kopması ve üç faz kısa devre arızaları ve bara admitans matrislerine ait güncel değerlerinin daha hızlı ve kolay bir şekilde analiz edilmesi ve hesaplanmasında önemli ölçüde katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Yasin İçel, B. B. (2013). Yenilenebilir Kaynakları İçeren Güç Sistemlerinin PowerWorld Programı ile. Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı, TOK2013. MALATYA <https://www.researchgate.net/profile/Burhan-Baran>, (02.18.2022).
- [2] İ. Öylek & M. Varan, "Kuzeybatı Anadolu Güç Sisteminde Arızalı Durum Güç Akışı İncelemelerinin Gerçekleştirilmesi", Academic Platform - Journal of Engineering and Science, c. 4, sayı. 3, ss. 0-0, Eki. 2016, doi:10.21541/apjes.27253
- [3] Uzal, H., Zonturlu, A., Kalaycı, B., Karatepe, E., Ugranlı, F., & Bülbül, K. İzmir İli ve Çevresi Elektrik Şebekesinin Farklı Senaryolar Altında İncelenmesi.
- [4] Ertuğrul, Ö. F. (2010). *Sinir Ağları ve Dalgacık Dönüşümü İle Arıza Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Diyarbakır.*
- [5] Lucas, J. R. (2005). *Power System Analysis: Faults. EE423*, (14.04.2022).
- [6] Glover, J. S. (2008). *Power System Analysis & Design. U.S.A: Nobel.*
- [7] Affetmez, O. (2021). Enerji İletim Hatları Ders Notları, [https://www.academia.edu/17070304/ Enerji iletim hatları ders notu](https://www.academia.edu/17070304/Enerji_iletim_hatları_ders_notu), (13.03.2021).
- [8] Prof. Dr. İrfan GÜNEY, P. D. (2001). *Çözümlü Enerji İletim Hatları Problemleri 2. Baskı. İstanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.*
- [9] Yasin İçel, B. B. (2013). Yenilenebilir Kaynakları İçeren Güç Sistemlerinin PowerWorld Programı ile. Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı, TOK2013. MALATYA <https://www.researchgate.net/profile/Burhan-Baran>, (02.18.2022).

- [10] Doğanay, M. M., & Kurban, M. (2022). *Güç sistemlerinde yük akışı ve simetrik arıza analizi-Mardin bölgesi uygulaması. 2nd international symposium of scientific research and innovative studies 150-161.*
- [11] Labcenter Electronics Ltd. (1988). *Proteus*, <https://www.labcenter.com/about/>, (01.12.2021).
- [12] Erim, B. (2015). *154 kV Bir İletim Şebekesinin Kapalı (Ring) Sisteme Dönüşmesiyle Çift Taraflı Beslenen Trafo Merkezlerinde Bara Kısa Devre İncelenmesi. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.*
- [13] Siemens Power Technologies International. (1996). *Siemens* <https://new.siemens.com/global/en/products/energy/energy-automation-and-smart-grid/pss-software/pss-e.html>, (17.03.2022).
- [14] Çifçi, A., Altundağ E. & Bulut, Ö. & Uysal, H. H. (2017). *Burdur İli Elektrik Dağıtım Şebekesinde Meydana Gelen Arızalar. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1-12.*
- [15] PowerWorld CORPORATION. (2001). *Powerworld* <https://www.powerworld.com/products/simulator>, (10.03.2022)
- [16] Hökelek, M. Y. (2004). *11. İletim Tesis ve İşletme Grup Müdürü* https://www.emo.org.tr/ekler/4546d484e137a6c_ek.pdf, (14.12.2021).



Araştırma Makalesi - Research Article

Orkide Yumru Ontogenisinde Bazı Hormonların Aktiviteleri

Activities of Some Hormones in Orchid Tuber Ontogeny

Mehmet Aybeke^{1*}

Geliş / Received: 16/11/2022

Revize / Revised: 15/06/2023

Kabul / Accepted: 12/07/2023

ÖZ

Orkide yumruları (tuber) tarımsal üretimde gün geçtikçe değerlendirilmekte olup, ayrıca tıbbi ilaç önemine sahiptir. Ekonomik değerde olan bu yumrularla ilgili hormon içerikleri üzerine bir araştırmaya rastlanılmadığı için bu çalışmada *Ophrys mammosa* subsp. *mammosa*'da yumru gelişiminde bazı hormonların (Jasmonik asit = JA, Salisilik asit= SA, Absisik asit= ABA) aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır. Yumrular, farklı gelişim aşamalarında (stolon çıkışı, stolon uzaması, stolon ucunun yumruya dönüşümü ve yumru olgunlaşması) bitkilerden alınarak LC-MS/MS yöntemi ile hormon aktiviteleri incelenmiş ve 3 tekrarlı deneylerden istatistik analizler yapılmıştır. İncelenen hormonlardan SA'nın stolonun çıkışı, uzaması ve yumru olgunlaşması aşamalarında oldukça arttığı, ABA'nın ise stolon uzaması aşamasında anlamlı düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Yumru genişlemesinde özellikle şeker hareketi ile ABA'nın daha aktif olduğu dikkat çekmiştir.

Anahtar Kelimeler- Orkide, Yumru, Jasmonik asit, Salisilik asit, Absisik asit

ABSTRACT

Orchid tubers are getting value day by day in agricultural production and also have medicinal drug importance. Since there is no hormonal research on these tubers, which are of economic value, in this study, *Ophrys mammosa* subsp. *mammosa*, it was aimed to investigate the activities of some hormones (Jasmonic acid = JA, Salicylic acid = SA, Abscisic acid = ABA) in tuber development. Tubers were taken from plants at different developmental stages (stolon emergence, stolon elongation, transformation of stolon tip to tuber and tuber maturation) and their hormone activities were examined using the LC-MS/MS method and statistical analyzes were made from three repetitive experiments. It was determined that SA, which is one of the examined hormones, increased considerably in the stages of stolon emergence, elongation, and tuber maturation, while ABA increased significantly in the stage of stolon elongation. It has been noted that ABA is more active in tuber expansion, especially with sugar movement.

Keywords- Orchid, Tuber, Jasmonic acid, Salicylic acid, Abscisic acid

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mehmetaybeke@trakya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9512-5313>)
Biyoloji Bölümü, Fen Fakültesi, Trakya Üniversitesi, Edirne, Türkiye

I. GİRİŞ

Orchidaceae familyası, karasal veya ağaçlar üzerinde epifitler olmak üzere ototrof, saprofitik veya parazitik olmak çok değişik yelpazede bitki formlarını içermektedir [1]. Bitkilerin en büyük ailesi olarak kabul edilen Orchidaceae, 25.000–35.000 türden oluşur [2]. Türkiye’de Orchidaceae familyası 24 cins ve toplamda 229 taksonla temsil edilmektedir [3]. Ve bu sayı her geçen gün yeni orkidelerin keşfi ile gittikçe artmaktadır. Bu dikkate değer güzellikte bitkiler, çiçek varyasyonları ve değişik tozlaşma yöntemleri ile birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur [4].

Ülkemizde de yayılış gösteren karasal orkidelerde yumru anatomisi ile yapılan çalışmalar oldukça azdır [5-7]. Orchidoideae subfamilyası Orchideae tribusuna ait karasal orkide yumru anatomisinde dıştan genellikle 1–5-tabakalı velamen, altında genelde tek sıralı ekzodermis, tilosom ve pasaj hücreleri ve temel dokuda rafid idoblastları, meristele iletim demeti etrafında yoğunlaşmış müsilaaj hücreleri ve nişasta içeren hücreler tespit edilmiştir [6-7]. Bu çalışmada ayrıca 27 Orkide taksonunda (*Ophrys*, *Orchis*, *Dactylorhiza* spp) meristelar ark düzeni tespit edilmiş ve anatomik verilerden kladistik analiz yapılmış, ayrıca nişasta tanelerinin ve müsilaaj hücrelerinin şekillerinin ve meristele tiplerinin taksonlar arasında birincil tanımlayıcı karakter olduğu belirtilmiştir [6]. Bir başka çalışmada *Spiranthes*, *Platanthera*, *Serapias*, *Himantoglossum* ve *Anacamptis* taksonlarının yumru anatomisi ayrıntılı olarak incelenmiş ve sonuçta velamen tabaka düzeni, temel dokuda müsilaaj hücre çeper şekilleri ve vasküler demet ark düzenlerinin taksonlar arasında ayırt edici olduğu belirtilmiştir [7].

Orkide yumruları, stolon ucunun şişkinleşmesi ile gelişmekte ve bu yumruların “salep” elde edilmektedir. Salep, Türkiye, Orta Doğu ülkeleri ve Güneydoğu Avrupa’da tüketilmektedir. Salebin en önemli bileşeni glukomannan olup, bileşiminin %16-55’ini oluşturmaktadır [8].

Yukarıda geniş yelpazede verilen anatomik çalışmalara rağmen yumru hormonlarının hiç araştırılmadığı literatür analizlerinde ortaya çıkmıştır. Çünkü orkide yumrusu, ekonomik ve tıbbi drog olarak oldukça önemlidir [9]. Yumru hormon aktivitelerinin detaylı tespiti, yumru fizyolojisinin daha iyi anlaşılmasına ve tarla koşullarında dikimi yapılan bu bitkiden daha fazla verim elde edilmesine ve doğadan neslin tükenmesinin önüne geçilmiş olunacaktır. Dolayısıyla çalışmanın amacı; orkide yumrularında bazı hormonların aktivitesinin araştırılmasıdır.

II. MATERYAL VE METOD

Çalışmada *Ophrys mammosa* Desf. subsp. *mammosa* (Orchidaceae)’nin Edirne’de Üniversite kampüsünde yapılan arazi çalışmalarında toplanan örnekleri, bir sonraki yıl saksıya dikilerek stolon ve yumru gelişmeleri takip edilmiştir. Toplanan örneklerin bir kısmı, EDTU 8206 numara ile herbaryuma (Trakya Üniversitesi Herbaryumu) dâhil edilmiştir.

Çalışmada yumru gelişiminin 4 farklı aşaması dikkate alınmıştır [10]. Bu aşamalar sırasıyla; a. stolon çıkışı, b. stolon uzaması, c. stolon ucunun şişkinleşmesi, d. yumruya dönüşüm (olgun dönem) (Şekil 1). Bu aşamalarda topraktan sökülen bitkilerin kısımları (stolon veya olgun dönem yumru), saksıdan çıkarılarak hemen hormonal analizler için -86 °C’de derin dondurucuda saklanmıştır.

Stolon ve gelişen yumrulara hormonlar Agilent 1200 infinity LC (Likit Kromatografi), Agilent 6460 Triple Quadrupole MS/MS sistem Jet Stream Electrospray iyonizasyon kaynaklı (ESI) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) kütle/kütle spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Yaklaşık 1 gram bitki dokusu, 10 ml isopropil+metanol+su karışımında homojenizatör ile homojenize edilmiş olup daha sonra sonrasında 4°C’de 20 dakika 10.000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Bunu takiben süpernatant alarak sırasıyla 45µ ve 20µ PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen bu örnek viallere alınarak analiz için 1 µl enjeksiyon yapılmıştır. Çalışmada kalibrasyon eğrileri her bir hormon için 1-200 ng/l aralığında çizilmiştir. Çalışmalarda Agilent Poroshell 120 EC-C18 (4,6x50 mm, 2,7 µm particle size) kolon kullanılmış kolon fırın sıcaklığı 25°C’olarak ayarlanmıştır. Mobile Faz A ultrasaf su, 0,2 % ammonium formate (v/v), 0,2 % formic acid (v/v). Mobile Faz B metanol, 0,2 % ammonium formate (v/v), 0,2 % formic acid (v/v) olarak hazırlanmıştır. Akış hızı sabit sıcaklıkta 0,3 ml/dak olarak ayarlanarak ve gradient profili aşağıdaki gibi uygulanmıştır:

0 - 1 dak, 70 % A, 30 % B; 3 - 7 dak; 30 %, 70 %; 9 -10 dak. 50 % A, 50 % B; 11 - 12 dak; 70 % A, 30 % B. Toplam analiz süresi 12 dakika olarak ayarlanmıştır. Çalışmalarda kütle spektrometresi/ kütle spektrometresi (MS/MS) koşulları aşağıdaki gibidir: İyonlaştırıcı gaz sıcaklığı: 350°C, Nebulizer gaz basıncı:45 psi, nozzle voltaj: 500V, Kapılar ilgili voltaj: 3000V, sheat gaz sıcaklığı 400°C, sheat gaz akışı 12 l/ dakika. Enjeksiyon sonunda elde edilen pik alanları Mass Hunter (version B.06.01) yazılım ile açılarak ve pik alanları kullanılarak Absisik asit (ABA), Jasmonik asit (JA) ve Salisilik asit (SA) ait değerler belirlenmiştir [11].

Her bir hormon denemesi 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ortalama ve standart hataları ile tek yönlü ANOVA testine tabi tutulmuş olup ortalamaların girdiği gruplar Duncan Testi ($p \leq 0.05$) ile belirlenmiştir. Bu analizlerin tamamında SPSS, XLSTAT istatistik paket programları kullanılmıştır.

III. SONUÇ VE TARTIŞMA

Her 4 aşamada da Jasmonik asit (JA) hormonuna rastlanmamıştır; Salisilik asit (SA) ve Absisik asit (ABA) hormon değerleri aşağıda ayrı ayrı verilmiştir:

SA; 1. aşamada kısmen aktif olmuş, 2. ve 3. aşamalarda gittikçe artan değerlerde aktivitesi de yükselmiştir. Aktivitenin en düşük olduğu dönem 4. aşama (10,56 ng/ml), aktivitenin en yüksek olduğu evre ise 3 aşama olduğu (72,68 ng/ml) görülmüştür (Şekil 2a). SA değerleri, tüm aşamalarda istatistik olarak anlamlıdır.

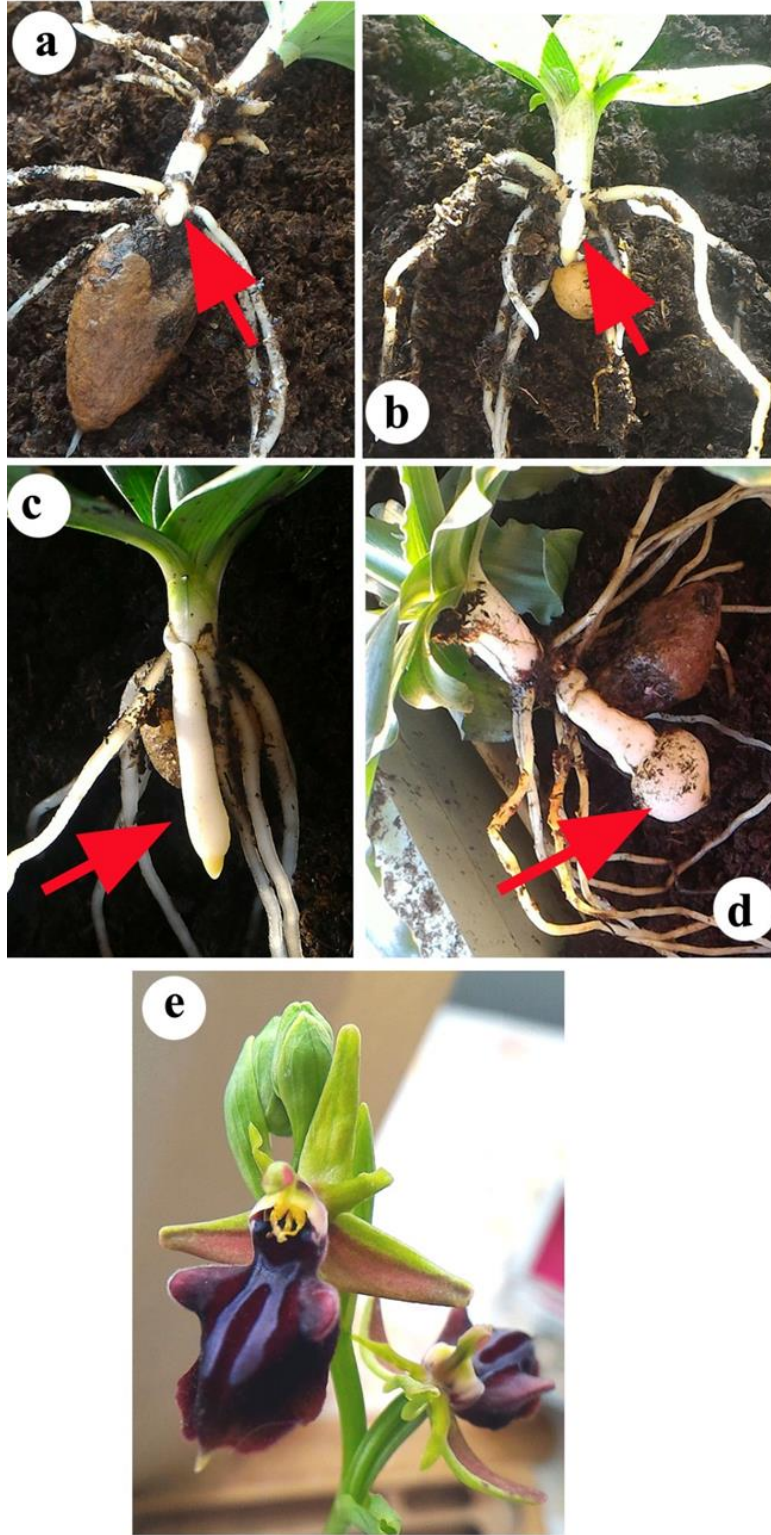
ABA; aktivitesi 36,94 ile 47,2 ng/ml arasında çıkmıştır. En düşük aktivitenin 1. aşama, en yüksek aktivitenin ise 2. aşamada olduğu tespit edilmiştir. İstatistik analizlere göre sadece 2. aşama değeri, diğerlerinden anlamlı düzeyde farklıdır (Şekil 2b).

Hormon analiz sonuçları birbiri ile karşılaştırıldığında; 1. aşamada ABA'nın, SA'ya göre daha aktif olduğu dikkat çekmiştir. 2.aşamada (stolon uzaması), her iki hormon değeri artsa da SA'daki artış daha fazla olmuştur. Sonuç olarak SA başta olmak üzere her iki hormonun da stolon uzamasında aktif olduğu tespit edilmiştir. Farklı bir çalışmada Absisik asitin (ABA) de stolon büyümesini kontrol ettiği ve ABA artışı ile uzamanın durduğu belirtilmiştir [12]. Bu çalışmada GA uzamayı teşvik ederken çalışmamızda ise bu görev SA tarafından gerçekleştirilmiştir. Benzer bir araştırmada SA, adventif kök oluşumunu artırmıştır [13]. *Arabidopsis* ve elmalarda yapılan çalışmalarda SA, *Arabidopsis*'de adventif kök sayısını artırırken elmada ise azaltmıştır [14]. SA, büyümenin biyo-düzenleyicisi olarak kabul edilir ve bitkilerde, köklerde ve meyvelerde yaprak biokütlesini arttırdığı gösterilmiştir [15–16]. Ayrıca SA'nın, salkım gelişimini de düzenlediği belirtilmiştir [17]. Kısacası bitki taksonuna göre organ gelişiminde farklı hormonların aktif olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim Miura ve Tada [18], SA'nın bitki üzerindeki nihai etkisinin, konsantrasyonuna, bitki tipine, bitki büyüme aşamasına ve çevre koşullarına bağlı olduğunu vurgulamıştır.

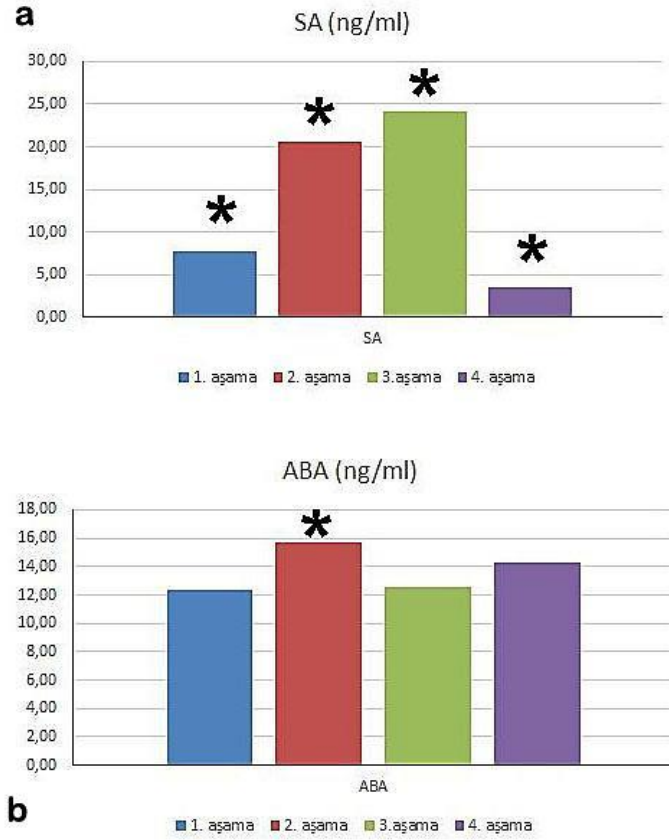
3. aşamada (Stolon ucunun şişmesi) SA en yüksek değerde ABA ise oldukça düşüktür. SA anlamlı olarak bu gelişimi indüklemiştir. 4. aşamada (olgun yumru gelişimi) SA anlamlı bir şekilde en düşük değerde iken ABA daha yüksektir. Yumru oluşumunu ABA indüklemiştir (Şekil 2). Bu noktada; SA ile ABA arasında bir antagonizm dikkat çekmektedir. Benzer bulgular farklı bir çalışmada da tespit edilmiştir [19]. Patateste yapılan çalışmada; ABA, genellikle tüberizasyonu indüklemiştir [20]. Genellikle yumrunun oluşumunda fitohormonlardan sitokininler, absisik asit, jasmonik asitin yumru oluşumunu uyardığı gösterilmiş [21], SA ile ilgili olarak bu konuda herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Dolayısıyla orkide yumru gelişimi ve SA bağlamında bu çalışmanın verileri özgün niteliktedir.

Stolon çıkışı gibi farklı gelişmelerde (lateral kök primordia, kök kılı ve ksilem oluşumu) reaktif oksijen türlerinin (ROS) olumlu bir rol oynadığı bilinmektedir [22]. ROS, bitki gelişimi için önemlidir [23] ve SA, ROS birikimini teşvik ederek pirinçte kök meristem aktivitesini korumuştur [24]. SA, bitki hücrelerinin oksit/redüksiyon dengesini etkilemektedir [25-27]. SA, H₂O₂ kaynaklı adventif kök gelişimini uyarmıştır [28]. Bu sonuçlardan stolon çıkışı, uzama ve yumruya dönüşüm aşamalarında (1-3. aşamalar) muhtemelen ROS olabileceği düşünülmekte ve bu nedenle ilerideki çalışmalarımızda antioksidan gen ve enzim aktivitelerinin incelenmesi bir hedef olarak görülmektedir.

Karbonhidratların (ör. sakaroz, nişasta) ve fitohormonların, depolama köklerinin oluşumunda çok önemli rol oynadıkları bilinmektedir [29]. SA'nın şeker birikimi üzerinde olumlu etkileri vardır [26, 30]. Olumsuz koşullarda SA etkisinde şeker birikimi genelde erken olurken, ABA'ya duyarlı olarak karbonhidrat birikimi ve sakarozun floem yüklemesi geç zamanlarda şiddetlenir [31]. SA ve ABA'nın karbonhidrat hareketliliğine dair önceki çalışmaların sonuçları kısmen bizim sonuçlarımızla da benzerlik göstermektedir. Zira sonuçlarımıza göre SA 3. aşamada ve en yüksek 4. aşamada en düşük seviyede belirlenirken; ABA'nın SA'dan daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. (a). Stolon çıkışı, (b). Stolon uzaması, (c). Stolon ucunun şişkinleşmesi, (d). Yumruya dönüşüm (olgun dönem), (e). Bitkinin çiçekli hali. Tüm aşamalar kırmızı oklarla işaretlenmiştir.



Şekil 2. (a) SA ve (b) ABA hormon değerleri 4 farklı aşamadaki değerleri ve istatistik analiz sonuçları (* değerleri, istatistik olarak anlamlı değerleri ifade eder). (SA değerleri, $0,05 < P < 0,05$ de anlamlıdır [F= 4,07 < 167; D= 2. aşama= 2,5; 3. aşama= 2,61; 4. aşama= 2,66]. ABA değerleri, $0,05 < P < 0,05$ de anlamlıdır [F= 3,19 < 4,07; D= 2. aşama= 2,78; 3. aşama= 2,9; 4. aşama= 2,96].

Bu noktada yumru oluşumunun ileri dönemlerinde (4. aşamada) SA yerine ABA artışının şeker hareketliliğinde önemli olduğu düşünülmektedir. Yine *Gladiolus hybridus*'da stolondan korm ve kormelerin hızlı genişlemesi sırasında, nişasta ve şeker seviyelerinin hızlıca arttığı, buna paralel olarak ABA seviyelerinin keskin bir şekilde arttığı, GA₃ seviyesinin ise azaldığı belirtilmiştir [32]. Bizim çalışmamızda bu artış 3. aşamadan 4. aşamaya geçişte hızlıca nişasta yoğunluğu olarak dikkat çekmiştir [7]. Aynı şekilde musilaj hücreleri de bu aşamalarda bilhassa 4. aşamada oldukça artmış [7] ve SA değeri oldukça düşerken ABA değeri değişmemiştir.

Çalışmamızda JA hormonunun hiçbir aşamada aktif olmadığı anlaşılmıştır. Oysa JA, yumru gelişimini indüklemektedir [10,33]. Bu sonucun esasen bitki familyasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışma ile orkidelerde nişasta ve müsilaj birikiminin, ABA-SA antagonizması dâhilinde bilhassa stolondan yumruya geçiş ve sonrasında yumru oluşumu aşamalarında gerçekleştiği kesinleşmiştir. Çalışma sonuçları ABA-SA ikilisinin çalışma prensibi açısından önemli yer tutacağı gibi orkide yumru gelişimi açısından da orijinal bilgilere işaret etmektedir. İleride yapılacak çalışmalarda stolon çıkışından itibaren her aşamada antioksidan gen aktiviteleri, brassinosteroidler'in bu süreçte etkili olup olmadığı, nişasta ve şeker hareketliliği ile ilgili genlerin aktiviteleri detaylı olarak incelenecek ve yumru gelişimi biyolojisi her yönüyle aydınlatılmış olacaktır. Bu tarz çalışmalarla orkide yumrularından tarla koşullarında daha yüksek verimle salep elde edilmesi mümkün olacak, yumruların doğadan sökülmesine gerek kalmayacak, tarımsal ekonomide daha yüksek kazançlar sağlanacaktır.

IV. SONUÇLAR

Çalışmada orkide yumru gelişiminin 4 farklı aşamasında (stolon çıkışı, stolon uzaması, stolondan yumruya dönüşüm ve yumru olgunlaşması) Salisilik asit= SA, Absisik asit= ABA ve JA (= Jasmonik asit) aktiviteleri araştırılmıştır. İncelenen hormonlardan SA'nın stolonun çıkışı, uzaması ve yumru olgunlaşması aşamalarında oldukça arttığı, ABA'nın ise stolon uzaması aşamasında anlamlı düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Yumru genişlemesinde özellikle şeker hareketi ile ABA'nın daha aktif olduğu dikkat çekmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “TÜBAP 2020-94” kodlu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Leake, J. R. (2005). Plants parasitic on fungi: unearthing the fungi in myco-heterotrophs and debunking the ‘saprophytic’ plant myth. *Mycologist*, 19, 113-122.
- [2] Attri, L. K., Bhanwra R. K. & Nayyar, H. (2020). Pollination induced embryology studies in *Aerides multiflora* (ROXB.). *International Journal of Botanical Studies*, 5(4), 211–215.
- [3] Güler, N. & Deniz, İ. G. (2012). *Orchidaceae. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler), 1.baskı*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Basımı, İstanbul, 630-652.
- [4] Cozzolino, S. & Widmer, A. (2005). Orchid diversity: an evolutionary consequence of deception? *Trends in Ecology & Evolution*, 20, 487-494.
- [5] Stern, W. L. (1997). Vegetative anatomy of subtribe Orchidinae (Orchidaceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, 124, 121–136.
- [6] Aybeke, M., Sezik, E. & Olgun, G. (2010). Vegetative anatomy of some *Ophrys*, *Orchis* and *Dactylorhiza* (Orchidaceae) taxa in Trakya region of Turkey. *Flora*, 205, 73–89.
- [7] Aybeke, M. (2012). Comparative anatomy of selected rhizomatous and tuberous taxa of subfamilies Orchidoideae and Epidendroideae (Orchidaceae) as an aid to identification. *Plant Systematic & Evolution*, 298, 1643–1658.
- [8] Sezik, E. (1984). *Orkidelerimiz, Türkiye'nin Orkideleri*. Sandoz Kültür Yayınları, No: 6. İstanbul.
- [9] T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü. (2014). *Salep Eylem Planı, 2014-2018*. <https://web.ogm.gov.tr/ekutuphane/Yayinlar/Salep%20Eylem%20Plan%C4%B1.pdf>. (12.11.2014)
- [10] Aksenova, N. P., Konstantinova, T. N., Golyanovskaya, S. A., Sergeeva, L. I. & Romanov, G. A. (2012). Hormonal regulation of tuber formation in potato plants. *Russian Journal of Plant Physiology*, 59, 4, 451–466.
- [11] Doganlar, Z. B. (2012). Physiological and genetic responses to pesticide mixture treatment of *Veronica beccabunga*. *Water Air & Soil Pollution*, 223, 6201–6212.
- [12] Mokronosov, A.T. (1990). *Tuberization and Source-Sink Relations in Potato, Regulyatsiya rosta i razvitiya kartofelya (Regulation of Potato Growth and Development)*. Chailakhyan, M.Kh. and Mokronosov, A.T., eds. Regulation of Potato Growth and Development, Nauka, Moscow, 6-12.
- [13] Chun- Juan, D., Xin- Yan, L., Lu- Lu, X., Ling- Ling, W. & Qing- Mao, S. (2020). Salicylic acid regulates adventitious root formation via competitive inhibition of the auxin conjugation enzyme CsGH3.5 in cucumber hypocotyls. *Planta*, 252, 75.
- [14] Klerk, G. J. De, Guan, H. Y., Huisman, P. & Marinova, S. (2011). Effects of phenolic compounds on adventitious root formation and oxidative decarboxylation of applied indoleacetic acid in *Malus 'Jork 9'*. *Plant Growth & Regulation*, 63, 175–185.
- [15] Wen Xu, Y., Shuai Shuai, Lv., Zhao, D., Wen Chen, J., Ting Yang, W. & Wu, W. (2012). Effects of salicylic acid on monoterpene production and antioxidant systems in *Houttuynia cordata*. *African Journal of Biotechnology*, 11, 1364–1372.
- [16] Mutlu-Durak H. & Kutman, Y. (2021). Seed treatment with biostimulants extracted from weeping willow (*Salix babylonica*) enhances early maize growth. *Plants*, 10, 1449.
- [17] Zhou, D., Shen, W., Cui, Y., Liu, Y., Zheng, X., Li, Y., Wu, M., Fang, S., Liu, C., Tang, M., Yi, Y., Zhao M. & Chen, L. (2021). Apical spikelet abortion (asa) controls apical panicle development in rice by regulating salicylic acid biosynthesis. *Frontiers in Plant Science*, 12, 636877.
- [18] Miura, K. & Tada, Y. (2014). Regulation of water, salinity, and cold stress responses by salicylic acid. *Frontiers in Plant Science*, 5, 4.
- [19] Dixit, R., Agrawal, L., Srivastava S. & Chauhan, P. S. (2021). *Paenibacillus lentimorbus* enhanced abiotic stress tolerance through lateral root formation and phytohormone regulation. *Journal of Plant Growth Regulation*. <https://doi.org/10.1007/s00344-021-10439-7>.
- [20] Macháková, I., Konstantinova, T. N., Sergeeva, L. I., Lozhnikova, V. N., Golyanovskaya, S. A., Dudko, N. D., Eder, J. & Aksenova, N. P. (1998). Photoperiodic control of growth, development and phytohormone balance in *Solanum tuberosum*. *Physiologia Plantarum*, 102, 272–278.
- [21] Aksenova, N. P., Sergeeva, L. I., Kolachevskaya O. O. & Romanov, G. A. (2014). *Hormonal regulation of tuber formation in potato*. Ramawat, K. G. and Merillon, J. M. ed. 2013. *Bulbous plants, Biotechnology*. CRC Press, New York, 3-36.
- [22] Orman-Ligeza, B., Parizot, B., Rycke, R. De, Fernandez, A., Himschoot, E., Breusegem F. Van, Bennett, M. J., Périlleux, C., Beeckman, T. & Draye, X. (2016). RBOH-mediated ROS production facilitates lateral root emergence in *Arabidopsis*. *Development*, 143, 3328–3339.

- [23] Waszczak, C., Carmody M. & Kangasjarvi, J. (2018). Reactive oxygen species in plant signaling. *Annual Review of Plant Biology*, 69, 209–236.
- [24] Xu, L., Zhao, H. Y., Ruan, W. Y., Deng, M. J., Wang, F., Peng J. R., Luo, J., Chen, Z. & Yi, K. (2017). Abnormal inflorescence meristem1 functions in salicylic acid biosynthesis to maintain proper reactive oxygen species levels for root meristem activity in rice. *Plant Cell*, 29, 560–574.
- [25] Mady, M. (2009). Effect of foliar application with salicylic acid and vitamin E on growth and productivity of tomato (*Lycopersicon esculentum*, Mill.) Plant. *Journal of Plant Production*, 34, 6715–6726.
- [26] La, V. H., Lee, B. R., Islam, M. T., Park, S. H., Jung, H. I., Bae D. W. & Kim, T. H. (2019). Characterization of salicylic acid-mediated modulation of the drought stress responses: Reactive oxygen species, proline, and redox state in *Brassica napus*. *Environmental and Experimental Botany*, 157, 1–10.
- [27] Gao, W., Liu, Y., Huang, J., Chen, Y., Chen, C., Lu, L., Zhao, H., Men, S. & Zhang, X. (2021). MES7 modulates seed germination via regulating salicylic acid content in *Arabidopsis*. *Plants*, 10, 903.
- [28] Wenting, G., Niu, L., Wang, C., Wei, L., Pan Y. & Liao, W. (2021). Hydrogen peroxide is involved in salicylic acid- induced adventitious rooting in cucumber under cadmium stress. *Journal of Plant Biology*. <https://doi.org/10.1007/s12374-021-09332-3>
- [29] Ravi, V., Chakrabarti, S. K., Makesh Kumar, T. & Saravanan, R. (2014). *Molecular regulation of storage root formation and development in sweet potato*. Hoboken, N.J. ed. Horticultural Reviews, vol. 42, Wiley, USA, 157–208.
- [30] Jing, F. U., Xu, Y. J., Lu, C., Yuan, L. M., Wang, Z. Q. & Yang, J. C. (2013). Changes in enzyme activities involved in starch synthesis and hormone concentrations in superior and inferior spikelets and their association with grain filling of super rice. *Rice Science*, 2, 120–128.
- [31] Park, S. H., Lee, B. R., La, V. H., Mamun, M. A., Bae D. W. & Kim, T. H. (2021). Drought intensity-responsive salicylic acid and abscisic acid crosstalk with the sugar signaling and metabolic pathway in *Brassica napus*. *Plants*, 10, 610.
- [32] He, X. L., Shi, L. W., Yuan, Z. H., Xu, Z., Zhang, Z. Q. & Ming-Fang, Y. (2008). Effects of lipoxygenase on the corm formation and enlargement in *Gladiolus hybridus*. *Scientia Horticulturae*, 118, 60–69.
- [33] Sarkar, D., Pandey, S. K. & Sharma, S. (2006). Cytokinins antagonize the jasmonates action on the regulation of potato (*Solanum tuberosum*) tuber formation in vitro. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 87, 285–295.



Araştırma Makalesi - Research Article

Priestly-Taylor Coefficient Evaluation for Konya Closed Basin

Konya Kapalı Havzası için Priestly-Taylor Katsayısı Değerlendirmesi

Alara Cicibıyık¹, Nermin Şarlak^{2*}, Deniz Üstün³

Geliş / Received: 25/11/2022

Revize / Revised: 16/05/2023

Kabul / Accepted: 22/08/2023

ABSTRACT

Measurement of evaporation in the field is difficult and expensive; thus, the empirical evaporation estimation methods have been developed. However, these estimation methods have both advantages and disadvantages. The main disadvantage is that their coefficients were determined by the climatic conditions of the study areas. One of these methods is Penman. The Penman method, accepted as a reference, has reached the closest estimations to the measurement of evaporation in the field of the different parts of the world. However, it needs lots of measured climatic data. The Priestley-Taylor method was derived to reduce the measured data needs of the Penman method. Priestly and Taylor represented the variables such as saturated and actual vapor pressures and wind speed with α coefficient of 1.26. The researchers have continued to study on the calibration of the α coefficient for their studies' area since this method has been known to underestimate evaporation value in areas where advection is effective. The present study consists of two stages. First, evaporation was tried to be estimated with these two methods by using the measured climatic data of five meteorological stations in the Konya Closed Basin. Estimated values were evaluated making comparison with the pan measurements. Although slightly higher values were estimated from the pan measurements with each method, the Penman method was found to be relatively more consistent on the basis of statistical indicators. Second, α coefficient was obtained as 1.28 for the study area by using three artificial intelligence-based optimization algorithms. The Penman method was used for comparison in this stage. It was concluded that there was no need for any calibration of the α coefficient and the original one was found to be valid for the study area as well.

Keywords- Penman, Priestly-Taylor, Evaporation

ÖZ

Arazide buharlaşma ölçümü zor ve pahalıdır; bu sebepten ampirik buharlaşma tahmin yöntemleri geliştirilmektedir. Ancak bu tahmin yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları vardır. Başlıca dezavantaj, katsayılarının çalışma alanlarının iklim koşullarına göre elde edilmiş olmasıdır. Ampirik yöntemlerden biri Penman'dır. Referans kabul edilen bu yöntem, dünyanın farklı yerlerinde arazide ölçülen verilere en yakın

¹Contact: alarabolgenn@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-3225-6070>)

Civil Engineering Department, Engineering Faculty, Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

^{2*}Corresponding Author Contact: nsarlak@ktun.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3632-2725>)

Civil Engineering Department, Engineering Faculty, Konya Technical University, Konya, Turkey

³Contact: denizustun@tarsus.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5229-4018>)

Computer Engineering Department, Engineering Faculty, Tarsus University, Tarsus-Mersin, Turkey

tahminlere ulaşmaktadır. Ancak, çok sayıda ölçülen iklimsel veriye ihtiyaç duymaktadır. Penman yönteminin ölçülen veri ihtiyaçlarını azaltmak için Priestley-Taylor yöntemi geliştirilmiştir. Priestly ve Taylor, doymuş ve gerçek buhar basınçları ve rüzgâr hızı gibi değişkenleri değeri 1,26 olan α katsayısı ile temsil etmişlerdir. Bu yöntemin adveksiyonun etkili olduğu yerlerde daha az buharlaşma değeri tahmin ettiği bilindiğinden, araştırmacılar hala α katsayısının kalibrasyonu üzerinde çalışmaktadırlar. Sunulan çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak Konya Kapalı Havzası'ndaki beş meteoroloji istasyonunun ölçülen iklimsel verileri kullanılarak bu iki yöntemle buharlaşma tahmin edilmeye çalışılmıştır. Tahmini değerler buharlaşma tava ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. Her bir yöntemle tava ölçümlerinden biraz yüksek değerler tahmin edilse de Penman yöntemi istatistiksel göstergeler temelinde nispeten daha uyumlu bulunmuştur. İkinci olarak, yapay zekâ tabanlı üç optimizasyon algoritması kullanılarak çalışma alanı için α katsayısı 1,28 olarak elde edildi. Bu aşamada karşılaştırma için Penman yöntemi kullanılmıştır. α katsayısı için herhangi bir kalibrasyona gerek olmadığı ve orijinal halinin çalışma alanı için de geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Penman, Priestly-Taylor, Buharlaşma

I. INTRODUCTION

Evaporation, accurate measurement of which is difficult and time-consuming, is the amount of water lost from open water surfaces. The main reason for the difficulty is the lack of instrumentation to reliably measure evaporation. One of the direct methods to measure evaporation is the eddy-covariance. The eddy-covariance method is based on determination of the rate of upward movement of water vapor near the surface by vertical air movement and absolute humidity. The required data are obtained with the help of the mechanic sensors. This method has strong theoretical background and requires no making assumptions about parameters; thus, the evaporation values were accepted as correct. However, it is expensive and generally used for relatively small areas [1]. Another direct and relatively inexpensive measurement technique is evaporation pan. Evaporation is measured directly using the metal container in all around the world. However, operation of it is difficult, labor-intensive and readings are often complicated on rainy days. Class A evaporation pan, which is the most used type in many countries including Turkey, has an area of 1 m² and a depth of 25 cm. The pan is filled with water to a depth of 20 cm and then amount of evaporation is determined by measuring the decrease in water level. One of the problems in pan measurement is that it gives overestimation in arid regions since the surrounding air of pan tends it to be drier and hotter. However, it is known that it often gives realistic estimations in humid regions because of the insignificant advective heat transfer. A pan coefficient is applied to consider these effects. It is taken as 0.70 in Turkey. Another problem in evaporation pans is that they are often located at meteorological stations which are near dams or natural lakes. Floating pans are also available, but they are not preferred because there are some difficulties in their positioning and operation on the lake surface.

Evaporation is often estimated by measured meteorological data because of the mentioned difficulties in obtaining accurate direct measurement of it under field conditions. These methods, called for indirect methods, can be broadly grouped into several categories: empirical, water budget, energy budget and mass transfer. Input requirements of these methods vary in complexity, ranging from single input (temperature only) to multiple inputs (temperature, wind speed, humidity and solar radiation data). There is no universally accepted objective criteria for selection of the most appropriate indirect methods. The selection of method is depended on the meteorological data that are available. Although the methods derived with multiple inputs are usually considered as accurate, long-term records of wind speed, humidity, and solar radiation data are often limited in many regions. One of these indirect methods based on the combination of energy budget and aerodynamic equations was developed by Penman [2]. Studies conducted in many parts of the world have shown that the Penman equation gives very successful results in the estimation of open surface evaporation. Priestley and Taylor tried to simplify the Penman equation with the coefficient α (1.26) which includes the effect of some of its variables [3]. However, there are some studies reported less evaporation estimation with this equation in cases where advection, the horizontal movement of energy, is effective [4].

Some recent studies on evaporation can be mentioned into three groups. The first group of studies were concerned about suggesting the empirical methods with needing less input variables that makes the best estimation for their study areas [5-14]. The second group compares the performance of artificial intelligence models, such as artificial neural networks and fuzzy logic with that of empirical equations, highlighting the potential of these models [15-20]. Third group studies were interested in calibration of Priestly-Taylor coefficient to improve the accuracy of estimating open water evaporation [21-26].

In this study, the Konya Closed Basin was chosen as the application area. Although the groundwater reserve of the basin is considered to be relatively good, it is known to have limited surface water resources. In

recent years, the increasing water demands due to drinking and irrigation water needs, excessive groundwater consumption for agricultural activities etc. is tried to be met by transferring water from the neighboring basin. Therefore, accurately estimating the evaporation amount has become increasingly important for this basin. In this context, potential evaporation amounts were estimated using the Penman method and the Priestley-Taylor method. These estimated values were then compared to evaporation pan measurements. The coefficient (α) in the Priestley-Taylor method, which represents variables such as saturated and actual vapor pressures and wind speed, was evaluated for the study area by using Particle Swarm, Artificial Bee Colony, and Differential Evolution optimization algorithms. The Penman method was used for comparison in this stage. The results showed that there is no need for calibration of the α coefficient and the original value is valid for the study area as well.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Material

The daily measurement data of air temperature, relative humidity, wind speed, solar radiation and pan open water evaporation (E_{pan}) from 2000 to 2019 were obtained from the five meteorological stations established and operated by Turkish State Meteorological Service. Location of the selected stations in the Konya Closed Basin are illustrated in Fig.1. Metadata and moment values of E_{pan} for utilized stations are given in Table 1.

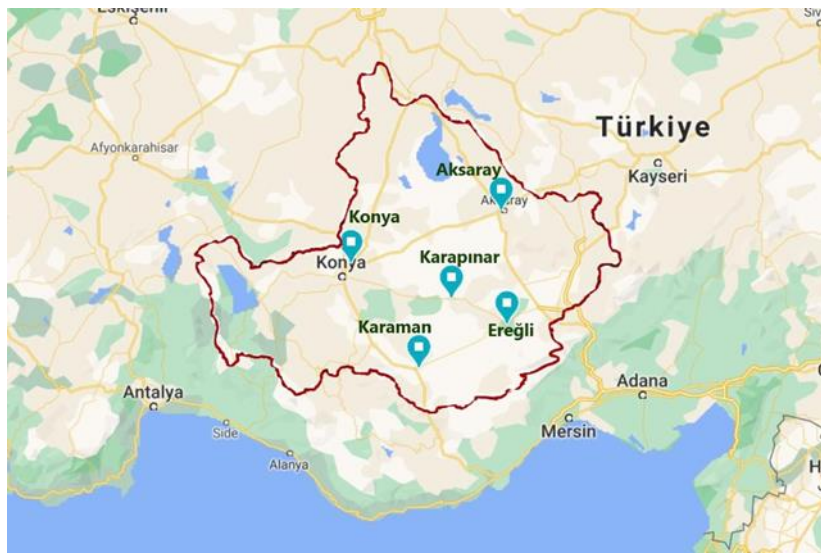


Figure 1. Locations of selected stations in the Konya closed basin.

Table 1. Metadata and First, Second and Third Moment values for E_{pan} for utilized stations.

Station Name	Station No.	Altitude (m)	Latitude	Longitude	Moment values of E_{pan}		Skewness coefficient
					Mean (mm)	Standard Deviation (mm)	
Aksaray	17192	970	33.59	38.22	6.69	2.71	0.04
Ereğli	17248	1046	34.02	37.31	6.05	2.42	-0.28
Karapınar	17902	996	33.31	37.42	6.12	2.42	-0.14
Karaman	17246	1026	33.13	37.11	7.06	2.76	-0.09
Konya	17244	1018	32.34	37.59	5.98	2.69	0.20

1) *Data Imputation*: Missing data was detected in the measurement of E_{pan} and solar radiation at each meteorological station. The daily measurements of E_{pan} were not consistently available for each station from November to April. Moreover, there were also some missing data in the existing data set. The percentages of missing E_{pan} (solar radiation) data are 14(6) %, 8(46) %, 4(3) %, 47(45) % and 1(65) % at Aksaray, Ereğli, Karaman, Karapınar and Konya stations, respectively. Since the empirical evaporation estimation methods were

applied to the stations separately and both utilized empirical methods require solar radiation data, the Radial Based Function (RBF) surrogate interpolation method was used to complete the missing solar radiation data. This method was chosen because it can accurately model the curvature of multidimensional data. The thin-plate-spline (TPS) function was selected as the non-linear function, as it is known to provide the most accurate results for scattered data approximations [27]. Before proceeding to the statistical analysis, the homogeneity of the data was tested using Pettitt, Buishand, Standard Normal Homogeneity, and Von-Neumann tests [28].

B. Methods

1) *Penman*: Energy budget and mass transfer methods were combined as [29]:

$$\lambda E = \frac{\Delta(R_{ns}-G)+\gamma.E_a}{(\Delta+\gamma)\rho_w} \quad (1)$$

$$E_a=6.43(a_w+b_w*u_2)(e_s-e_a) \quad (2)$$

where E: evaporation rate from open water surface in mmday^{-1} ; Δ : gradient of saturation vapor pressure at air temperature in $\text{kPa}^\circ\text{C}^{-1}$; λ : is the latent heat of vaporization (MJkg^{-1}); G: soil heat flux in $\text{MJm}^{-2}\text{day}^{-1}$; γ : psychrometric constant in $\text{kPa}^\circ\text{C}^{-1}$; u_2 : wind velocity at 2 m height in m/s; R_{ns} : net radiation in $\text{MJm}^{-2}\text{day}^{-1}$; e_s : saturation vapor pressure of air in kPa; e_a : actual vapor pressure of air in kPa; E_a : evaporation due to mass transfer of vapor in mmday^{-1} ; a_w and b_w : constants; ρ_w : water density in kg/m^3 .

2) *Priestly-Taylor*: Priestley and Taylor derived an equation with temperature and solar radiation variables. The formula is intended to be used in the areas where the meteorological parameters measurements required in the Penman method are not available. By reducing the vapor pressure difference and convection terms to an empirical coefficient α , they developed the following relation:

$$E = \alpha \frac{\Delta}{\Delta+\gamma} \left(\frac{R_{ns}-G}{\lambda} \right) \quad (3)$$

Priestley and Taylor determined the α coefficient as 1.26 [3]. This method generally gives accurate estimates of potential evaporation under minimum advection condition.

3) *Artificial Intelligence Optimization Algorithms*: The optimization is simply the process of finding the best solutions for the problems under the given constraints. The solutions for optimization problems are achieved through the use of algorithms that rely on mathematical expressions in a way that were provided certain constraints. Optimization problems can be represented as:

$$\text{minimize } f(X) \quad (4)$$

$$\text{constraints } g_k(X) \leq 0 \quad (5)$$

$$x_j^{\min} \leq x_j \leq x_j^{\max} \quad j = 1, \dots, n \quad (6)$$

$f(X)$ is the objective or cost function; $g_k(X)$ is a set of constraints and $X=\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ is a set of real-valued variables. The aim is to find the best solution that meets all the limitations of the problem [30].

3.1) *Particle Swarm Optimization (PSO)*: Particle swarm optimization is an optimization method based on swarm intelligence, developed by Kennedy and Eberhart [31]. The algorithm is established on routing information obtained from the interactions between each bird in the swarm. Each individual is referred to as a particle, and the population of particles is called a swarm. The goal of the PSO is to bring the positions of particles in the swarm closer to the best position. This is achieved by calculating the positions and velocities of particles using equations Eqs. 7-8:

$$v_i^{k+1} = w.v_i^k + c_1.\text{rand}_1^k.(pbest_i^k - x_i^k) + c_2.\text{rand}_2^k.(gbest^k - x_i^k) \quad (7)$$

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^{k+1} \quad (8)$$

where k is iteration number; x_j is j^{th} particle position, and the velocity of the particle x_j can be represented by v_j ; w is the inertia weight. c_1 and c_2 are the scale factors that used to adjust the step length in each iteration. pbest is the best position vector of each particle and gbest is the best position vector of the swarm.

3.2) *Artificial Bee Colony (ABC) Algorithm*: The Artificial Bee Colony (ABC) algorithm is modelled by basing the search food behavior of the honey bees [32]. It tries to find the most appropriate value of the result that gives the minimum or maximum of the problem from the solution space while searching the location of the food resource having the most nectar [33]. The algorithm consists of the three phases: employed, onlooker, and scout bees. There are certain assumptions made in this optimization model, including assigning an equal number of bees to each food resource and having an equal number of employed and onlooker bees. When a food

resource's nectar is exhausted, the bee responsible for it becomes a scout bee. The basic steps of the ABC algorithm are given below:

- ✓ Randomly generating the positions of food resources having nectar within the specified solution space for the given optimization problem;
- ✓ Directing the employed bees to the available food resources;
- ✓ Calculating probability values for each food resources based on information from the attendant employed bees;
- ✓ Onlooker bees choose food resources based on the computed probability values;
- ✓ Checking the limit values for each food resources if the limit is exceeded, a scout bee is generated and the scout bee randomly selects a new food resource;
- ✓ Stopping the algorithm if the termination criteria are met [33].

Food resources positions (solutions) are assigned randomly for the initial scout bees by using Eq. 9:

$$x_{ij} = x_j^{\min} + \text{rand}(0,1) * (x_j^{\max} - x_j^{\min}) \quad i=1,\dots,RN \quad j=1,\dots,M \quad (9)$$

here, x_j^{\min} and x_j^{\max} are lower and upper bound. x_{ij} is the first food resource positions that represented to the possible solutions for the initial bee population. RN is the number of solution and M is the number of parameters to be optimize. New food resources are defined by Eq. 10:

$$v_{ij} = x_{ij} + \emptyset_{ij}(x_{ij} - x_{kj}) \quad (10)$$

here, $k \neq i$ and x_{ij} is old food resource position. x_{kj} is other food resource position in the search space. v_{ij} is a new food resource position and \emptyset_{ij} is a random number between (-1,1). The boundary conditions of new generated food resource positions are controlled via Eq. 11:

$$v_{ij} = \begin{cases} x_j^{\min}, & v_{ij} < x_j^{\min} \\ v_{ij}, & x_j^{\min} \leq v_{ij} \leq x_j^{\max} \\ x_j^{\max}, & v_{ij} > x_j^{\max} \end{cases} \quad (11)$$

The fitness values of each food resource are calculated by substituting the f_i in the Eq. 12. The greedy selection process is applied to select better one between v_i (new food resource position) and x_i (old food resource position).

$$\text{fitness}_i = \begin{cases} 1/(1 + f_i) & f_i \geq 0 \\ 1/|f_i| & f_i < 0 \end{cases} \quad (12)$$

where f_i is the cost function value of the v_i . The cost function changes from one problem to another. The scout bees perform the selection of food area by using the probability values calculated by Eq. 13. SN is the number of attendant bees.

$$P_i = \frac{\text{fitness}_i}{\sum_{i=1}^{SN} \text{fitness}_i} \quad (13)$$

If the value of p_i is greater than the randomly generated value between 0 and 1, a new food resource is generated by Eq.10 and the best one from v_i and x_i is selected. This procedure is repeated until all onlooker bees have spread out to food resources. The best solution is kept in mind.

3.3) Differential Evolution (DE) Algorithm: The differential evolution (DE) algorithm is a biological based optimization method that works on the basis of the population. DE algorithm gives effective results for problems with the solution spaces that has the intervals of continuous or discrete data [34]. The initial population and control parameters are defined to satisfy following conditions: NP is the size of population (chromosome number) $NP \geq 4$ (1, 2, 3, ..., i); D is the dimension of problem (gene number) (1, 2, 3, ..., j); CR is the crossover rate [0.1, 1]; G_k is k^{th} generation (1, 2, 3, ..., G_{kmax}); F is the scale factor [0, 2]; $x_{j,i,G}$ is j^{th} parameter (gene) of the i^{th} chromosome at the G generation; $n_{j,i,G+1}$ is the intermediate chromosome that the mutation and crossover operators were applied to; $u_{j,i,G+1}$ generated for the next generation from the $x_{j,i,G}$ is the chromosome (child-trial); r_1, r_2 and r_3 are the random numbers to be used for generating new chromosome. x_j^l and x_j^u are lower and upper boundary for the variables. Because the next generation will be produced by using the current population, the initial population is created by selecting randomly elements having the uniform distribution from research space that has a well-defined constraint:

$$i \leq NP \text{ and } j \leq D: \quad x_{j,i,G=0} = x_j^{(0)} + \text{rand}_j[0,1].(x_j^u - x_j^l) \quad (14)$$

In the DE algorithm, three chromosomes (r_1, r_2, r_3) different from chromosome to be mutated are selected. The mutation operation is performed for the difference of the first two of the selected chromosomes. This difference is multiplied by scale factor, F and added to the selected third chromosome. Thus, the chromosome to be used in crossover is obtained from mutation ($n_{j,i,G+1}$):

$$n_{j,i,G+1} = x_{j,r3,G} + F \cdot (x_{j,r1,G} - x_{j,r2,G}) \quad (15)$$

In the crossover step, a trial chromosome ($u_{j,i,G+1}$) is produced by using the difference chromosome obtained after the mutation step and $x_{j,i,G}$ chromosome for a crossover rate (CR) providing crossover probability.

$$u_{j,i,G+1} = \begin{cases} n_{j,i,G+1} & \text{if } (\text{randbj} \leq \text{CR}) \text{ or } j = \text{rnbr}(i) \\ x_{j,i,G} & \text{otherwise} \end{cases} \quad j=1,2,\dots,D \quad (16)$$

where $\text{randb}(j)$ is the j th evaluation of a uniform random number generator [0,1]; $\text{rnbr}(i)$ is a randomly chosen index from 1 to D which ensures that $u_{j,i,G+1}$ gets at least one parameter from $n_{j,i,G+1}$. The criteria used in the determination of new chromosome that will be pass to the next generation ($G=G+1$) is the fitness value of target chromosome calculated from cost function ($f(x_{j,i,G})$). The fitness value of $u_{j,i,G+1}$ is compared to fitness value of target chromosome and then the best chromosome is chosen for that generation with respect to fitness values.

$$x_{j,i,G+1} = \begin{cases} u_{j,i,G+1} & \text{if } f(u_{j,i,G+1}) \leq f(x_{j,i,G}) \\ x_{j,i,G} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (17)$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Evaporation Estimation by Penman and Priestley-Taylor Methods

The performance of the Penman and Priestley-Taylor methods was evaluated by comparing their estimations to daily observed pan evaporation values (E_{pan}). The available daily E_{pan} measurements from April to November over a period of ten years were used as independent indicators of potential evaporation. While there are inherent differences between open water areas and evaporation pans, this comparison allows us to demonstrate the accuracy of the estimations. The methods were assessed using the coefficient of determination (R^2), the Mean Square Error (MSE), the ratio between estimated evaporation and observed E_{pan} (r =estimated value/observation value) and the Nash-Sutcliffe efficiency (NSE) as shown in Table 2. The model performance is accepted as optimum for high R^2 , for low MSE. A value of 1.0 for r and NSE indicates a perfect match between estimated and observed data.

Table 2. The performance of methods for each station with R^2 , MSE, r (ratio) and NSE

Methods/ Stations	Penman				Priestley-Taylor			
	R^2	MSE	r	NSE	R^2	MSE	r	NSE
Aksaray	0.4708	5.26	1.17	0.29	0.5244	5.37	1.12	0.27
Ereğli	0.6190	4.31	1.23	0.26	0.5769	4.78	1.24	0.18
Karapınar	0.6394	4.24	1.24	0.27	0.6222	4.01	1.22	0.31
Karaman	0.5245	3.96	1.07	0.48	0.4684	4.44	1.05	0.42
Konya	0.5526	8.18	1.35	-0.13	0.5157	5.37	1.22	0.26

The correlation between estimated and E_{pan} values resulted in a low coefficient of determination. The highest R^2 value obtained from the Karapınar station was 0.6394. These results suggest that the performance of the considered method was very close to each other; albeit, the Penman method was obtained in relatively good agreement with pan evaporation based on MSE and NSE, except for the Karapınar and Konya stations. The E_{pan} measurements were slightly overestimated by the methods, as indicated by the r values. All r values are greater than 1 (one). The closest values to E_{pan} were estimated from the Karaman station. The r (NSE) values for the Penman and Priestley-Taylor methods were 1.07 (0.48) and 1.05 (0.42), respectively. These results are consistent with those of [12], who also used these methods on measured data at the Samsun station. They noted that the Penman method tends to overestimate E_{pan} compared to the Priestley-Taylor method. They concluded that while the Penman method performed better overall, it was not accurate in estimating very high or very low values of E_{pan} .

E_{Pan} values which were greater (lower) than 4 mm were extracted from total data set to find first (second) data group since it was detected that each method tended to underestimate (overestimate) the high (low) E_{Pan} . The methods' performances for each data group were also investigated and given in Table 3.

Table 3. The performance of methods for each group data with R^2 , MSE, r and NSE

Methods/ Stations		Penman				Priestly-Taylor			
		R^2	MSE	r	NSE	R^2	MSE	r	NSE
Aksaray	First data group ($E_{Pan} < 4\text{mm}$)	0.8303	9.80	1.99	-0.786	0.8092	9.70	1.94	-0.768
	Second data group ($E_{Pan} > 4\text{mm}$)	0.7997	4.15	1.09	0.300	0.7639	4.37	1.05	0.275
Ereğli	First data group ($E_{Pan} < 4\text{mm}$)	0.8233	7.40	1.88	-0.512	0.8009	8.01	1.88	-0.636
	Second data group ($E_{Pan} > 4\text{mm}$)	0.8823	3.39	1.16	0.282	0.8682	3.82	1.17	0.194
Karapınar	First data group ($E_{Pan} < 4\text{mm}$)	0.8669	7.26	1.84	-0.366	0.8471	7.07	1.79	-0.330
	Second data group ($E_{Pan} > 4\text{mm}$)	0.8842	3.32	1.00	0.425	0.8805	3.07	0.99	0.468
Karaman	First data group ($E_{Pan} < 4\text{mm}$)	0.8286	6.86	1.75	-0.130	0.8071	7.39	1.75	-0.218
	Second data group ($E_{Pan} > 4\text{mm}$)	0.7808	3.42	1.00	0.441	0.7514	3.88	0.99	0.365
Konya	First data group ($E_{Pan} < 4\text{mm}$)	0.8403	9.40	1.99	-1.057	0.8242	8.09	1.88	-0.771
	Second data group ($E_{Pan} > 4\text{mm}$)	0.8301	7.69	1.00	-0.065	0.8805	4.37	0.89	0.385

The coefficients of determination for each data group were higher than those for the entire data set. Additionally, the methods did a good job of estimating E_{Pan} values higher than 4 mm, as evidenced by the MSE and NSE values. However, the r values indicate that the methods tended to overestimate the first data group of E_{Pan} . The smallest r value for the first data group was 1.75. It was found that the estimated evaporation values from the Penman and Priestly-Taylor methods were generally close to or slightly higher than the E_{Pan} values for the second data group, with the exception of the Konya station. At the Konya station, the Priestly-Taylor method underestimated E_{Pan} , with an r value of 0.89. The comparison between $E_{Pan} < 4\text{mm}$ ($E_{Pan} > 4\text{mm}$) and the estimated evaporation values from the Penman and Priestly-Taylor methods for the Aksaray station can be seen in Fig. 2 (Fig. 3). In general, the estimated evaporation values from each method were higher than the E_{Pan} values for the majority of the data set, as shown in Fig. 2.

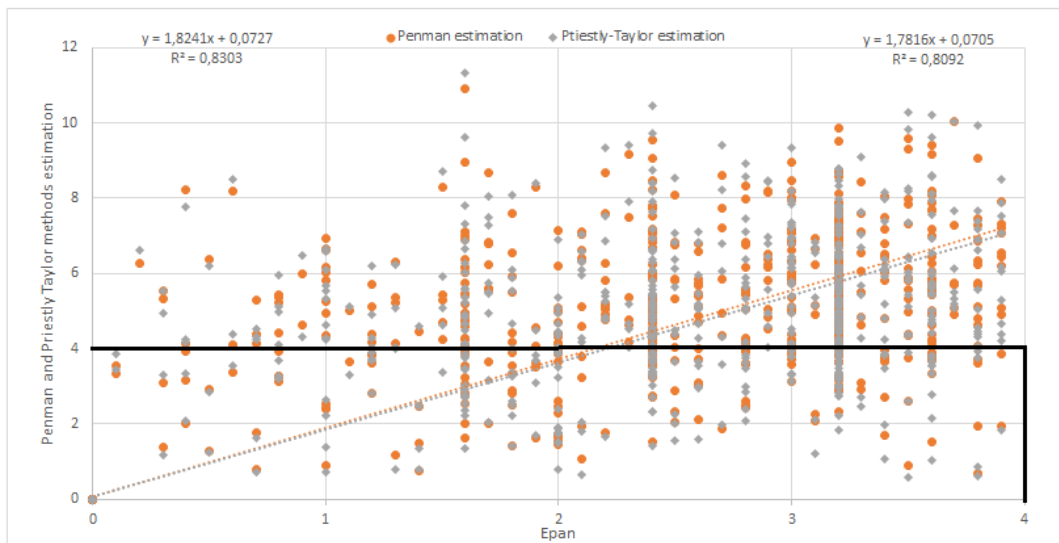


Figure 2. Comparison between E_{Pan} and estimated evaporation by Penman and Priestly-Taylor methods for Aksaray station ($E_{Pan} < 4\text{mm}$) (The equation given in upper-left of the figure belongs to Penman method).

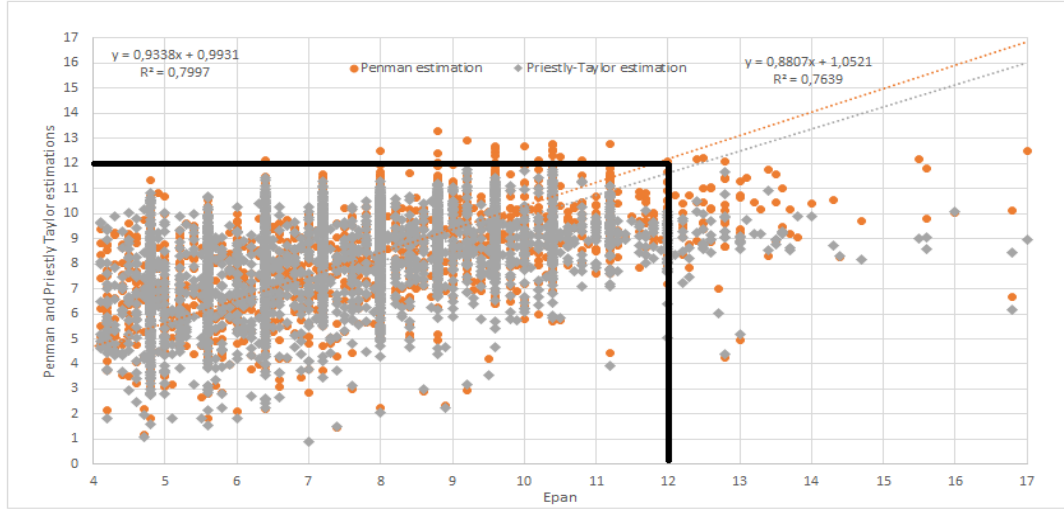


Figure 3. Comparison between E_{Pan} and estimated evaporation by Penman and Priestly-Taylor methods for Aksaray station ($E_{Pan} > 4\text{mm}$) (The equation given in upper-left of the figure belongs to Penman method).

Fig. 3 showed that the methods followed the pattern of the measured E_{Pan} relatively well, though they either over- or under-estimate evaporation rates. As it can be seen in Fig.3, both methods failed to estimate greater than 12 mm of E_{Pan} values.

B. Determination of α Coefficient in Priestly-Taylor Method for Study Area

The performance of Priestly-Taylor method comparing with the Penman method were provided with R^2 , MSE, r and NSE values for each station in Table 4.

Table 4. The performance of Priestly-Taylor method comparing with the Penman method

Stations/Performance Criteria	R^2	MSE	r	NSE
Aksaray	0.9163	0.49	0.962	0.896
Ereğli	0.9498	0.26	1.005	0.946
Karapınar	0.9439	0.26	0.984	0.940
Karaman	0.9550	0.25	0.988	0.951
Konya	0.9022	1.42	0.902	0.809

In fact, the evaporation values estimated by the Priestly-Taylor method were found to be in good agreement with Penman estimates. However, it was observed that the Priestly-Taylor method tended to underestimate the evaporation compared to the Penman method at the selected stations, with the exception of the Ereğli station ($r=1.005$). As a result, it was decided to determine the α coefficient for the study basin. The estimated evaporation values using the Penman method were considered as the “true” values. The data from each station were combined into one dataset in order to determine a single coefficient for the entire basin. The α coefficient was determined using three artificial intelligence optimization algorithms.

The cost function was defined as the calculation of the difference between the Penman estimations and the Priestly-Taylor estimations calibrated with new α coefficients for each algorithm:

$$\text{cost function} = f(x) = \left(\frac{\sum_{i=1}^N |E_{Penman_i} - E_{CalibratedPriestlyTaylor_i}|}{N} \right) \quad (18)$$

In the PSO algorithm, the number of populations and iteration number were taken as 20; the values of the c_1 and c_2 were chosen as 2 [35]. In the ABC algorithm, the both size of bee swarm and iteration number that are used in the process of the optimization are set of 20 [36]. In the DE algorithm, the size of population is set of 50; the number of iterations is equal to 20; the values of upper and lower limits are 0.8 and 0.2; the rate of crossover (CR) is 0.2 [37]. The problem solution was investigated with the written Matlab code for the selected parameters and the procedures of three optimization algorithms described in the methodology section.

All three algorithms found α value as 1.28; although the initial positions and values of the algorithms in the solution of the problem are different from each other. It was obtained that each algorithm converged to the same solution for dataset.

1) *The Evaluation of Determined α Coefficient*: In order to see the effect of the α coefficient determined from three artificial intelligence optimization techniques, the calibrated Priestley-Taylor ($\alpha=1,28$) evaporation estimations were statistically compared with the Penman estimates. The same performance criteria were used and presented in Table 5.

Table 5. The performance of calibrated Priestly-Taylor method comparing with the Penman method

Stations/Performance Criteria	R ²	MSE	r	NSE
Aksaray	0.9163	0.44	0.977	0.908
Ereğli	0.9498	0.30	1.021	0.938
Karapınar	0.9439	0.25	1.000	0.943
Karaman	0.9550	0.26	1.003	0.950
Konya	0.9022	1.23	0.917	0.834

A significant improvement in Priestly-Taylor evaporation estimates could not be detected when comparing Tables 4 and 5. Therefore, it was concluded that the original Priestly-Taylor α coefficient can be utilized to estimate evaporation for the Konya Closed Basin. The seasonal and diurnal variability of α value was examined over a large ephemeral lake in China. At a daily scale, α was found to be 1.25 and 1.28 on average during high-water and low-water periods, respectively. The researchers also concluded that the original α value is generally applicable at daily scales [26].

IV. CONCLUSION

Daily evaporation values were estimated by using the Penman and Priestley-Taylor methods from 2000 to 2019. Although slightly higher values were estimated from the pan measurements with each method, the Penman method was found to be more consistent based on statistical indicators. The Priestley-Taylor method tended to underestimate evaporation comparing to the Penman method except for Ereğli station. This situation revealed that the coefficient obtained empirically in the Priestley-Taylor method may need to be calibrated for the study area. The α coefficient was determined to be 1.28 by PSO, ABC, and DG algorithms. The calibrated Priestley-Taylor estimations were then compared to the Penman estimations. The results showed that the α coefficient should be increased due to an increase in advected sensible heat. However, any remarkable improvement was not detected in the estimations based on the statistical evaluation. Therefore, it was concluded that the original Priestley-Taylor coefficient can be used for evaporation estimation in the Konya Closed Basin, as there are lots of unexplained mechanisms involved in the evaporation process. Further studies utilizing other methods, such as mass transfer, are highly recommended to reach a final conclusion about the α coefficient.

REFERENCES

- [1] Dingman, S.L. (2008). Physical Hydrology. Long Grove, Illinois, Waveland Press, Inc., 646.
- [2] Penman, H.L. (1948). Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings, Royal Society of London Ser. A*, 193, 120–145.
- [3] Priestley, C. H. B. & Taylor, R. J. (1972). On the assessment of surface heat flux and evaporation using large-scale parameters. *Monthly Weather Review*, 100 (2), 81–92.
- [4] Subedi, A. & Chavez, J.L. (2015). Crop evapotranspiration (ET) estimation models: A review and discussion of the applicability and limitations of ET methods. *Journal of Agricultural Science*, 7 (6), 50-68.
- [5] Sene, K.J., Gash, J.H.C. & McNeil, D.D. (1991). Evaporation from a tropical lake: comparison of theory with direct measurements. *Journal of Hydrology*, 127, 193-217.
- [6] Singh, V. P. & Xu, C.Y. (1997). Evaluation and generalization of 13 mass-transfer equations for determining free water evaporation. *Hydrological Process*, 11, 311-323.
- [7] Öztürk, F. & Apaydin, H. (1998). Estimating pan evaporation from limited meteorological observations from Turkey. *Water International*, 23 (3), 184-189.
- [8] Abtew, W. (2001). Evaporation estimation for lake Okeechobee in South Florida. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 127 (3), 140-147.

- [9] Mosner, M.S. & Aulenbach, B.T. (2003). Comparison of methods used to estimate lake evaporation for a water budget of lake Seminole, Southwestern Georgia and Northwestern Florida. *Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference. The University of Georgia, Athens, Georgia, USA.*
- [10] Sezer, Ç.Ö. & Öztekin, T. (2016). A sınıfı buharlaşma kabından olan günlük buharlaşmanın Penman ve Linacre modelleri ile tahmini. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University, 33 (3), 137-147.*
- [11] Irmak, S. & Haman, D. Z. (2003). Evaluation of five methods for estimating class A pan evaporation in a humid climate. *HortTechnology, 13(3), 500-508.*
- [12] Sezer, Ç.Ö., Öztekin, T. & Sezer, E.K. (2018). A-sınıfı buharlaşma kabından olan buharlaşma miktarının Penman ve Priestley-Taylor (PT) modelleri ile tahmini. *Journal of Agriculture Faculty of Ege University, 55 (4), 379-388.*
- [13] Althoff, D., Rodrigues, L. N. & Silva, D. D. (2019). Evaluating evaporation methods for estimating small reservoir water surface evaporation in the Brazilian savannah. *Water, 11(9), 1942.*
- [14] Jansen, F.A. & Teuling, A.J. (2020). Evaporation from a large lowland reservoir-(dis)agreement between evaporation models from hourly to decadal timescales. *Hydrology and Earth System Sciences, 24, 1055-1072.*
- [15] Terzi, Ö. (2004). *Eğirdir gölü'ne ait buharlaşma modellerinin geliştirilmesi ve uygulanması*. Ph.D. thesis, University of Süleyman Demirel, Isparta, Turkey.
- [16] Doğan, E., Isik, S. & Sandalci, M. (2007). Estimation of daily evaporation using Artificial Neural Networks. *Technical Journal of Turkish Chamber of Civil Engineers, 18, 4119-4131.*
- [17] Dalkilic, Y., Okkan, U. & Baykan, N. (2014). Comparison of different Ann approaches in daily pan evaporation prediction. *Journal of water Resource and Protection, 6, 319-326.*
- [18] Alsumaiei, A.A. (2020). Utility of artificial neural networks in modeling pan evaporation in hyper-arid climates. *Water, 12, 1508.*
- [19] Jasmine, M. (2020). *A comparative study on prediction of evaporation in arid area based on artificial intelligence techniques*. Master Thesis, University of Ottawa, Canada.
- [20] Üçler N. & Kutlu, F. (2021). Estimating daily pan evaporation data using adaptive neuro fuzzy inference system: Case study within Van local station-Turkey. *Journal of Polytechnics, 24(1), 195-204.*
- [21] Castellvi, F., Stockle, C.O., Perez, P.J. & Ibanez, M. (2001). Comparison of methods for applying the Priestly-Taylor equation at a regional scale. *Hydrological Processes, 15, 1609-1620.*
- [22] Ali, S., Ghosh, N. C. & Singh, R. (2008). Evaluating best evaporation estimate model for water surface evaporation in semi-arid region, India. *Hydrological Processes, 22, 1093-1106.*
- [23] Arasteh, P. D. & Tajrishy, M. (2008). Calibrating Priestly-Taylor model to estimate open water evaporation under regional advection using volume balance method-case study: Chahnimeh reservoir, Iran. *Journal of Applied Sciences, 8 (22), 4097-4104.*
- [24] Ai, Z. & Yang, Y. (2016). Modification and validation of Priestly-Taylor model for estimating cotton evapotranspiration under plastic mulch condition. *American Meteorological Society, 17, 1281-1293.*
- [25] Seleshi, Y. (2018). Calibration of the Priestly-Taylor evaporation model for Ethiopia. *Journal of EEA, 36 (July), 28-40.*
- [26] Gan, G., Liu, Y., Pan, X., Zhao, X., Li, M. & Wang, S. (2020). Seasonal and diurnal variations in the Priestly-Taylor coefficient for a large Ephemeral Lake. *Water, 12, 849.*
- [27] Cicibiyik, A. Şarлак, N. & Üstün, D. (2020). Karaman ili hava kirliliği durumu. *KMÜ Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1(1), 59-69.*
- [28] Cicibiyik, A. Şarлак, N. & Üstün, D. (2022). Adjustment of the Evaporation Pan Coefficient: Case Study of Konya Closed Basin. In: Gökçekuş, H., Kassem, Y. (eds) *Climate Change, Natural Resources and Sustainable Environmental Management. NRSEM 2021. Environmental Earth Sciences. 110-118, Springer, Cham.*
- [29] Jensen, M.E. & Allen, R.G. (2016). *Evaporation, evapotranspiration and irrigation water requirements. ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No.70, Reston-Virginia, USA.*
- [30] Coşkun, A. (2007). Yapay zeka optimizasyon teknikleri: Literatür değerlendirmesi. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi, 5(2), 142-146.*
- [31] Kennedy, J. & Eberhart, R. (1995). Particle swarm optimization. *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Network. 1942-1948, Perth, WA, Australia.*
- [32] Karaboğa, D. & Basturk, B. (2007). Artificial Bee Colony (ABC) Optimization Algorithm for Solving Constrained Optimization Problems. *IFSA 2007: Foundations of Fuzzy Logic and Soft Computing. 789-798, Cancun.*
- [33] Kaya, B. & Eke, İ. (2020). Yapay arı kolonisi algoritması ile yapılan geliştirmeler ve sonuçları. *Journal of Productivity, Republic of Turkey Ministry of Industry and Technology, 1, 99-115.*
- [34] Storn, R. & Price, K. (1997). Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization, 11, 341-359.*

- [35] Shi, Y., & Eberhart, R.C. (1998). Parameter Selection in Particle Swarm Optimization. Lecture Notes in Computer Science, vol 1447. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [36] Fındıklı, M. A. & Kocamaz, A.F. (2018). Yapay arı koloni algoritmalarının sürü robot hedef bulma problemine uygulanması. *SETSCI Conference Indexing System*, 3, 1034-1039.
- [37] Karaboğa, N. & Koyuncu, C.A. (2005). Diferansiyel gelişim algoritması kullanılarak adaptif lineer toplayıcı tasarımı. *EMO, III. Automation Symposium*. 216-220, Denizli, Turkey.



Araştırma Makalesi - Research Article

Development of Glaze Compositions to Increase the Durability of Decorative Paints Used in Glazed Porcelain

Sırlı Porselenlerde Kullanılan Dekoratif Boyaların Dayanımını Arttırmak için Sır Bileşimlerinin Geliştirilmesi

Aslı Çamoğlu¹, Ali Çelik², Miraç Alaf^{3*}

Geliş / Received: 02/01/2023

Revize / Revised: 20/04/2023

Kabul / Accepted: 13/07/2023

ABSTRACT

Colorful paint works are carried out to highlight the visibility of ornamental and tableware products, such as cups and plates. As these products come into contact with detergents, food products or grime, erosion and abrasion occur in paint and patterns over time. In this study, transparent glaze compositions that can be applied on patterned products have been developed in order to minimize wear and damage to the paint on ornamental and tableware products such as porcelain cups and plates. It is aimed to have a compatibility with the glaze layer and the porcelain body, to have high transparency and brightness. Different glaze compositions have been implemented to porcelain wares containing precious metallic paints. Then the glazed products were conducted to final firing between 870°C-900°C. Colours values of porcelain wares were determined with L-a-b spectrophotometer colours measurement devices and ΔE values was found to be lower than 0.50. Erosion and abrasion resistance were determined by staining test and washing test. According the results, the mass loss values are in the range of 2.7-3.4 mg (24h washing) and 7.9-8.3 mg (168 h washing). The morphology of the samples and the analysis of the phases formed during sintering were determined by X-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM and EDX). Quartz-SiO₂ and Albite-Na (AlSi₃O₈) phases were observed in the structure of the glazes. The results showed that glaze compositions with high transparency and wear resistance can be obtained with only 30% frit content.

Keywords- Transparent Glaze, Porcelain Product, Metallic Decorative Paint, Durability, Frit

ÖZ

Fincan ve tabak gibi süs ve sofraya ürünlerinde görseelliği ön plana çıkarmak için renkli boya çalışmaları yapılmaktadır. Bu ürünler bulaşık deterjanları, organik gıda ürünleri veya kir ile temas ettikçe boya ve desenlerde zamanla erzyon ve aşınma meydana gelmektedir. Bu çalışmada porselen fincan ve tabak gibi süs ve sofraya ürünlerinin üzerinde bulunan dekoratif boyaların zamanla meydana gelen aşınma ve hasarını en aza indirgeyebilmek için desenli porselen eşya üzerine uygulanabilen şeffaf sır bileşimleri geliştirilmiştir. Sır tabakasının porselen bünyeye uyumlu olması, yüksek transparenlikta ve parlaklıkta olması amaçlanmıştır.

¹ Contact: asli_camoglu@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-6967-3372>)

Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey

²Contact: acelik@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6206-1587>)

Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Eskisehir Technical University, Eskisehir Turkey

^{3*}Corresponding author contact: mirac.alaf@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4807-3909>)

Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey

Üzerinde değerli metalik boya bulunduran porselen ürünlere geliştirilen farklı sır kompozisyonları uygulanmıştır. Ardından 870°C-900°C sıcaklıkları arasında sırlanmış ürünler son pişirimleri yapılmıştır. Porselen ürünlerin L-a-b spektrofotometre renk ölçüm cihazı ile renk değerleri ölçülmüştür ve ΔE değeri 0,5 bulunmuştur. Erezyon ve aşınma dayanımı lekelenme testi ve yıkama testi ile belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kütle kayıpları 2,7-3,4 mg (24sa yıkama) ve 7,9-8,3 mg (168sa yıkama) mertebelerinde bulunmuştur. Numunelerin morfolojileri ve sinterleme esnasında oluşan fazların analizleri X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ile belirlenmiştir. Kuvars-SiO₂ ve Albite-Na(AlSi₃O₈) fazları sır yapısında gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar ile sadece %30 frit kullanılarak yüksek transparan özelliği ve yüksek hasar ve aşınma direncine sahip sır bileşimlerinin elde edilebileceği sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler- Şeffaf Sır, Porselen Ürün, Metalik Dekoratif Boya, Dayanım Frit

I. INTRODUCTION

Porcelain body is formed by firing a mixture consisting of 50% clay (generally kaolin (Al₂(SiO₅)(OH₄)), 25% feldspar (melter) and 25% quartz (filling material).) One of the important steps in the porcelain production process is the glazing process. Glazes applied to the porcelain body are oxide mixtures that cover the body as a thin glassy layer by melting. The glazes bring technical, hygienic as well as aesthetic properties to porcelain body. In addition, visual perception is also important for tableware. In order to increase the visual perception, some applications, such as digital printing, decal printing, and painting are made to the products. However, as the operation time and external contact increase, wear and wiping begin are observed in paints [1,2].

The glaze layer applied to porcelain should have in a composition that can develop at low temperatures. Because, subsequent to decoration process the products are fired at low temperatures. In order to obtain a low temperature glaze, frit should be present in recipes. However, frit causes an increase in cost [3]. Frit is obtained by precise weighing and mixing the raw powders according to the specified recipe and then melting and immediate cooling is performed to obtain a solid without any crystallization. It plays an important role in the development of low temperature grade glazes. As the frit ratio in the recipe increases, the firing temperature decreases. While an ordinary glaze composition includes the raw materials such as kaolin, quartz, feldspar, calcite, magnesite and dolomite in a certain amount, the frit is a key component in porcelain glazes, which can develop at relatively low temperatures. Boron and/or lead are the critical components of such low temperature frit. Lead can only be added to the glaze composition via frit. However, the utilization of lead in tableware is restricted by regulations due to its toxicity. Therefore, boron becomes a good alternative to lead for low temperature grade frit compositions. It is utilized in the form of borax or boric acid, which show cleaning and water-soluble properties. During firing stage of a porcelain whiteware, the frit melts at relatively lower temperatures. Since decomposition reactions had already been completed during fritization, a smooth surface without any gas defect can be obtained [4,5].

Since tableware products are used under a regular contact with metal knives, spoons and forks, high wear resistance against to mechanical scratching is required. The term “metal marking” is used to define damages of the tableware glazes by metallic cutlery [6]. These marks can also be accompanied by small cracks and scratches [7,8]. While metal marks are occurred by the deposition of metal particles due to the sliding/friction wear of metallic cutlery, scratches and cracks are the result of high pressure on the glaze by harder substances in metals. The surface roughness, hardness and the presence of crystalline phases are reported as the responsible parameters for metal markings [7-9]. Since these damages create sharp edges on the surface, the metallic particles form the cutlery built-up at these rough locations, which is observed as metal marks. In order to improve metal marking resistance, reduction of crystalline phases in final glaze layer by modifying of firing process and particle size reduction of quartz are essential [10]. Pee et al. tried to improve glaze hardness and to reduce surface roughness by adding low melting point frits (ZnO and B₂O₃) to a traditional celadon glaze [11]. They observed an increase in hardness and decrease in surface roughness as the frit content increased. According to the wear tests, metal marking resistance was improved significantly with increasing frit content, resulting from the reduction of friction coefficient. In another study Güngör and Altun investigated the effect of quartz particle size on metal marking resistance [10]. They found that the reduction in quartz particle size leads to a higher solubility of quartz in glassy matrix and therefore, lower quartz content in final glaze layer.

Apart from thermal and mechanical properties, aesthetic appearance is also important for glaze layers applied to tableware. In production of colored tablewares, a broad range of colors can be obtained by pigments added to the glaze compositions. However, to obtain a golden-view surface, only metallic paints are applied to the external surface of the glazes. Although these paints are very attractive in aesthetic point of view, they are

directly open to the external mechanical and thermal effects, and can easily be removed even after a short period of operation, and, therefore, result a significant reduction in aesthetic properties [12]. The studies are focused on the adhesion behavior of these metallic paints to the ceramic substrate and indicate that the bonding is strongly dependent on the diffusion level of gold through glass as a function of temperature [13, 14]. However, there is no any literature study on the improvement of the durability of gold metallic paints on tableware products to the best of our knowledge.

In this study, a protective glaze layer was applied to the gold-painted product to maximize the damage resistance of the paint on porcelain plates/cups and ornaments. The corresponding glaze layer is designed as compatible with the porcelain body and fully transparent to reflect the aesthetic view of underneath glaze. While this effect can only be achieved by applying a glaze layer composed entirely of low-temperature commercially, it was aimed to obtain the same effect by using mainly ceramic glaze raw materials to minimize the cost. Glazes with different compositions were prepared and utilized to porcelain tablets on which precious golden metallic paint was applied. The microstructural properties, crystallization and related transparent properties, color values, staining and washing tests of porcelain products were comparatively examined.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Industrial-grade kaolin, feldspar, dolomite, quartz and calcite obtained from a ceramic factory were used as raw materials in glaze recipes. Frit was added to these raw materials at different rates, in the range of 10-40%. The amount of frit in glaze compositions were tried to be kept minimum as long as full transparency was obtained. Chemical analyzes of raw materials are presented in Table 1. The grain sizes for Kaolin, K-Feldspar, N-Feldspar and Quartz are in the range of 45-50 µm, 25-30 µm, 35-40 µm and 30-35 µm, respectively. Glaze recipes were prepared at 6 different frit ratios, in the range of 10-40%. The composition of the glazes prepared within the scope of this study is given in Table 2. Feldspar, which is used as frit raw material in the glaze composition, is used to reduce the viscous liquid phase temperature and as a quartz filling material with high wear resistance and hardness [15]. Borax has been used to reduce viscosity and surface tension and provide resistance to scratches, cracks and surface staining before the glaze matures [16]. Frit is used to reduce the melting temperature of total glaze layer to avoid excessive crystallization [17].

Table 1. Chemical analysis of raw materials used in glaze recipe

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Cr ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃	SO ₃	KK
K feldspat 28 m	67.70	17.50	0.09	0.03	0.10		2.720	11.300					0.560
Quartz 45 m	99.050	0.480	0.030	0.060	0.020		0.020	0.050					0.290
Calsite	0.355	0.181	0.065	0.051	55.866	0.370	0.412						42.77
N- feldspar	67.812	20.405	0.046	0.001	1.466	0.051	10.075	0.010					0.110
Dolomite 63 m	0.725	0.429	0.098	0.029	39.363	13.776	0.415	0.035					45.13
Calcined kaolin	50.503	45.970	0.510	0.341	0.119	0.420	0.521	1.251				0.210	0.340
Kaolin	45.300	38.857	0.827	0.097	0.122	0.550	0.523	1.793		0.011	0.090	0.020	12.80
Frit	63.580	10.383	0.224	0.144	13.767	4.844	0.431	2.510	4.875		0.105		1.010

The raw materials specified in Table 2 were loaded into the jet mill (Refsan brand-Turkey) with alumina balls. The total weight of the mixture was set to 500 gr. Water was added to the mills at the rate of 40 % by weight of the mixture and mixed for 3 hours. The tablets with a diameter of 10 cm were first glaze fired at 1200-1300 °C, then pre-painted and, finally fired at 870 C° 100 minutes. The glaze compositions prepared on the fired tablets were applied by spraying 2.47 gr using a compressed air sprayer. The nozzle diameter of the spray gun (Refsan EFG brand-Turkey) was 1.2 mm and the spray distance was 20 cm. Then tablet's firing process was completed at 960 C° for 100 minutes.

Table 2. Compositions of prepared glazes

	10%	15%	20%	25%	30%	40%
Na-feldspat	23.08 gr	23.08 gr	23.08 gr	23.08 gr	23.08 gr	23.08 gr
K-feldspat	21.63 gr	21.63 gr	21.63 gr	21.63 gr	21.63 gr	21.63 gr
Frit	19.97 gr	20.88 gr	21.79 gr	22.70 gr	23.60 gr	25.42 gr
Borax	16.07 gr	16.07 gr	16.07 gr	16.07 gr	16.07 gr	16.07 gr
Quartz	18.09 gr	17.85 gr	16.8 gr	15.75 gr	14.07 gr	12.6 gr

The microstructural examination of the prepared glazed surfaces was performed by scanning electron microscope (SEM-Zeiss SUPRA 40VP-Germany). The surfaces of the samples were coated with Au-Pt alloy in order to obtained surface electrical conduction prior to SEM examination. Phase analyzes of the samples were

made by x-ray diffraction (XRD) method (Rigaku DMAX 2000 brand). By using Cu-K α radiation and X-rays at a wavelength of 1.54 Å, phase analyzes of glazes were performed at a scanning speed of 2°/min in the range of 2 Θ =10-90°. The raw material is characterized by Spectro IQ brand XRF device. The raw materials were mixed with Li₂O₄B₇ at a ratio of 1:10 and the samples were poured in glass form by melting over 1000 °C and placed in the XRF device.

Detergent strength test was performed on glazed porcelain samples. This test is a method used to determine resistance to alkaline liquid exposure at temperatures between 25 and 95 °C. The test was carried out by taking the chemical resistance tests in the literature as an example and considering the daily use of porcelain ware [18]. Detergent resistance tests were carried out by spraying the surfaces of the tablets glazed prepared at different frit ratios with dishwashing liquid and pressurized water at 95 °C. For comparison purposes, the unglazed tablet after decoration was also subjected to the test and is named as original in the table. It was aimed to measure the mass loss on the glazed surface as a result of the detergent exposure of the glaze. The samples were first exposed to detergent for 24 hours and then 168 hours, and then the mass losses were compared. The surface roughness of the samples was measured before and after the detergent tests. Within this test, it is aimed to examine the effect of pressurized water and detergent on the glaze surface. The samples were positioned on a parallel surface during measurement and the surface was scanned with a diamond-tipped drive unit. Measurements were made with Time TR200 Roughness Tester brand surface roughness measuring device. 5 measurements were taken from each sample and their arithmetic averages were taken and Ra values were used.

The effect of the glazes made after decoration on the decor color was tested with a Konica Minolta CM 2600d brand device by making color measurements. The color measurements of the glaze applied to the samples were made considering the L* (Black-White value), a* (Red-Green expansion) and b* (Yellow-Blue expansion) values. According to these data, the ΔE (Total Color Difference) value is the value that measures the color difference between the original surface and the glazed surface after decoration and is calculated according to the following equation [19];

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

III. EXPERIMENTAL RESULTS

XRD measurements were made to determine the phase analyzes according to the varying frit ratio in the developed glaze composition as presented in Figure 1. Quartz-SiO₂ (JCPDS No. 01-070-3755) and Albit-Na(AlSi₃O₈) (JCPDS No. 01-089-6428) phases were observed in the content of the glazes. It is seen that as the frit ratio in the glaze composition increases, the crystallization of the glaze decreases. Since the frit lowers the melting point of the composition, the total amount of liquid phase at firing temperature increased. Therefore, the amount of undissolved crystals reduced. In this way, the structure remains amorphous without recrystallization under rapid cooling conditions and high transparency was obtained [20]. Consequently, a decrease in the peak number and intensity of the crystal phases is observed with the increase of the frit ratio (Fig.1).

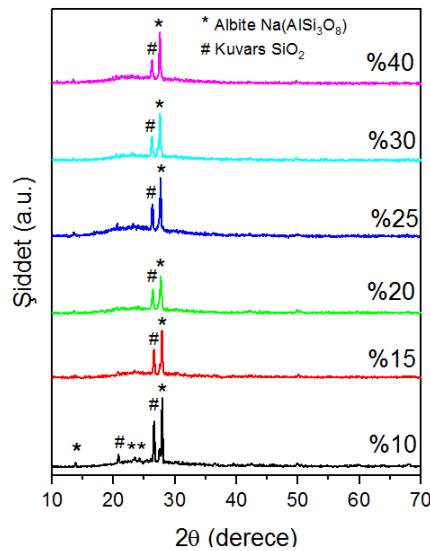


Figure 1. XRD patterns of glazes depending on varying frit ratio

For each frit ratio, the microstructures of the samples were examined by scanning electron microscopy and EDX analyzes were taken from different points. Figure 2 presents the SEM photographs of the surface of the glaze with 10% frit ratio and the EDX analysis taken from the general surface. The crystals formed on the

surface are clearly visible in the amorphous structure, proving the XRD results given in Fig.1. Since the crystalline regions were formed by the heavier elements (higher the atomic number), they were observed as brighter than the surrounding phases.

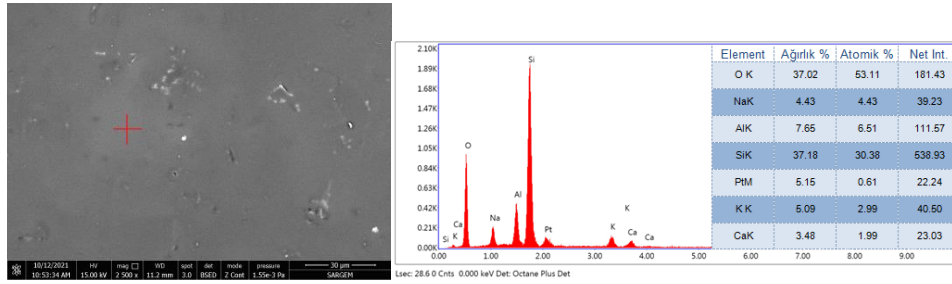


Figure 2. SEM photograph and EDX analysis of the surface prepared with a 10% frit ratio

In Figure 3, SEM photograph of the glazed surface with 15% frit ratio and EDX analyzes taken from different regions are given. The analysis made from crystals showed a slight difference from the matrix phase, which confirms the presence of quartz crystals. On the other hand, it was seen that the higher contrast phases contain high levels of Al and Na elements additionally [21,22]. Therefore, EDX analyzes confirmed that the phases in question are albite crystals. The EDX analysis taken over the matrix phase shows that the structure is an amorphous phase containing Si, Al, O elements as well as elements such as Na, Ca and K in the glaze composition. By combining the XRD (Fig.1) and EDX analysis, it is possible to conclude that the glaze structure was formed by amorphous phase containing Si, Al, O elements as well as elements such as Na, Ca and K in the glaze composition [23].

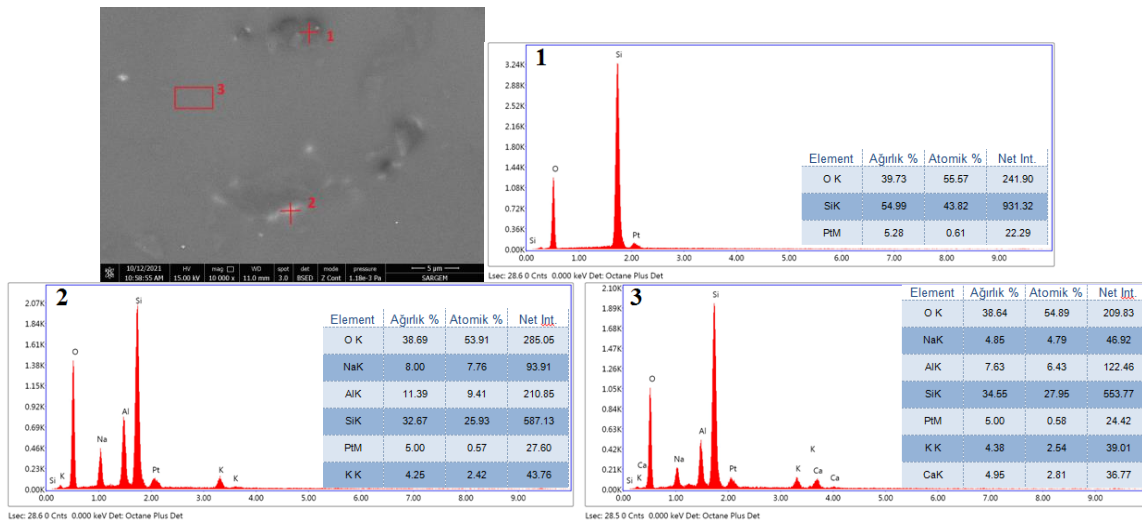


Figure 3. SEM photograph and EDX analysis of the glazed surface with 15% frit ratio

Figure 4 shows the SEM and EDX analyzes of the sample prepared with 20% frit glaze. In the SEM images of the glazed surfaces prepared with 10%, 15% and 20% frit ratios, it was seen that there are SiO_2 phases in different sizes and varying proportions, which are dispersed in the structure at regular intervals [24]. Figure 5 indicates the SEM and EDX analyzes of the sample prepared with a 25% frit glaze. It has been determined that starting from 25% frit ratio, in addition to quartz formation on the surfaces, small amounts of crystals in acicular structure with very high length/width ratios are formed. The absence of peaks belonging to these crystals in the XRD graphs given in Figure 1, confirms that their amounts are quite limited, and shows that they didn't have any considerable effect on the transparency. The acicular structure of these phases and the fact that the glaze reflects the general composition indicates the formation of wollastonite crystals in the structure [25]. Figure 6 shows the SEM and EDX analyzes of the sample prepared with a glaze containing 30% frit. Crystal structures are seen brightly in the amorphous structure that appears light gray. According to the EDX result, dispersed SiO_2 phases are observed in the amorphous structure [26]. Figure 7 presents SEM image and EDX results of the sample prepared with glaze containing 40% frit. Similar to other samples, quartz crystals dispersed in an amorphous structure were detected in this SEM image.

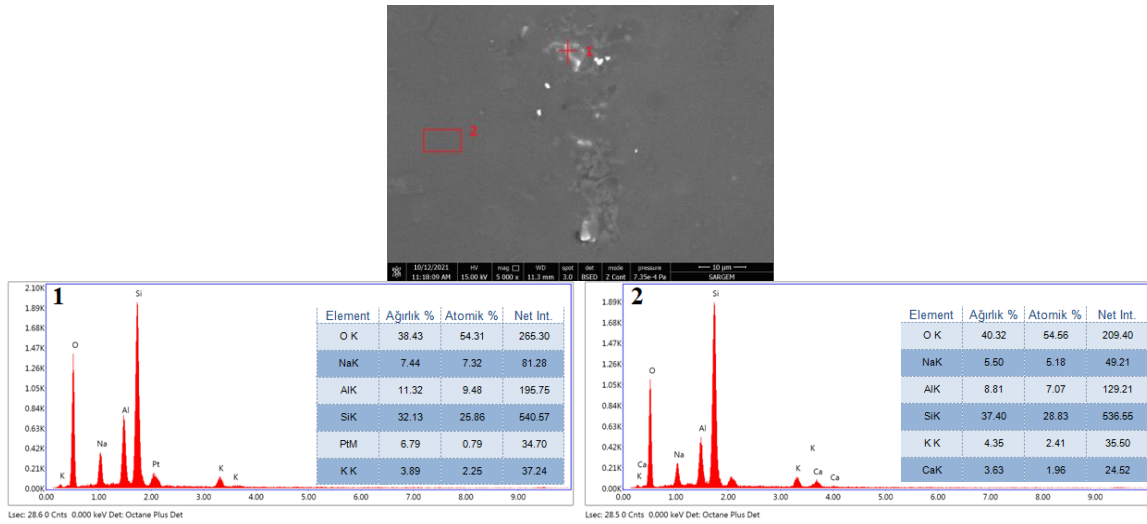


Figure 4. SEM photograph and EDX analysis of the glazed surface with 20% frit ratio

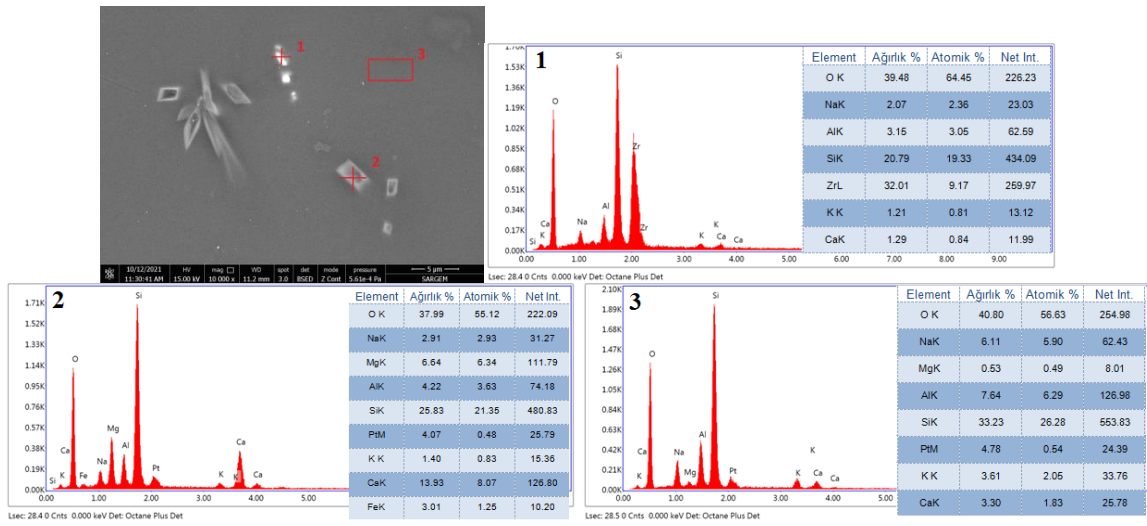


Figure 5. SEM photograph and EDX analysis of the surface prepared with a 25% frit ratio

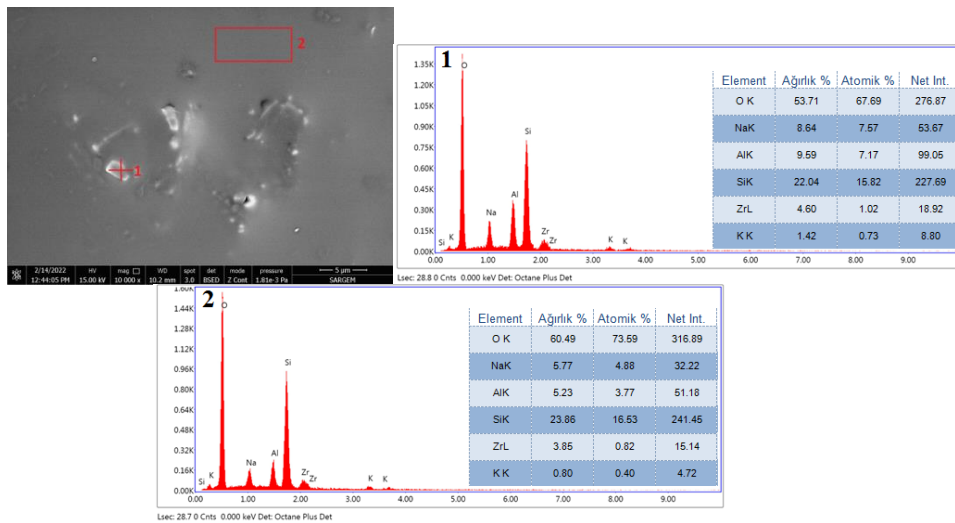


Figure 6. SEM photograph and EDX analysis of the glazed surface with 30% frit ratio

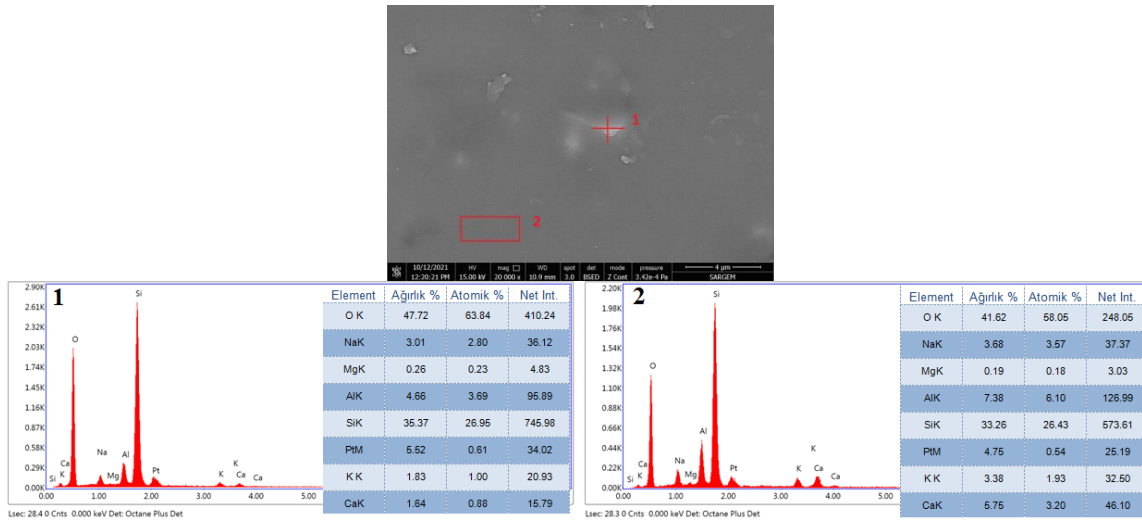


Figure 7. SEM photograph and EDX analysis of the surface prepared with a 40% frit

Table 3 shows weight changes of the samples before and after the detergent tests. Weight change in all samples after washing indicates the amount of wear of the glaze from the surface [27]. There was no a significant difference in the other samples with protective glaze compared to the original sample that was not glazed after decoration. Because even the effect of washing with detergent and pressurized water is not enough to cause damage to a high-strength protective layer like glaze, no significant change has been observed. With the

Table 3. Detergent resistance test mass loss results

Sample	24 Hour			168 Hour		
	First Weigh	Second Weigh	Mass Loss (mg)	First Weigh	Second Weigh	Mass Loss (mg)
%10%	135,7101	135,7072	2,9 mg	135,7072	135,6989	8,3 mg
%15%	135,7658	135,7624	3,4 mg	135,7624	135,7546	7,8 mg
%20%	141,3385	141,3353	3,2 mg	141,3353	141,3271	8,2 mg
%25%	141,4446	141,4419	2,7 mg	141,4419	141,4339	8 mg
%30%	137,9386	137,9358	2,8 mg	137,9358	137,9277	8,1 mg
Original Sample	135,6061	135,6034	2,7 mg	135,6034	135,5955	7,9 mg

increase of the frit ratio, closer values to the original sample were obtained. The mass loss at the rate of 30% frit was measured as very close to the mass loss value in the original sample and the protective glaze layer showed durability in the washing test.

In addition, the surface roughness values of the samples were measured before and after the detergent resistance test. The effect of the detergent used, the water at high temperature and pressure, and the change in surface roughness were investigated. Figure 8 shows the surface roughness values for each sample before and after the detergent test. As in the weight loss results, there was no a significant difference in the roughness values before and after washing in the original sample without glazing after decoration and the other samples with protective glaze. This indicates that there was no wear, deterioration and roughness on the sample surface after washing with detergent [28].

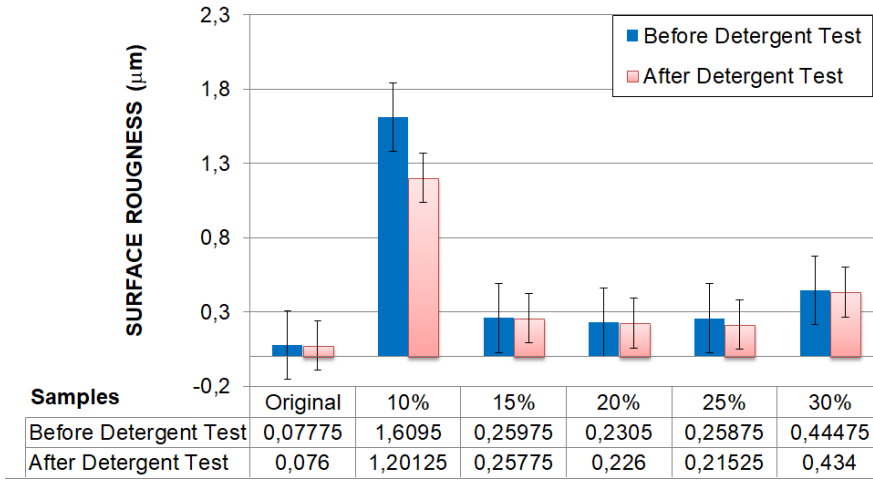


Figure 8. Surface roughness values for each sample before and after the detergent test

The L*a*b values of the surfaces glazed according to different frit ratio and not glazed after decoration, and the ΔE values calculated using the formula are presented in Table 4. The graph showing the change in ΔE calculated according to these values is given in Figure 9. ΔE values were lower than 0.50 in all glazes. The light test results of the glazes represent the change in the level of difference that is acceptable, invisible to the eye [19].

Table 4. L*a*b values of samples

Sample	L	a	b	ΔE
Original	84,4	-3,6	+0,17	0
%10	84,3	-3,5	+0,1	0,157
%15	84,1	-3,6	+0,2	0,301
%20	84,2	-3,3	+0,2	0,361
%25	84,2	-3,5	+0,1	0,314
%30	84,1	-3,5	+0,1	0,323

After the glazed bodies were exposed to foods such as tomato paste, olive oil and vinegar, they were washed in the dishwasher and the remaining stains on their surfaces were visually inspected. Figure 9 shows a photograph of the tablets where the staining test was performed. The staining test results are presented in Table 5. After the food particles are left on the glazed body, it is kept for 2 hours and then 24 hours. No staining was observed in the washed samples after 2 hours. After waiting for 24 hours, no staining was observed in the washed samples. This test shows that the surface roughness and gloss properties of the glazes are produced in such a way that they do not allow stains on their surfaces. The degree of cleaning of glaze surfaces consisting of different crystal phases embedded in an amorphous phase mostly depends on the surface roughness and the chemical composition of the phases on the surface [29].

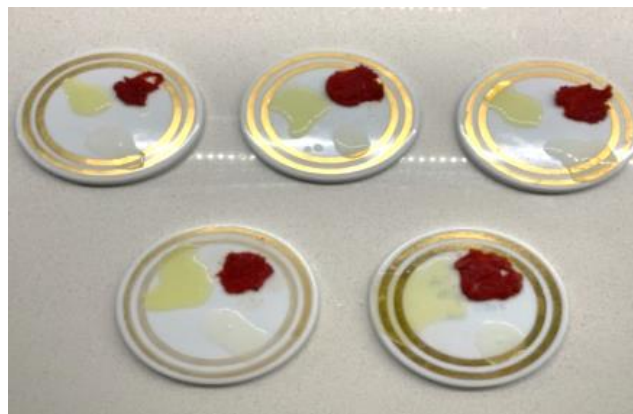


Figure 9. Samples subjected to the staining test

Table 5 Stain test results

Sample	Tomato paste stain		Olive oil stain		Vinegar stain	
	2 h	24 h	2 h	24h	2 h	24 h
Original	Out	Out	Out	Out	Out	Out
10%	Out	Out	Out	Out	Out	Out
15%	Out	Out	Out	Out	Out	Out
20%	Out	Out	Out	Out	Out	Out
25%	Out	Out	Out	Out	Out	Out
30%	Out	Out	Out	Out	Out	Out

IV. CONCLUSIONS

Colored paint applications are made in order to increase the visual perception in tableware and ornamental products such as plates and glasses. As these products come into contact with dirt, detergent or food products, wear and erosion occur in patterns and paints after a certain period of time. In this study, transparent glaze compositions that can be applied on patterned products have been developed in order to minimize the damage and wear on the paints on porcelain tableware and ornaments. It was aimed that the glaze layer has high transparency, brightness and harmony with the porcelain body. Within the scope of this article, glaze compositions were prepared in frit ratios of 10%, 15%, 20%, 25%, 30% and 40%. The different glaze compositions developed have been applied to porcelain products containing precious metallic paints. Then, the glazed products were subjected to final firing between 870°C-900°C. Some important results obtained within the scope of this study are;

- In glaze compositions from 10% to 30% after firing, it has been observed that 10% of the opacity of the glazed surface and its compatibility with the body are less than 30%.
- Quartz-SiO₂ and Albite-Na(AlSi₃O₈) phases were observed in the structure of the glazes and it is seen that the crystallization of the glaze decreases as the frit ratio in the composition of the glaze increases. It shows that with decreasing crystallization, the structure becomes more amorphous with increasing frit ratio. This resulted in high transparency.
- SEM and EDX analyzes confirm the crystal regions in the amorphous phase and the XRD analyzes of the varieties of crystals. No cracks were observed on the surface of the glazes examined by SEM.
- The surface roughness improved as the frit ratio in the glaze increased.
- As a result of detergent resistance tests, in glaze compositions that are highly compatible with the body, mass losses are very small, that is, it has been observed that there is no wear.
- In the staining test results, all the stains came out after washing and this shows that the surface properties are suitable.
- As a result of color measurements, ΔE values are lower than 0.50 and represent the change in an acceptable, invisible level of difference under these quality conditions.
- Obtained results showed that glaze compositions with high transparency and wear resistance can be obtained with only 30% frit content.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Porland Porselen A.Ş. for their support in the supply and production of samples for this study.

REFERENCES

- [1] Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. Çizgi Mattbaacılık, Banaz.
- [2] Kibici, Y. (2002). *Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Afyon.
- [3] Güner, Y. (1987). *Seramik*. Arı Kitabevi, İstanbul.
- [4] Kingery, W.D., Bowen, H.K. & Uhlmann, D.R. (1967). *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, London.
- [5] Sümer, G. (1992). *Endüstriyel Seramikler Cilt 2*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- [6] Henriet, L., Moura, A., & Ribeiro, M. (2022). Metal Marking Behavior and Testing of Porcelain Tableware. *Materials*, 15, 7, 2442.

- [7] Castilone, R. J., & Carty, W. M. (1997). The Metal Marking Behavior of Matte, Gloss, and Zircon - Opacified Glazes. In *98th Annual Meeting and the Ceramic Manufacturing Council's Workshop and Exposition: Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (pp. 81-95). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [8] Lee, H., Carty, W. M., & Castilone, R. J. (2004). Metal marking of dinnerware glaze: Correlation with friction and surface roughness. *Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 25, 81-92.
- [9] Castilone, R. J., Sriram, D., Carty, W. M., & Snyder, R. L. (1999). Crystallization of zircon in stoneware glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2819-2824.
- [10] Güngör, F., & Altun, B. (2018). Development of scratch resistance of soft porcelain opaque glazes. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 77(4), 192-197.
- [11] Pee, J. H., Lee, N. R., Kim, G. H., Kim, Y. J., Oh, Y. S., Kim, H. T., & Kim, G. S. (2016). Effect of frit content on the metal marking and scratching resistance of celadon glaze. In *Key Engineering Materials* (Vol. 690, pp. 28-32). Trans Tech Publications Ltd.
- [12] Arcasoy, A. (1983). *Seramik Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, Beşiktaş, 132
- [13] Popescu, V., Vida-Simiti, I., & Jumate, N. (2005). The characteristics of gold films deposited on ceramic substrate. *Gold Bulletin*, 38, 163-169.
- [14] Darque-Ceretti, E., Hélyary, D., & Aucouturier, M. (2002). An investigation of gold/ceramic and gold/glass interfaces. *Gold Bulletin*, 35(4), 118-129.
- [15] Roy R. (2013). Custer Feldspar. *Issue Ceramics Monthly*, 11, 12-15.
- [16] Yamaner, C. & Akpınar, S. (2014). Bazı Bor Bileşiklerinin Sırda Ham Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 3, 169-175.
- [17] Varışlı, S.Ö. (2019). *Yer Karosu Seramik Sır Bileşimlerinin Dijital Mürekkep Performansına Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [18] Cheng, X., Ke, S., Wang, Q., (2012). Characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain. *Ceramics International* 38, 2725–2731.
- [19] Şahin İ. (2019). *Tasarlanmış Çinko Oksit Esaslı Partiküllerin Seramik Sağlık Gereçlerinin Sırlarında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir
- [20] Aydın, B., Toplan, H.Ö. & Toplan, N. (2019). CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Esaslı Cam-Seramiklerin Kristalizasyon Kinetiğine Farklı Hammaddelerin Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 195-203.
- [21] Wu, L., Li, C., Li, H., Li, S. & Wang, C. (2020). Microstructure and properties of porous anorthite/mullite whiskers ceramics with high porosity. *Int J Appl Ceram Technol.*, 17 2104–2113.
- [22] Fuertes, V., Cabrera, M.J., Seores, J., Muñoz, D., Fernández, J.F. & Enríquez, E. (2019). Enhanced wear resistance of engineered glass-ceramic by nanostructured self-lubrication. *Materials and Design* 168, 107623.
- [23] Selli, N.T. (2015). Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. *Ceramics International*, 41, 7790–7795.
- [24] Fröberg, L., Kronberg, T., Törnblom, S. & Hupa, L. (2009). Chemical durability of glazed surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1811–1816.
- [25] Haner, S. & Çuhadaroğlu, D. (2013). Vollastonit: Bir Gözden Geçirme. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 37, 1, 63-82.
- [26] Melchiades, F.G., Rego, B.T., Higa S.M., Alves, H.J., Boschi, A.O., (2010) Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. *Journal of the European Ceramic Society* 30 2443–2449
- [27] Abd-Elaziz, T.D., Ezz-Eldin, F.M. (2018) Influence of Industrial SolidWaste on the Chemical and Mechanical Properties of Traditional Glaze-Ceramics. *Silicon*, 10:471–482.
- [28] Hupa, L., Bergman, R., Froberg, L., Tempest, S., (2005) Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces. *Surface Science* 584 113–118
- [29] Schabbach, L.M., Andreola, F., Lancellotti, I., Barbieri, L., (2011) Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials. *Ceramics International* 37, 1367–1375



Araştırma Makalesi – Research Article

Therapeutic Effect of Astaxanthin on 5-Fluorouracil-Induced Ovarian Damage in Rats

Astaksantin'in Sıçanlarda 5-Florourasil ile İndüklenen Over Hasarı Üzerindeki Terapötik Etkisi

Elif Ayazoğlu Demir¹, Ahmet Menteşe², Ayten Livaoğlu³, Nihal Türkmen Alemdar⁴,

Selim Demir^{5*}, Yüksel Aliyazıcıoğlu⁶

Geliş / Received: 21/12/2022

Revize / Revised: 20/03/2023

Kabul / Accepted: 07/07/2023

ABSTRACT

Although astaxanthin (ASX) is one of the most studied antioxidant molecules, its curative effect against ovarian damage caused by 5-fluorouracil (5-FU) has not been demonstrated to date. It was therefore aimed to investigate whether ASX is therapeutic against 5-FU-induced ovotoxicity in this study. Rats were first exposed to 5-FU (100 mg/kg) and then treated ASX (250 µg/kg) for three days. Oxidative stress (OS), inflammation and apoptosis markers were determined using spectrophotometric methods. Ovarian tissues were also evaluated histologically. The levels of OS, inflammation and apoptosis biomarkers increased by 5-FU administration ($p < 0.05$). Treatment with ASX significantly alleviated these markers ($p < 0.05$). These findings reveal that ASX may exert an ovoprotective effect by reducing pro-inflammatory mediators and enhancing antioxidant status in ovarian tissue.

Keywords- 5-fluorouracil, Astaxanthin, Inflammation, Ovarian damage, Oxidative stress

ÖZ

Astaksantin (ASX) üzerinde en çok çalışılan antioksidan moleküllerden biri olmasına rağmen, 5-florourasil (5-FU)'in neden olduğu yumurtalık hasarına karşı iyileştirici etkisi bugüne kadar gösterilmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada ASX'in 5-FU ile indüklenen ovotoksisteye karşı terapötik olup olmadığının araştırılması amaçlandı. Sıçanlar önce 5-FU'ya (100 mg/kg) maruz bırakıldı ve ardından üç gün boyunca ASX (250 µg/kg) tedavisi

¹Contact: elifayaz@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-7188-2176>)

Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Macka Vocational School, Karadeniz Technical University, 61750 Trabzon, Türkiye.

²Contact: amentese28@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-2036-5317>)

Department of Medical Services and Techniques, Vocational School of Health Services, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Türkiye.

³Contact: aytenliwa@dr.com (<https://orcid.org/0000-0001-9168-6113>)

Department of Pathology, Kanuni Training and Research Hospital, University of Health Sciences, 61250 Trabzon, Türkiye.

⁴Contact: trkmm_nhl@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-8913-8692>)

Department of Medical Services and Techniques, Vocational School of Health Services, Recep Tayyip Erdogan University, 53100 Rize, Türkiye.

^{5*}Corresponding Author Contact: selim-demir@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1863-6280>)

Department of Nutrition and Dietetics, Faculty of Health Sciences, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Türkiye.

⁶Contact: yukselayazici@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9474-4307>)

Department of Medical Biochemistry, Faculty of Medicine, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Türkiye.

gördü. Oksidatif stres (OS), inflamasyon ve apoptoz belirteçleri spektrofotometrik yöntemlerle belirlendi. Ayrıca yumurtalık dokuları histolojik olarak da değerlendirildi. OS, inflamasyon ve apoptoz biyobelirteçlerinin seviyeleri 5-FU uygulamasıyla arttı ($p < 0.05$). ASX ile tedavi bu belirteçleri önemli ölçüde iyileştirdi ($p < 0.05$). Bu bulgular, ASX'in yumurtalık dokusunda pro-inflamatuar mediatörleri azaltarak ve antioksidan durumu güçlendirerek yumurtalık koruyucu bir etki gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler- *5-florourasil, Astaksantin, İnflamasyon, Oksidatif stres, Yumurtalık dokusu hasarı*

I. INTRODUCTION

The incidence of cancer is increasing all over the world, and chemotherapeutic drugs are used alone or in combination in the treatment of cancer [1, 2]. Since chemotherapeutics have a low therapeutic index, they affect not only target malignant cells but also healthy cells [3]. 5-fluorouracil (5-FU) is classified within the antimetabolite chemotherapeutics and is frequently used against colorectal, head and neck, breast, esophageal, pancreas, cervical, stomach, renal and bladder cancers for many years [4]. It exhibits anticancer activity mainly by inhibiting DNA synthesis [5]. In addition to leukopenia, hemolytic anemia and thrombocytopenia, 5-FU administration may cause some side effects, such as stomatitis, mucositis, diarrhea and various organ toxicity, including ototoxicity [4, 6, 7]. Increasing evidence has revealed that tissue toxicity induced by 5-FU is associated with oxidative stress (OS) and inflammation due to increased reactive oxygen species (ROS) production and decreased glutathione (GSH) levels [5]. Redox balance is a vital feature of the organism and OS is caused by an imbalance of the redox system in the body [1]. ROS are produced in the organism depending on redox reactions of endogenous and exogenous sources. While ROS within physiological limits are essential for cell signaling, ROS within the pathological margin cause damage to cellular macromolecules, including lipids, nucleic acids and proteins [8]. Excessive ROS is tried to be neutralized by enzymatic molecules, such as superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPx), and non-enzymatic molecules, such as GSH [9]. Failure to balance the increase in ROS by antioxidant systems causes OS [3]. It causes inflammation by increasing the levels of inflammatory markers, such as tumor necrosis factor-alpha (TNF- α) and myeloperoxidase (MPO). The cooperation of OS and inflammation activates apoptosis, causing permanent tissue damage and tissue death [1]. Since there is no approved treatment protocol or a specific antidote to be used against the toxic effects of chemotherapeutic use, different toxicity prevention strategies are currently being studied meticulously [10, 11]. In this context, the therapeutic effects of molecules with antioxidant and anti-inflammatory properties against chemotherapeutic-induced tissue damage are frequently investigated [1, 3, 5].

Carotenoids, a group of antioxidants, contain over 700 different compounds produced by phytoplankton, algae, plants, fungi and bacteria [3]. Astaxanthin (ASX) is a red-orange xanthophyll carotenoid that can be produced in algae, plants and some animals, including crab, salmon and flamingo [12]. ASX is considered a powerful antioxidant due to its structure consisting of a conjugated double bond and ketone groups [13]. The physiological actions of ASX are antioxidant, anti-inflammatory and anticancer activities [8]. Although ASX has been shown to reduce the toxicity of various chemotherapeutic agents in liver, brain and kidney tissues [14-16], there is no research on its effect on 5-FU-induced ototoxicity. This study was conducted to investigate the therapeutic effect of ASX, which is known to have antioxidant and anti-inflammatory activities, against 5-FU induced ovarian injury model, and also the mechanism related to effect was investigated for the first time.

II. MATERIAL AND METHOD

A. Experimental Design

All experiments were performed in accordance with the approval of Local Animal Ethics Committee of Karadeniz Technical University (Protocol number: 2021/29). Only rats whose estrus stage was confirmed by the examination of vaginal smear samples taken from the animals were used [5]. ASX and 5-FU were purchased from Sigma-Aldrich (MO, USA) and dissolved with 5% dimethyl sulfoxide (DMSO) [17, 18] and physiological saline [5, 19], respectively. All the treatments were given via intraperitoneally. The rats were randomly divided into 4 groups (A-D) with six subjects in each group. Group A was given physiological saline on day 1 and 5% DMSO for the following three days. Group B was given 5-FU (100 mg/kg) on day 1, followed by 5%DMSO for 3 days. Group C were treated with 5-FU on day 1, followed by ASX (250 μ g/kg/day) for 3 days. Group D was given physiological saline on day 1, followed by ASX (250 μ g/kg/day) for 3 days. The doses of ASX [20, 21] and 5-FU [5, 19] were determined according to previous related studies. All rats were sacrificed by cervical dislocation on day 5 [5, 22] and ovarian tissues were removed. Half of the tissues were harvested at -80°C for biochemical examinations, while the other parts were preserved in histological evaluation.

B. Biochemical Analysis

Ovarian tissues (approximately 25 mg) were homogenized in 2 mL of phosphate-buffered saline using a homogenizer (IKA, T25 Ultra-Turrax, Staufen, Germany). The protein levels of the supernatants were determined using a commercial colorimetric kit (Pierce BCA Protein Assay Kit, Thermo Scientific, Rockford, IL) according to the manufacturer's recommendations. Amount of malondialdehyde (MDA) were determined using previously described method [23]. Briefly, 250 µL of supernatant was mixed with 1.5 mL of phosphoric acid and 0.5 mL of thiobarbituric acid and incubated in a boiling water bath for 1 h. Then, the tubes were centrifuged at 1800xg for 10 min and the absorbances of the supernatants were read at 532 nm using a microplate reader spectrophotometer (Molecular Devices, CA, USA). 1,1,3,3-tetramethoxypropane was used as a standard and tissue MDA levels were expressed as nmol/mg protein [24].

Total oxidant status (TOS) and total antioxidant status (TAS) levels were determined using commercial kits (Rel Assay Diagnostics, Gaziantep, Turkey). Oxidative stress index (OSI) was calculated with the following formula [25]:

$$\text{OSI (arbitrary unit)} = (\text{TOS/TAS}) \times 100 \quad (1)$$

The levels of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG), SOD, CAT, TNF- α , MPO and cleaved caspase-3 were evaluated by ready-to-use enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) kits (Finetest, Wuhan, China). The absorbances were measured at 450 nm using a microplate reader spectrophotometer (Molecular Devices, CA, USA). Then, the concentration-absorbance graph was generated for the standards and the levels of the investigated parameter in the samples were determined according to this graph by using the absorbance values of the samples.

C. Histological Analysis

Tissue samples were fixed in 10% formaldehyde for two days and then placed in paraffin blocks after routine tissue follow-up. Sections of 5 µm were stained with hematoxylin&eosin and examined under a light microscope (Olympus BX50, Tokyo, Japan). The prepared slides were evaluated using previously described scale [26, 27].

D. Statistical Analysis

Statistical analysis was performed using statistical package for the social sciences (SPSS) version 23.0 (Chicago, IL, USA) statistical software. The conformity of the data to the normal distribution was evaluated with Kolmogorov-Smirnov test. Since the data did not show a normal distribution, they were expressed as median and 75th and 25th percentile (IQR). Kruskal Wallis and followed by Mann-Whitney U tests were used for statistical analysis between groups. $p < 0.05$ is considered statistically significant.

III. RESULTS

All biochemical findings were shown in Table 1. Results indicated that 5-FU administration elevated MDA, TOS, OSI and 8-OHdG levels compared with Group A (all $p = 0.004$). Treatments with ASX significantly decreased these levels (all $p = 0.004$).

The TAS, SOD and CAT levels in Group B were significantly lower than Group A (all $p = 0.004$). However, ASX alleviated these levels significantly ($p = 0.025$, $p = 0.004$ and $p = 0.004$, respectively).

There were significant elevations of ovarian TNF- α , MPO and cleaved caspase-3 levels in 5-FU-treated group as opposed to Group A (all $p = 0.004$). Administration of ASX significantly decreased these levels compared to Group B (all $p = 0.004$). Interestingly no significant differences were between control and ASX (*per se* group) groups in terms of biochemical markers ($p > 0.05$).

Table 1. Levels of biochemical parameters in rat ovarian tissues among the groups

	Control	5-FU	5-FU+ASX	ASX
TOS ($\mu\text{M H}_2\text{O}_2$ equivalent/L)	11.9 (11.3-12.1)	28.3 (18.6-40.6) ^a	10.7 (10.5-10.9) ^b	11.6 (9.65-13.5)
TAS (mM trolox equivalent/L)	0.58 (0.55-0.70)	0.31 (0.28-0.37) ^a	0.59 (0.51-0.66) ^b	0.58 (0.52-0.64)
OSI (arbitrary unit)	2.24 (2.14-2.31)	9.26 (6.63-11.0) ^a	1.85 (1.62-2.15) ^b	2.10 (1.57-2.33)
MDA (nmol/mg protein)	25.0 (23.9-26.1)	81.4 (78.7-89.8) ^a	18.9 (14.0-25.2) ^b	22.0 (13.7-26.1)
8-OHdG (ng/mg protein)	2.22 (1.83-2.94)	9.85 (9.19-11.2) ^a	3.04 (1.58-3.75) ^b	2.38 (1.94-3.40)
SOD (ng/mg protein)	3.97 (3.71-4.28)	1.25 (0.97-1.33) ^a	3.37 (2.78-5.30) ^b	4.09 (3.04-5.39)
CAT (mIU/mg protein)	841.2 (734.5-1007.0)	293.2 (185.7-369.8) ^a	838.4 (693.6-944.0) ^b	857.0 (825.8-1074.8)
MPO (ng/mg protein)	5.24 (4.73-6.62)	10.2 (8.11-10.9) ^a	4.04 (3.36-5.80) ^b	5.36 (3.44-7.13)
TNF- α (pg/mg protein)	152.9 (129.1-170.3)	425.7 (354.0-518.0) ^a	189.9 (184.0-220.0) ^b	167.3 (130.0-206.2)
Caspase-3 (ng/mg protein)	0.99 (0.86-1.37)	8.43 (8.01-8.84) ^a	1.09 (0.70-1.69) ^b	0.88 (0.62-1.67)

Data were expressed as medians with a 25th and 75th percentile interquartile range (IQR). P-values according to Kruskal-Wallis and the Mann-Whitney U test. ^ap<0.05 compared with control group, ^bp<0.05 compared with 5-FU group. 5-FU: 5-fluorouracil, ASX: astaxanthin, TOS: total oxidant status, TAS: total antioxidant status, OSI: oxidative stress index, MDA: malondialdehyde, 8-OHdG: 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, SOD: superoxide dismutase, CAT: catalase, MPO: myeloperoxidase, TNF- α : tumor necrosis faktor-alpha.

All histological findings were presented in Table 2 and Figure 1. Administration of 5-FU significantly increased vascular congestion, edema, follicular degeneration and leukocyte infiltration levels in the ovarian tissue (p=0.006, p=0.002, p=0.019 and p=0.046, respectively) (Table 2 and Figure 1). ASX treatment alleviated these parameters significantly compared to Group B (p=0.006, p=0.002, p=0.019 and p=0.046, respectively).

Table 2. Histopathological findings of experimental groups

	Control	5-FU	5-FU+ASX	ASX
Vascular congestion	0.5 (0-1)	2 (1.75-3) ^a	0.5 (0-1) ^b	0.5 (0-1)
Edema	0 (0-1)	2 (2-2.25) ^a	1 (0-1) ^b	0 (0-1)
Hemorrhage	0 (0-0)	0 (0-0.25)	0 (0-0)	0 (0-0)
Follicular degeneration	0 (0-0)	1 (0-1) ^a	0 (0-0) ^b	0 (0-0)
Leukocyte infiltration	0 (0-0)	0.5 (0-1) ^a	0 (0-0) ^b	0 (0-0)

Data were expressed as medians with a 25th and 75th percentile interquartile range (IQR). P-values according to Kruskal-Wallis and the Mann-Whitney U test. ^ap<0.05 compared with control group, ^bp<0.05 compared with 5-FU group. 5-FU: 5-Fluorouracil, ASX: astaxanthin.

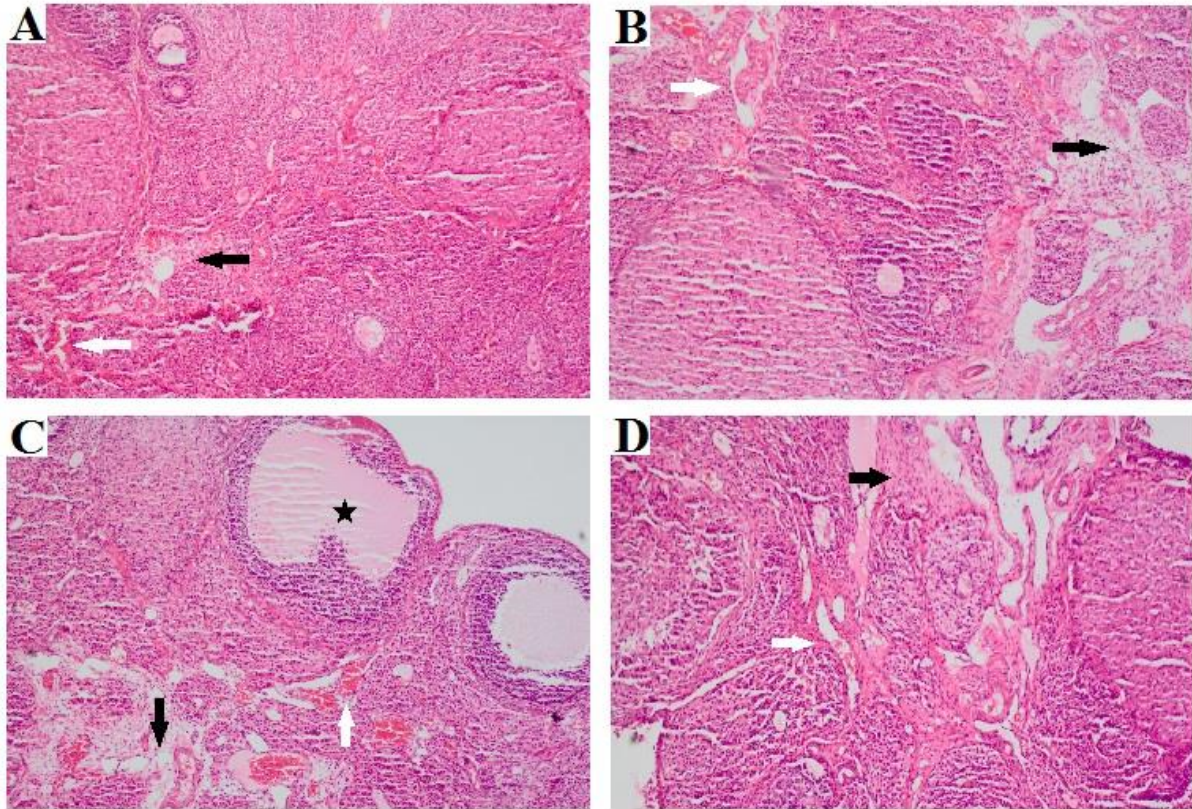


Figure 1. Histopathological examination of rat ovarian tissues-stained H&E ($\times 100$). (A) Control group: Normal ovarian tissue structure, with mild vascular congestion (white arrow) and edema (black arrow) in the interstitial area. (B) ASX group: Ovarian tissue containing mild vascular congestion (white arrow) and edema (black arrow) in the interstitial space. (C) 5-FU group: In ovarian tissues, there were severe vascular congestion (white arrow), moderate edema (black arrow) and degenerative follicle structure containing leukocyte infiltration (black star). (D) 5-FU+ASX group: An ovarian tissue structure very similar to the control group, with mild vascular congestion (white arrow) and edema (black arrow) in the interstitial area.

IV. DISCUSSION

The ovarian follicle reserve created in fetal life is not renewed throughout the female's life. Follicle excretion occurs with the onset of ovulation cycles, especially with puberty. For this reason, the female continues her life with the gradual decrease in the number of oocytes in her ovaries. Events that accelerate this physiological decline in an uncontrolled manner, such as pesticide/radiation exposure and chemotherapeutic use, cause a decrease in fertility rates in women [28]. Elimination of chemotherapy-induced reproductive toxicity is therefore crucial for fertility [29]. Ovarian tissue is one of the tissues most affected by chemotherapeutics. Utilization of chemotherapeutics can cause ovarian damage in the acute period, and early menopause in the chronic period [30, 31]. The results revealed that 5-FU administration increased vascular congestion, edema, follicular degeneration, and leukocyte infiltration findings in rat ovarian tissue. These findings demonstrate that a single dose of 5-FU (100 mg/kg) has been successfully established with an experimental ovarian injury model. Moreover, this was consistent with the results of previous studies showing that 5-FU causes ovarian damage in experimental models [5, 7, 32]. Histological data showed that 5-FU followed by 3 days of ASX treatment significantly improved parameters indicative of 5-FU-induced ovarian damage. This situation was evaluated as a sign that ASX has an ovoprotective effect. Although many beneficial biological properties of ASX have been demonstrated in experimental models [8, 33], investigation of its ovoprotective effect has become popular in recent years [28]. Our histological findings were consistent with the results of previous studies demonstrating the ovarian protective effect of ASX [11, 34, 35].

Increased ROS, inflammation and apoptosis, and suppression of antioxidants are main mechanisms of 5-FU-induced tissue damage [36]. If the oxidant/antioxidant balance is disrupted, it causes OS [37, 38]. While ROS, which can occur endogenously in the organism, are important for cell signaling, high levels of ROS damage cellular functions [39-41]. It is thought that OS is an important harmful factor affecting the development of follicles, oocytes and embryos, and increased OS can cause subfertility and infertility [34, 35]. ROS attacks initiate lipid peroxidation (LPO) in membranes and this chain process continues with the formation of unstable and reactive products. MDA is considered the most important indicator of LPO level [14]. DNA is one of the most important targets of ROS and shows increased 8-OHdG DNA damage. 8-OHdG levels in ovarian tissues

were therefore measured to determine the level of free radical-mediated DNA damage in this study [27]. TOS and TAS measurements are useful, fast and simple methods to evaluate the complex oxidative mechanism of a pathology [16, 22]. SOD and CAT are two of the most important enzymes protecting the cell against ROS attacks [15, 25]. Our results showed that a single dose of 5-FU administration significantly increased the levels of MDA, TOS, OSI and 8-OHdG in rat ovarian tissue and decreased the levels of TAS, SOD and CAT, which reflect the capacity of the antioxidant system. These data indicated that increased OS and decreased antioxidant system capacity were involved in the pathogenesis of ovarian tissue damage caused by 5-FU, as demonstrated in histological findings. These findings were consistent with the results of studies showing that 5-FU cause tissue damage by increasing OS, DNA damage and suppressing the capacity of antioxidant system [5, 37, 42, 43]. ASX (250 µg/kg) was used to attenuate the oxidative damage of 5-FU on ovarian tissue in this study. Our results showed that the parameters representing OS (MDA, TOS, OSI and 8-OHdG) decreased and the parameters representing antioxidant capacity (TAS, SOD and CAT) increased in the ovarian tissue of 5-FU+ASX group rats. ASX has stronger antioxidant properties than conventional antioxidant molecules, such as vitamin C, vitamin E, and β-carotene. For example, its antioxidant capacity is 100-500 times that of vitamin E and 15 times that of carotenoids [34]. It directly scavenges ROS by donating electrons and neutralizing the free radical to a non-reactive form. In addition, its structural properties create the potential of ASX to break free radical chain reactions by donating electrons, thus preventing LPO. It may interact synergistically with other antioxidants, such as vitamin C due to transmembrane alignment in the lipid bilayer resulting from the amphipathic character of ASX [41]. Since ASX is in an amphipathic structure, it can reduce DNA damage by crossing membranes [34]. Cell membranes are vulnerable to ROS attacks due to their polyunsaturated fatty acids content. Due to the chemical structure of ASX, its polar groups overlap with the polar regions of the cell membrane, while the non-polar central region of the molecule is clamped to the non-polar interior region of the membrane. Thus, ASX protects cell membranes against ROS attacks [44]. It has been proven that ASX supports intracellular antioxidant defense mechanisms and decreases LPO levels by inactivating ROS in various studies [35, 41]. Previous studies have shown that ASX can bind to major and minor grooves of DNA and protect DNA against OS from Fenton reaction [45]. It is thought that ASX's ROS scavenging activity and its potential to bind to DNA play a central role in the elimination of OS and DNA damage exacerbated by 5-FU. Consistently, it was previously reported that ASX could exert tissue protective activity by modulating OS, DNA damage and the capacity of antioxidant system in various experimental models [1, 11, 12, 14-16].

Inflammation has been suggested as a second mechanism of 5-FU-induced toxicity [29]. OS and inflammation are closely related cellular processes that stimulate one another. Indeed, ROS-activated inflammatory signaling further exacerbates ROS production, creating a vicious circle. Thus, OS and inflammation are two major risk factors for numerous human diseases and thus are critical therapeutic targets [41]. TNF-α and MPO are considered two of the main inflammatory biomarkers [46]. The elevated levels of these markers in 5-FU-treated rats indicates that 5-FU toxicity was mediated by inflammation. This finding was consistent with the results of previous studies showing that 5-FU cause tissue damage by increasing inflammation [5, 7, 32]. ASX application to 5-FU administered rats restored these changes with its previously demonstrated anti-inflammatory activity. It has been reported that the anti-inflammatory activity of ASX is due to its ability to inhibit Janus kinase/signal transducer and activator of transcription (JAK/STAT3), p38 mitogen-activated protein kinase (p38 MAP kinase) and extracellular-signal-regulated kinase (ERK1/2) signaling pathways and to reduce OS and thus inflammation by activating the nuclear factor erythroid 2-related factor 2 (Nrf2) pathway [46, 47]. In addition to these molecular pathways, it is most widely reported that ASX can block one of the most important inflammatory pathways, the nuclear factor kappa B (NF-κB)-dependent signaling pathway, and inhibit gene expression of downstream inflammatory mediators, including TNF-α and IL-6 [46]. In this study, it is thought that ASX's reduction in inflammation induced by 5-FU in ovarian tissue is due to its potential to modulate ROS scavenging activity and pro-inflammatory transcription factors. Consistent with these results, it has been previously described in different experimental models that ASX prevent tissue damage by suppressing the inflammation levels [11, 15, 35].

Apoptosis is proceeded by the activation of caspases, which are cysteine aspartyl specific proteases. Increased OS and inflammation levels can trigger apoptosis through caspase-3 activation [27]. Therefore, it has been reported that compounds with anti-apoptotic properties may be useful agents in the prevention of chemotherapeutic-induced toxicity [22]. The elevated caspase-3 levels in 5-FU-treated rats were a sign that 5-FU toxicity is mediated by apoptosis. This was consistent with previous study results highlighting the role of apoptosis in 5-FU-induced tissue toxicity [6, 43, 48]. ASX application to 5-FU administered rats restored these changes with its previously demonstrated antioxidant and anti-inflammatory activity. It is emphasized that the anti-apoptotic property of ASX is not only a reflection of its antioxidant and anti-inflammatory properties, but also modulates the expression of some key proteins involved in apoptosis signaling. ASX can exhibit anti-apoptotic effects by inducing anti-apoptotic B-cell lymphoma 2 (Bcl-2) expression and inhibiting pro-apoptotic Bcl-2-associated X protein (Bax) expression. Consistent with our results, the tissue protective effect of ASX by

reducing apoptosis in various experimental models has been previously emphasized in various studies [11, 15, 34].

V. CONCLUSION

This study showed that ASX attenuated ovarian damage induced by 5-FU in rats for the first time. It can be posited that ASX may possess therapeutic potential against 5-FU-induced reproductive system disorders. However, the use of ASX against 5-FU-induced ovotoxicity needs to be supported by more extensive *in vivo* and clinical studies.

REFERENCES

- [1] Findik, H., Tumkaya, L., Yilmaz, A., Aslan M.G., Okutucu, M., Akyildiz, K., & Mercantepe, T. (2019). The protective effects of astaxanthin against cisplatin-induced retinal toxicity. *Cutaneous and Ocular Toxicology*, 38(1), 59-65.
- [2] Demir, S., Demir, E.A., & Aliyazıcıoğlu, Y. (2020). Selective cytotoxic effect of astaxanthin on human lung and colon cancer cells. *KSU Journal of Agriculture and Nature*, 23(6), 1489-1494.
- [3] Yilmaz, Y., Tumkaya, L., Mercantepe, T., & Akyildiz, K. (2022). Protective effect of astaxanthin against cisplatin-induced gastrointestinal toxicity in rats. *European Surgery*, 54, 32-38.
- [4] Sorrentino, M.F., Kim, J., Foderaro, A.E., & Truesdell, A.G. (2012). 5-fluorouracil induced cardiotoxicity: Review of the literature. *Cardiology Journal*, 19(5), 453-458.
- [5] Menteşe, A., Demir, S., Alemdar, N.T., Aliyazıcıoğlu, Y., & Deger, O. (2022). The effect of chlorogenic acid on 5-fluorouracil-induced oxidative damage in rat ovarian tissue. *Farabi Medical Journal*, 1(1), 1-7.
- [6] Rashid, S., Ali, N., Nafees, S., Hasan, S.K., & Sultana, S. (2014). Mitigation of 5-fluorouracil induced renal toxicity by chrysin via targeting oxidative stress and apoptosis in Wistar rats. *Food and Chemical Toxicology*, 66, 185-193.
- [7] Wang, Y., Tian, X., Liang, L., Wang, Y., Wang, R., Cheng, X., Yan, Z., Chen, Y., & Qi, P. (2014). Mechanistic study on triptorelin action in protecting from 5-FU-induced ovarian damage in rats. *Oncology Research*, 22(5-6), 283-292.
- [8] Zhang, X., Hou, Y., Li, J., & Wang, J. (2021). The role of astaxanthin on chronic diseases. *Crystals*, 11, 505.
- [9] Li, M.Y., Gao, C.S., Du, X.Y., Zhao, L., Niu, X.T., Wang, G.Q., & Zhang, D.M. (2020). Amelioration of LPS-induced inflammatory response and oxidative stress by astaxanthin in *Channa argus* lymphocyte via activating glucocorticoid receptor signalling pathways. *Aquaculture Research*, 51(7), 2687-2697.
- [10] Zhang, Q.Y., Wang, F.X., Jia, K.K., & Kong, L.D. (2018). Natural product interventions for chemotherapy and radiotherapy-induced side effects. *Frontiers in Pharmacology*, 9, 1253.
- [11] Gunyeli, I., Saygin, M., & Ozmen, O. (2021). Methotrexate-induced toxic effects and the ameliorating effects of astaxanthin on genitourinary tissues in a female rat model. *Archives of Gynecology and Obstetrics*, 304(4), 985-997.
- [12] Khoei, H.H., Fakhri, S., Parvardeh, S., Mofarahe, Z.S., Baninameh, Z., & Vardiani, M. (2019) Astaxanthin prevents the methotrexate-induced reproductive toxicity by targeting oxidative stress in male mice. *Toxin Reviews*, 38(3), 248-254.
- [13] Deng, X., Wang, M., Hu, S., Feng, Y., Shao, Y., Xie, Y., Wu, M., Chen, Y., & Shi, X. (2019). The neuroprotective effect of astaxanthin on pilocarpine-induced status epilepticus in rats. *Frontiers in Cellular Neuroscience*, 13, 123.
- [14] Tripathi, D.N., & Jena, G.B. (2009). Intervention of astaxanthin against cyclophosphamide-induced oxidative stress and DNA damage: A study in mice. *Chemico-Biological Interactions*, 180, 398-406.
- [15] El-Agamy, S.E., Abdel-Aziz, A.K., Wahdan, S., Esmat, A., & Azab, S.S. (2018). Astaxanthin ameliorates doxorubicin-induced cognitive impairment (chemobrain) in experimental rat model: Impact on oxidative, inflammatory, and apoptotic machineries. *Molecular Neurobiology*, 55, 5727-5740.
- [16] Akca, G., Eren, H., Tumkaya, L., Mercantepe, T., Horsanali, M.O., Devenci, E., Dil, E., & Yilmaz, A. (2018). The protective effect of astaxanthin against cisplatin-induced nephrotoxicity in rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 100, 575-582.
- [17] Roudmajani, E.G., Roodbari, N.H., Goudarzvand, M., & Parivar, K. (2020). Protective effect of astaxanthin on prenatal bacterial lipopolysaccharide exposed behavioral deficits in adult mice. *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 22(2), e97600.
- [18] Abbaszadeh, F., Jorjani, M., Joghataei, M.T., & Mehrabi, S. (2022). Astaxanthin modulates autophagy, apoptosis, and neuronal oxidative stress in a rat model of compression spinal cord injury. *Neurochemical Research*, 47(7), 2043-2051.
- [19] Zhang, S., Liu, Y., Xiang, D., Yang, J., Liu, D., Ren, X., & Zahng, C. (2018). Assessment of dose-response relationship of 5-fluorouracil to murine intestinal injury. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 106, 910-916.

- [20] Kamath, B.S., Srikanta, B.M., Dharmesh, S.M., Sarada, R., & Ravishankar, G.A. (2008). Ulcer preventive and antioxidative properties of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. *European Journal of Pharmacology*, 590(1-3), 387-395.
- [21] Rao, A.R., Sarada, R., Shylaja, M.D., & Ravishankar, G.A. (2015). Evaluation of hepatoprotective and antioxidant activity of astaxanthin and astaxanthin esters from microalga-*Haematococcus pluvialis*. *Journal of Food Science and Technology*, 52(10), 6703-6710.
- [22] Demir, E.A., Mentese, A., Kucuk, H., Alemdar, N.T., & Demir, S. (2022). *p*-Coumaric acid alleviates cisplatin-induced ovarian toxicity in rats. *Journal of Obstetrics and Gynaecology Research*, 48(2), 411-419.
- [23] Mihara, M., & Uchiyama, M. (1978). Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test. *Analytical Biochemistry*, 86(1), 271-278.
- [24] Kazaz, I.O., Demir, S., Kerimoglu, G., Colak, F., Alemdar, N.T., Dogan, S.Y., Bostan, S., & Mentese, A. (2022). Chlorogenic acid ameliorates torsion/detorsion-induced testicular injury via decreasing endoplasmic reticulum stress. *Journal of Pediatric Urology*, 18(3), 289.e1-289.e7.
- [25] Demir, S., Kazaz, I.O., Kerimoglu, G., Demir, E.A., Colak, F., Yilmaz, S., & Mentese, A. (2022). Astaxanthin protects testicular tissue against torsion/detorsion-induced injury via suppressing endoplasmic reticulum stress in rats. *Journal of Investigative Surgery*, 35(5), 1044-1049.
- [26] Kaygusuzoglu, E., Caglayan, C., Kandemir, F.M., Yildirim, S., Kucukler, S., Kilinc, M.A., & Saglam, Y.S. (2018). Zingerone ameliorates cisplatin-induced ovarian and uterine toxicity via suppression of sex hormone imbalances, oxidative stress, inflammation and apoptosis in female wistar rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 102, 517-530.
- [27] Demir, E.A., Mentese, A., Livaoglu, A., Alemdar, N.T., & Demir, S. (2023). Ameliorative effect of gallic acid on cisplatin-induced ovarian toxicity in rats. *Drug and Chemical Toxicology*, 46(1), 97-103.
- [28] Kükürt, A., Karapehlihan, M., & Gelen, V. (2022). The use of astaxanthin as a natural antioxidant on ovarian damage. Animal models and experimental research in medicine. IntechOpen, doi: 10.5772/intechopen.108854.
- [29] Stringer, J.M., Swindells, E.O.K., Zerafa, N., Liew, S.H., & Hutt, K.J. (2018). Multidose 5-fluorouracil is highly toxic to growing ovarian follicles in mice. *Toxicological Sciences*, 166(1), 97-107.
- [30] Lambouras, M., Liew, S.H., Horvay, K., Abud, H.E., Stringer, J.M., & Hutt, K.J. (2018). Examination of the ovotoxicity of 5-fluorouracil in mice. *Journal of Assisted Reproduction and Genetics*, 35, 1053-1060.
- [31] Meirrow, D., Biederman, H., Anderson, R.A., & Wallace, W.H.B. (2010). Toxicity of chemotherapy and radiation on female reproduction. *Clinical Obstetrics and Gynecology*, 53(4), 727-739.
- [32] Naren, G., Guo, J., Bai, Q., Fan, N., & Nashun, B. (2022). Reproductive and developmental toxicities of 5-fluorouracil in model organisms and humans. *Expert Reviews in Molecular Medicine*, 24, e9.
- [33] Si, P., & Zhu, C. (2022). Biological and neurological activities of astaxanthin (Review). *Molecular Medicine Reports*, 26(4), 300.
- [34] Li, Y., Dong, Z., Liu, S., Gao, F., Zhang, J., Peng, Z., Wang, L., & Pan, X. (2022). Astaxanthin improves the development of the follicles and oocytes through alleviating oxidative stress induced by BPA in cultured follicles. *Scientific Reports*, 12(1), 7853.
- [35] Toktay, E., Tastan, T.B., Gurbuz, M.A., Erbas, E., Demir, O., Ugan, R.A., & Selli, J. (2022). Potential protective effect of astaxanthin on ovary ischemia-reperfusion injury. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 25(2), 173-178.
- [36] Polk, A., Vistisen, K., Vaage-Nilsen, M., & Nielsen, D.L. (2014). A systematic review of the pathophysiology of 5-fluorouracil-induced cardiotoxicity. *BMC Pharmacological Toxicology*, 15, 47.
- [37] Angsutararux, P., Luanpitpong, S., & Issaragrisil, S. (2015). Chemotherapy-induced cardiotoxicity: overview of the roles of oxidative stress. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2015, 795602.
- [38] Turan, I., Demir, S., Aliyazıcıoğlu, R., Kilinc, K., Yaman, S.O., Cakiroglu, K.A., Kanbolat, S., Demir, E.A., Mentese, A., Aliyazıcıoğlu, Y., & Deger, O. (2019). Dimethyl sulfoxide extract of *Dianthus carmelitarum* induces S phase arrest and apoptosis in human colon cancer cells. *Nutrition and Cancer*, 71(7), 1181-1188.
- [39] Demir, S., Yaman, S.O., Sener, S.O., Demir, E.A., Aliyazıcıoğlu, R., Ozgen, U., Mentese, A., Deger, O., & Aliyazıcıoğlu, Y. (2020). *Dorycnium pentaphyllum* extract has antiproliferative effect on human cervix and colon cancer cells. *Nutrition and Cancer*, 72(3), 504-512.
- [40] Aliyazıcıoğlu, Y., Demir, S., Yaman, S.O., Sener, S.O., Demir, E.A., Aliyazıcıoğlu, R., & Turan, I. (2019). Phytochemical analysis of *Dorycnium pentaphyllum* and its antiproliferative effect on cervix cancer cells. *KSU Journal of Agriculture and Nature*, 22(Suppl 2), 365-373.
- [41] Lee, J., Kim, M.H., & Kim, H. (2022). Anti-oxidant and anti-inflammatory effects of astaxanthin on gastrointestinal diseases. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(24), 15471.
- [42] Durak, I., Karaayvaz, M., Kavutcu, M., Cimen, M.Y., Kacmaz, M., Buyukkocak, S., & Ozturk, H.S. (2000). Reduced antioxidant defense capacity in myocardial tissue from guinea pigs treated with 5-fluorouracil. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 59, 585-589.

- [43] Gelen, V., Şengül, E., Yıldırım, S., Senturk, E., Tekin, S., & Kükürt, A. (2021). The protective effects of hesperidin and curcumin on 5-fluorouracil-induced nephrotoxicity in mice. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(34), 47046-47055.
- [44] Pereira, C.P.M., Souza, A.C.R., Vasconcelos, A.R., Prado, P.S., & Name, J.J. (2021). Antioxidant and anti-inflammatory mechanisms of action of astaxanthin in cardiovascular diseases (Review). *International Journal of Molecular Medicine*, 47(1), 37-48.
- [45] Sudharshan, S.J., & Dyavaiah, M. (2021). Astaxanthin protects oxidative stress mediated DNA damage and enhances longevity in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biogerontology*, 22(1), 81-100.
- [46] Chang, M.X., & Xiong, F. (2020). Astaxanthin and its effects in inflammatory responses and inflammation-associated diseases: Recent advances and future directions. *Molecules*, 25(22), 5342.
- [47] Kohandel, Z., Farkhondeh, T., Aschner, M., Pourbagher-Shahri, A.M., & Samarghandian, S. (2022). Anti-inflammatory action of astaxanthin and its use in the treatment of various diseases. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 145, 112179.
- [48] Zeng, D., Wang, Y., Chen, Y., Li, D., Li, G., Xiao, H., Hou, J., Wang, Z., Hu, L., Wang, L., & Li, J. (2021). Angelica polysaccharide antagonizes 5-FU-induced oxidative stress injury to reduce apoptosis in the liver through Nrf2 pathway. *Frontiers in Oncology*, 11, 720620.



Araştırma Makalesi/Research Article

Responses of Different Stresses on Tomato

Domates Üzerinde Farklı Streslerin Tepkileri

Metin Çakan¹, Yelderem Akhoundnejad^{2*}, Hayriye Yıldız Daşgan³, Baki Temur⁴, Lale Ersoy⁵

Geliş / Received: 06/02/2023

Revize / Revised: 08/06/2023

Kabul / Accepted: 17/08/2023

ABSTRACT

Tomato is one of the products with the highest production and consumption in the world, and it is among the sine quanon of human nutrition because of its high trade. In terms of plant yield, water deficiency is an important factor. In addition, salt stress in plants is an important limiting environmental factor affecting production. During the study period, the temperature values of the growing room were kept at 23 / 17 ±2 °C (day/night), 55–60% humidity, and under 8000 lux light intensity. In practice, irrigations of 25%, 50%, 75%, 100%, 125%, 150%, 175%, 200%, salt 50 mM, salt 100 mM, and salt 150 mM were performed. It was determined that the control plants under drought and salt stress gave poor and negative results in terms of plant growth. In our application, it was determined that tomato plants under drought, salt, and water stress (excessive water level) had a higher chlorophyll content than plants not exposed to drought. It was observed that the potassium ratio (%) of the tomato plant in the green and root parts of the tomato plant was higher in the control plants exposed to salt stress. It was determined that the potassium ratio (%) in the green and root parts of the tomato plant accumulated more in the control plants at irrigation levels of 100%, 125%, and 150%. In the study, it was determined that water and salt stress applications affect the growth and development of plants negatively, as seen in plants under stress (salt stress, water deficiency and excess). In addition, water plays a vital role for plants in the world.

Keywords- Tomato, Salt, Stress, Irrigation

ÖZ

Dünyada sebzelerde üretim ve insanların tüketim açısından domates en çok kullanılan ürünlerde ilk sırada yer almaktadır. Ayrıca ticaret konusunda ve insan beslenmesinde ise en önemli sebzelerindendir. Genel olarak abiyotik stres faktörleri bitkilerde, özellikle tuz stresi, su noksanlığı ve fazlalığı bitki büyümesini olumsuz etkilemektedir. Deneme Bahçe bitkileri bitki yetiştirme kontrolü odasında sıcaklık (gündüz/gece) 24 / 18 ±2 °C, ortalama nem % 60 ve 8000 lüks ışık şiddeti altında yetiştirilmiştir. Denemede farklı stresler (tuz stresi, su noksanlığı ve fazlalığı) uygulanmıştır. Uygulamalar; %25, %50, %75, %100, %125, %150, %175, %200, tuz 50 mM, tuz 100 mM ve tuz 150 mM şeklinde yapılmıştır. Stres altındaki bitkilerde (tuz stresi, su noksanlığı ve fazlalığı) kontrole göre bitki

¹Contact: metincakan73@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9657-1160>).

Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Sırnak University, 7300, İdil, Sırnak

^{2*} Corresponding author contact: yakhoundnejad@sirnak.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1435-864X>).

Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Sırnak University, 7300, İdil, Sırnak

³ Contact: dasgan@cu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0403-1627>)

Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Cukurova University, Sarıcam, Adana

⁴ Contact: temurbaki@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-5500-6635>).

Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Sırnak University, 7300, İdil, Sırnak

⁵ Contact: lale.ersoy@ozal.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0215-704X>).

Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Malatya Turgut Ozal University, Battalgazi, Malatya

gelişimi açısından daha az gelişim gözlemlenmiştir. Bitkilerde klorofil açısından kurak stres altındaki bitkiler Tuz ve su stresi (fazla su düzeyi) göre daha yüksek oranda belirlenmiştir. Domates bitkisinin, potasyum oranı (%) kök ve yeşil aksamında tuz stresinde, kontrol ve su fazlalığına göre yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Uygulamalar arasında ise potasyum içeriğinin kontrol (%100), %125 ve %150 sulama yeşil aksam ve kök kısmında daha yüksek oranda elde edilmiştir. Çalışmada stres (tuz stresi, su noksanlığı ve fazlalığı) altında olan bitkilerde görüldüğü gibi su ve tuz stres faktörlerinde bitkilerde büyüme ve gelişimi negatif yönde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca su dünyada bitkiler için hayati rol oynamaktadır.

Anahtar Kelimeler- Domates, Tuz, Stres, Sulama

I. INTRODUCTION

Tomato is one of the products with the highest production and consumption in the world, and it is one of the most important consumption sources of human nutrition because of its high trade. In addition to the fresh consumption of tomatoes, it is of great importance when it has many uses in the food industry, such as tomato paste, ketchup, sauce, tomato juice, tomato pickles, peeled tomatoes, tomato puree, diced tomatoes, sliced tomatoes, canned tomatoes, and dried tomatoes [1,2]. According to FAO 2020 data, tomato production ranks third after China and India with 186.821.220 tons in a 5.0511.983 ha area in the world and 13.204.010 tons in our country [3]. Drought stress is one of the abiotic stresses that negatively affects some of the morphological and physiological characteristics of plants. Especially when plants are exposed to drought for a long time, leaf water potential and stomatal opening slow down, resulting in decreases in the level of photosynthesis, and it has been reported that photosynthetic pigments and thylakoid membranes are damaged due to drought [4-7]. The tomato plant gives better results with low to moderate rainfall and monthly average temperatures of 21 to 23°C. Tomato plants are not frost tolerant. Long periods of dehydration or excessive watering should be avoided. It has been observed that open irrigation increases the water use efficiency in tomatoes, but there is an inconsistent decrease in yield. However, not all stages of growth in tomatoes are equally susceptible to soil moisture deficits, and low watering will be more beneficial during non-critical stages. The flowering and fruiting stages are very sensitive to water deficits [8]. Drought stress is considered one of the most repetitive and limiting environmental conditions for plant growth and good yield. Plant hormones under drought work together to achieve resource optimization [9]. Many of the high yielding plants are sensitive to salt stress. It is difficult for these plants to survive in salty environments. This causes great losses in yield. It is reported that due to the increase in salinity, it is estimated that agricultural lands may disappear by 50% in the next 25-30 years, for the continuity of agriculture [10-12]. The aim of this study is to investigate the effects of different salt concentrations and water stress on tomatoes at the young plant stage.

II. MATERIAL AND METHOD

This study was carried out in the cultivation and growth room (climate room) of the Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Sırnak University. The size of the growing room is around 20m². Tomato seeds were sown in viols on February 29. It was also planted in pots on March 30, 2020 after 3 leaves. The tomato seed used as the material was used as M-19 F1. A total of 3/1 ratio was used in the preparation of Peat + Perlite. Concentrations of elements in the nutrient solution of tomato plants used for cultivation in substrate culture (N 177.2 mg L⁻¹ -P 52.70 mg L⁻¹ - K 240.44 mg L⁻¹ - Mg 53.46 mg L⁻¹ - Ca 120.30 mg L⁻¹ - Fe 3.36 mg L⁻¹ - Mn mg L⁻¹ - B 0.45 mg L⁻¹ - Zn 0.50 mg L⁻¹ - Cu 0.10 mg L⁻¹ - Mo 0.05 mg L⁻¹) were used. In practice; different irrigations were applied as 25%, 50%, 75%, 100%, 125%, 150%, 175%, 200%, 50 mM, 100 mM and 150 mM salt. Plants to be exposed to water stress and salt stress were equally irrigated with standard nutrient solution until they reached the stage with 3-4 true leaves (Figure 1).



Figure 1. An image from 3 different applications

In the experiment, leaf temperature, chlorophyll in leaves and relative leaf water content [13], leaf area is measured by CI BIO-Science CI 202 model leaf area and Mineral Element Analysis [14] used according to methods.

A. Statistical analysis

All data presented for different nutrient levels, average of at least four replicates of each treatment. Data were numerically obtained using one-way analysis of variance (ANOVA) and tested for treatment with significant ($P \leq 0.05$) differences using the Tukey test.

B. Recording of climate values

Temperature and humidity values in the experimental growth and cultivation room were recorded every day and their averages were calculated (Figure 2).

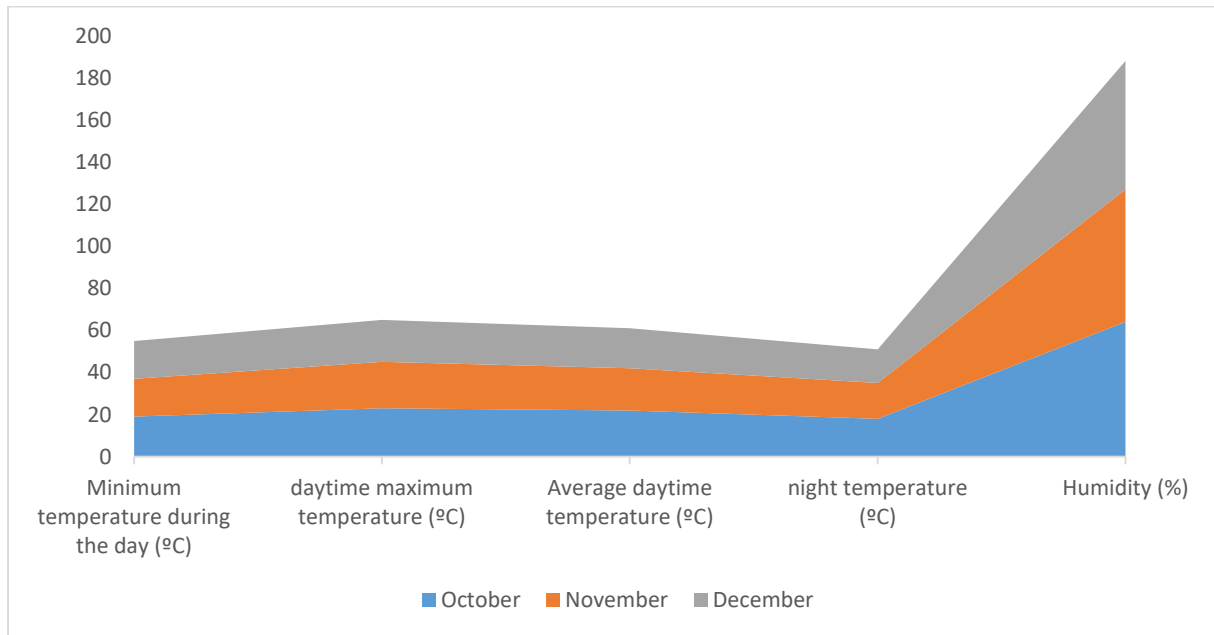


Figure 2. Climatic data of the study area

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Values of chlorophyll (SPAD) amount in leaves

1. 2. Chlorophyll measurements were carried out on the 15th and 30th days of seedling planting. In the first measurements, it was determined that the chlorophyll amount in the 75% irrigation application (59.33) had the highest average value, while the chlorophyll amount in the 125% irrigation application (51.63) had a lower effect compared to the other measurements. In the first measurements, the mean amount of chlorophyll (SPAD) was measured at 56.08 in the control group and all doses. These values are 50% irrigation (55.13), 100% irrigation (65.63), 125% irrigation (51.63), 150% irrigation (55.73), 175% irrigation (55.66), salt stress 100 (52.33) and salt stress 150 mM (55.63) applications were below the average in the amount of chlorophyll (SPAD) doses. In the second measurement, it was seen that the 25% irrigation (61.50) dose was numerically higher in the amount of chlorophyll (SPAD) compared to the control and other dose applications, while the 200% irrigation (36.57) dose was on the chlorophyll (SPAD) amount in the measurements compared to other measurements was found to have a lower effect. After the second measurements, depending on the effect of the doses, the average amount of chlorophyll (SPAD) was measured at (49.10). These values are 125% irrigation (49.08), 175% irrigation (39.01) 200% irrigation (36.57), salt stress 50 mM (45.01), salt stress 150 mM (47.50), It has been determined that the effects of doses on the amount of chlorophyll (SPAD) were below average and gave similar responses in terms of numerical data (Table 1). In our application, it was determined that the chlorophyll content of tomato plants under drought, salt, and water stress (excessive water level) and plants exposed to drought. It has been determined that there is an increase in the total chlorophyll density in the leaves due to the reduction of the transpiration area in order to minimize the amount of water caused by the reduction in the leaf surface. They reported that the decrease

in the amount of chlorophyll caused by drought stress applications generally causes damage to the chloroplast membrane, and drought stress causes the decrease in chlorophyll a and chlorophyll b content [15-18].

Table 1. Average values of leaf chlorophyll amount

Different stresses (%)	1 Chlorophyll measurement	2 Chlorophyll measurement
% 25 irrigation	59.06 a	61.50 a
% 50 irrigation	55.13 a	57.75 ab
% 75 irrigation	59.33 a	53.20 ac
% 100 irrigation	55.63 a	51.95 ac
% 125 irrigation	51.63 a	49.08 ac
% 150 irrigation	55.73 a	49.53 ac
% 175 irrigation	55.66 a	39.01 c
% 200 irrigation	58.93 a	36.57 c
Salt stress 50 mM	57.86 a	45.01 bc
Salt stress 100 mM	52.33 a	49.41 ac
Salt stress 150 mM	55.63 a	47.50 ac
Mean	56.08	49.10
LSD	9.48	14.88
P	0.6807	0.1172

*There is no difference between the averages shown with the same letter in the same column.

* Significant at $p \leq 0.05$. ** Significant at $p \leq 0.01$

B.Determination of values of leaf temperature measurement (°C)

Average values of temperature measurements of tomato plant applications used in the experiment and multiple comparisons are given in Table 2. In the leaf temperature measurements, 50% irrigation (18.10 °C) had the highest average values in temperature measurements, while salt had a lower effect on 150 mM irrigation (16.53 °C) measurements compared to other measurements. In the leaf temperature measurements, the average of the temperature gauges of the control group and all doses was 17.27 °C. These values are: 100% irrigation (17.26 °C), 150% irrigation (17.06 °C), 175% irrigation (17 °C), 200% irrigation (16.56 °C), Salt 100 mM irrigation (17.26 °C), Salt 150 mM irrigation (16.53 °C), doses below the average of the temperature meter (Table 2).

In their study of heat and drought stress separately on three tomato plants (Arvento, LA1994 and LA2093), it was found that exposure to a combination of heat and drought stress of tomato plant varieties gave the same reactions, and fresh and dry weight, leaf area and relative water yield in three tomato cultivars reported a significant decrease in content [19].

Table 2. Average values of leaf temperature measurement (°C)

Different stresses (%)	leaf temperature
% 25 irrigation	17.73 ab
% 50 irrigation	18.10 a
% 75 irrigation	17.83 a
% 100 irrigation	17.26 c
% 125 irrigation	17.30 c
% 150 irrigation	17.06 c
% 175 irrigation	17.00 c
% 200 irrigation	16.56 d
Salt stress 50 mM	17.36 bc
Salt stress 100 mM	17.26 c
Salt stress 150 mM	16.53 d
Mean	17.27
LSD	0.41
P	<.0001*

*There is no difference between the averages shown with the same letter in the same column.

* Significant at $p \leq 0.05$. ** Significant at $p \leq 0.01$

C.Average and relative leaf water content values (%) for the measurement of plant leaf areas (cm²)

The highest value in leaf area was 121 cm² at 125% irrigation level, and the lowest value was 58 cm² at salt 150 mM (control) irrigation level. When the values of the averages of plant leaf areas are examined, it is stated in Table 3 that the differences between the values are significant ($p < 0.05$) in terms of the numerical data (Table 3). In our drought, salt and water stress (excess water level) applications, it was determined that the leaf area was narrow in the measurements on leaf areas, remaining below the average at all irrigation levels in drought and salt applications. It has been determined that they have the largest leaf area in all measurements at 100% and 125% irrigation levels, and decreases in leaf area occur as water stress (excessive water level) and salt intensity increase. In our application, it was calculated that the width of the leaf area is directly proportional to the irrigation level, as

in the previous measurements. Steiner et al. [20], in their study, drought stress caused a significant decrease in leaf area compared to control plants. Leaf area measurements among the test plants were found to be high in Artvin Hopa (80.01 cm² plant⁻¹) and Kemer (52.44 cm² plant⁻¹) genotypes. Daşgan et al. [21], It has been observed that tomato plants exposed to drought, salt, and water stress have relatively less leaf area and a decrease in leaf proportional water content compared to control plants. During the experiment, the root weight of the tomato plant; The effects of different salt concentrations and water stress on tomatoes were measured by considering the vertical distance between the top of the plant and the soil surface. As a result of the calculations of the fresh weight of the leaf, the weight of the turgor water ratio, and the dry weight content of the leaf after the harvest, it was concluded about the proportional water ratio in the leaf. They stated that there was a positive correlation between the relative water content of the leaf and the proportional growth value as a result of the low level of drought stress used in tomato genotypes, but there was a negative correlation in terms of lipid peroxidation (MDA), H₂O₂, phenolic content, and proline content [22].

After the experiment was completed, the fresh leaf weights of the plant were recorded from each application at the harvest time, they were kept in water for 4 hours, taking the turgor weight, and then dried in an oven at 65 °C, and the dry weights were recorded by weighing. Average values of leaf dry matter amount (Table 3) given with statistical calculations. The effect of different applications on the wet and dry weight of the leaf was found to be significant. According to these measurement results, the highest relative leaf water content was reached at 75% irrigation (91.96%) levels. The lowest relative leaf water content value was determined at a salt 150 mM irrigation (76.84%) irrigation level. Leaf proportional water content average was measured as (83.75). These values are 25% irrigation (77.53%), 50% irrigation (77.79%), 125% irrigation (83.46), 200% irrigation (84.44%), salt 50 mM irrigation (78.08%), salt 150 mM irrigation (76.84%) doses of leaf proportional water content. found to be below average. relative leaf water content (%). Avcu et al. [23] the application was made on tomato plants with the addition of salt. As a result of the experiment, salt stress decreased the leaf stomatal conductivity and the relative leaf water content of the leaves in the plants compared to the control application. Abeer et al. [24], similar to our study, reported that 200 mM salt application significantly reduced the relative content of leaves compared to control plants.

Table 3. Average values of plant leaf area (cm²) and relative leaf water content (%)

Different Stresses (%)	leaf area index (cm ²)	relative leaf water content
% 25 irrigation	72.33 f	77.53 ef
% 50 irrigation	76 e f	77.79 df
% 75 irrigation	81 d e	91.96 a
% 100 irrigation	116.33 a	83.78 cd
% 125 irrigation	121 a	83.46 ce
% 150 irrigation	108.33 b	91.36 ab
% 175 irrigation	91 c	90.59 ab
% 200 irrigation	82 d	84.44 c
Salt stress 50 mM	76.33 def	78.06 df
Salt stress 100 mM	73.33 f	85.45 bc
Salt stress 150 mM	58 g	76.84 f
Mean	80.21	83.75
LSD	5.68	6.12
P	<.0001	<.0001*

*There is no difference between the averages shown with the same letter in the same column.

* Significant at p<0.05. ** Significant at p<0.01

D.Effect of drought, salt and water stress (excessive water level) on potassium (K) accumulation in tomato plants

The difference between the averages in K studies, which is one of the plant nutrients in the green and root parts of the plants, was found to be statistically significant (p<0.05). While this rate was found to be (4.43%) at 25% irrigation level, where drought and water stress were the most severe in the plant's green parts, this rate was determined as (5.66%) at 100% irrigation level. While this rate at 25% irrigation level, where drought and water stress are most severe in plant root parts, was determined as (0.77%), this rate was determined as (2.38%) at 100% irrigation level (Table 4). According to the results obtained in the study on potassium (K), the highest rate of salt mM 150 was found to be (7.51%) in the tomato plant exposed to salt stress in the green parts of the plant. The closest ratio to this was determined at (6.71 %) at the salt 100 irrigation (control) irrigation level and remained above the average and took place in the same group (Table 4). Ullah et al. [25] reported that water stress, which is the most important factor in plant growth, weakens root movement in plants and adversely affects water and nutrients taken from the soil. Ali and Rab reported that drought stress reduces K concentrations in tomatoes under drought and salinity conditions [26].

In the studies of Ca, one of the plant nutrients in the green and root parts of the plants, the difference between the averages was found to be statistically significant ($P < 0.05$). While this rate was (1.04%) at 25% irrigation level, where drought and water stress were most severe in plant's green parts, this rate was (2.38) at 100% irrigation level. While this rate was determined as (0.63%) at 25% irrigation level, where drought and water stress were the most severe in plant root parts, this rate was determined as (0.96%) at 100% irrigation level. It has been identified (Table 4). While calcium (Ca) was the most abundant in plant green parts (2.38%), this rate was found at 100% (control) irrigation level (2.38%) (Table 4). Considering the Ca results in the root parts of the plants, the highest rate (0.96%) was reached, while this rate was stated as (0.96%) at 100% (control) irrigation level (Table 4). In the studies of Günes et al. [27] on chickpea plants, it was reported that N, K, P, and Ca minerals accumulate more in the tissues of drought-sensitive plants during drought stress applications and that growth inhibition gradually decreases. Aktaş [28], Daşgan et al. [29] in their study, it was stated that plants showed different defense and sensitivity levels in K, Ca, and Na ion contents under drought conditions.

Table 4. Average values of potassium (K), calcium (Ca) ratio (%) in green and root parts of tomato plant

Different stresses (%)	Amount of potassium in the leaf	Amount of potassium in the root	Amount of calcium in the leaf	Amount of calcium in the root
% 25 irrigation	4.43 de	0.77 cde	1.04 e	0.63 dg
% 50 irrigation	3.56 g	0.61 f	0.88 ef	0.55 fg
% 75 irrigation	3.38 g	0.65 ef	0.74 f	0.51 g
% 100 irrigation	5.66 c	2.38 a	2.38 a	0.96 a
% 125 irrigation	4.74 d	1.07 b	2.22 a	0.88 ab
% 150 irrigation	4.45 de	1.11 b	1.93 b	0.70 cf
% 175 irrigation	4.13 ef	0.81 cd	1.69 c	0.73 be
% 200 irrigation	3.60 fg	0.79 cde	1.37 d	0.60 eg
Salt stress 50 mM	6.32 b	0.74 def	1.35 d	0.74 be
Salt stress 100 mM	6.71 b	0.89 c	1.39 d	0.76 bd
Salt stress 150 mM	7.51 a	0.89 c	1.40 d	0.83 ac
Mean	4.95	0.97	1.49	0.71
LSD	0.53	0.14	0.16	0.15
P	<.0001	<.0001	<.0001	0.0002

*There is no difference between the averages shown with the same letter in the same column.

* Significant at $p \leq 0.05$. ** Significant at $p \leq 0.01$

IV. CONCLUSION

Drought stress, salt stress, and water stress (excessive water level) caused a decrease in both the green parts and the mineral nutrient contents of potassium and calcium examined in the leaves of the tomato genotype. In the root region, it was determined that potassium and calcium increased in the green parts and root region due to salt accumulation. Among the stresses applied in general, drought stress, salt stress, and water stress (excess water level) are among the most effective stress levels, water stress (excess water level) is 125% irrigation, drought stress is 75% irrigation, and salt stress is more positive in 50 mM applications.

ACKNOWLEDGMENT

I would like to thank Sırnak University Scientific Research Projects Unit for funding this study with the project number 2020.FLTP.13.01.02. This article was produced from the Metin ÇAKAN (2021) master's thesis.

KAYNAKLAR

- [1] Sönmez, K., & Ellialtıoğlu, Ş. Ş. (2014). Domates, karotenoidler ve bunları etkileyen faktörler üzerine bir inceleme. *Derim*, 31(2),107-130.
- [2] Ertürk, Y.E., & Çirka, M. (2015). Türkiye’de ve Kuzey Doğu Anadolu Bölgesi (KDAB)’nde Domates Üretimi ve Pazarlaması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 25(1), 84-97.
- [3] FAO, (2020). <https://www.google.com/search?q=fao+stat+2020&oq=fao+stat+2020&aqs=chrome.69i57j0i13i512j0i22i30i6j0i22i30i625.6702j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- [4] Fahad, S., Bajwa, A. A., Nazir, U., Anjum, S. A., Farooq, A., Zohaib, A., Sadia, S., Nasim, W., Adkins, S., Saud, S., Ihsan, M. Z., Alharby, H., Wu, C., Wang, D., & Huang, J. (2017). Crop production under drought and heat stress: plant responses and management options. *Frontiers in Plant Science*, 8, 1147. doi:10.3389/fpls.2017.01147.
- [5] Ghahremani, Z., Mikaealzadeh, M., Barzegar, T., & Ranjbar, M. E. (2021). Foliar application of ascorbic acid and gamma aminobutyric acid can improve important properties of deficit irrigated cucumber plants (*Cucumis sativus* cv. *Us*). *Gesunde Pflanzen*, 73(1), 77-84.

- [6] Kalaji, H. M., Jajoo, A., Oukarroum, A., Brestic, M., Zivcak, M., Samborska, I. A., Cetner, M. D., Łukasik, I., Goltsev, V., & Ladle, R. J. (2016). Chlorophyll a fluorescence as a tool to monitor physiological status of plants under abiotic stress conditions. *Acta Physiologiae Plantarum*; 38(4), 102.
- [7] Nadali, F., Asghari, H. R., Abbasdokht, H., Dorostkar, V., & Bagheri, M. (2021). Improved quinoa growth, physiological response, and yield by hydropriming under drought stress conditions. *Gesunde Pflanzen*, 73(1), 53-66.
- [8] Liu, J., Hu, T., Feng, P., Wangand, L., & Yang, S. (2018). Tomato yield and water use efficiency change with various soil moisture and potassium levels during different growth stages. *PLoS ONE*, 14(3), e0213643. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213643>.
- [9] Christmann, A., Moes, D., Himmelbach, A., Yang, Y., Tang, Y., & Grill, E. (2006). Integration of abscisic acid signalling in to plant responses. *Plant Biology*, 8, 314– 325.
- [10] Ahmadi, A., Emam, Y., & Pessaraklı, M. (2009). Response of various cultivars of wheat and maize to salinity stress. *Journal of Food, Agriculture Environment*, 7, 123-128.
- [11] Bonilla, P., Dvořák, J., Mackill, D., Deal, K., & Gregorio, G. (2002). RFLP and SSLP mapping of salinity tolerance genes in chromosome 1 of rice (*Oryzasativa L.*) using recombinant in bredlines. *Philippine Agricultural Scientist*, 85, 68–76.
- [12] Munns, R. (2002). Comparative physiology of salt and water stress. *Plant, Cell and Environment*, 25, 239–250. <https://doi.org/10.1046/j.0016-8025.2001.00808.x>.
- [13] Birgin Ö., Akhoundnejad Y., & Daşgan H. Y. (2021). The effect of foliar calcium application in tomato (*Solanum lycopersicum l.*) under drought stress in greenhouse conditions. *Applied Ecology and Environmental Research*, 19 (4), 2971–2982. doi: 10.15666/aeer/1904_29712982.
- [14] Jones, J.B. (2001). Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. *CRC Press*. pp, 384.
- [15] Ahmed, H. G. M., Zeng, Y., Yang, X., Anwaar, H. A., Mansha, M. Z., Hanif, C. M. S., İkrām, K., Ullah, A., & Alghanem, S.M.S. (2020). Conferring drought-tolerant wheat genotypes through morpho-physiological and chlorophyll indices at seedling stage. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(8), 2116-2123. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.06.019>.
- [16] Arslan, Ö. (2018). Su kıtlığına maruz bırakılmış C3 ve C4 bitkilerinin fotosentetik aktiviteilerinin belirlenmesi. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(4), 47-54.
- [17] Kıran, S., Özkay, F., Kuşvuran, Ş., & Ellialtıoğlu, Ş. Ş. (2014). Tuz stresine tolerans seviyesi farklı domates genotiplerinin kuraklık stresi koşullarında bazı özelliklerinde meydana gelen değişimler. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University*, 31(3),41-48
- [18] Yıldırım, E. D., & Güneş, H. (2021). Tuz ve kuraklık stresi altında yetiştirilen buğday bitkisine (triticum aestivum l.) silikon uygulamalarının bazı stres parametreleri üzerine etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(4), 2559-2572. DOI: 10.21597/jist.915426.
- [19] Zhou, R., Yu, X., Ottosen, C., Rosenqvist, E., Zhao, L., Wang, Y., Yu, W., Zhao, T., & Wu, Z. (2017). Drought stress had a pre dominant effect over heat stress on three tomato cultivars subjected to combined stress. *BMC Plant Biology*, 17, 24.
- [20] Steiner, F., Zuffo, A. M., da Silva Oliveira, C. E., Ardon, H. J. V., de Oliveira Sousa, T., & Aguilera, J. G. (2022). Can potassium fertilization alleviate the adverse effects of drought stress on soybean plants?. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, 15(1), 1-17. DOI:10.17765/2176-9168.2022v15n1e8240.
- [21] Daşgan, H. Y., Bayram, M., Kuşvuran, Ş., Çoban, G. A., & Akhoundnejad, Y. (2018). Screening of Tomatoes for Their Resistance to Salinity and Drought Stress. *Journal of Biology, Agriculture and Healthcare*, 8(24), 2018.
- [22] Sanchez-Rodriguez, E., Rubio-Wilhelmi, M., Cervilla, L. M., Blasco, B., Rios, J. J., Rosales, M. A., & Ruiz, J. M. (2010). Genotypic differences in some physiological parameters symptomatic for oxidative stress under moderate drought in tomato plants. *Plant Science*, 178, 30-40. doi:10.1016/j.plantsci.2009.10.001.
- [23] Avcu, S., Akhoundnejad, Y., & Daşgan, H. Y. (2013). Domateste tuz stresi üzerine selenyum ve silikon uygulamalarının etkileri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 6(1), 183-188. ISSN: 1308-3945, E-ISSN: 1308-027X.
- [24] Abeer, H., Abd-Allah, E. F., Alqarawi, A. A., & Egamberdieva, D. (2015). Induction of salt stress tolerance in cowpea (*Vigna unguiculata L.*) Walp.] by arbuscular mycorrhizal fungi. *Legume Research*, 38(5), 579 - 588. Print ISSN:0250-5371 / Online ISSN:0976-0571.
- [25] Ullah, H., Santiago-Arenos, R., Ferdous, Z., Attia, A., & Datta, A. (2019). Chapter Two – Improving water use efficiency, nitrogen use efficiency, and radiation use efficiency in field crops under drought stress: A review. *Advances in Agronomy*, (156), 109-157. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.02.002>.
- [26] Ali, S. G., & Rab, A. (2017). The Influence of salinity and drought stress on sodium, potassium and proline content of *Solanum Lycopersicum L.* Cv. Rio Grande. *Pakistan Journal of Botany*, 49(1), 1-9.
- [27] Günes, A., Çiçek, N., İnal, A., Alpaslan, M., Eraslan, F., Güneri, E., & Güzelordu, T. (2006). Genotypic response of chickpea (*Cicer arietinum L.*) cultivars to drought stress implemented at pre-and post-anthesisstages and its relations with nutrient. *Plant Soil Environonment*, 52(8), 368- 376.

- [28] Aktaş, H. (2002). *Biberde Tuza Dayanıklılığın Fizyolojik Karakterizasyonu ve Kalıtımı*. (Doktora tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [29] Daşgan, H. Y., Aktaş, H., & Abak, K. (2007). Tuzgözü Çevresinden Toplanan Bazı Kavun Genotiplerinin In Tuzluluğa Tolerans Düzeylerinin Erken Bitki Gelişme Aşamasında İncelenmesi. *VI. Sebze Tarımı Sempozyumu Bildirileri*, 19-22 Eylül 2006, 408-413, Kahramanmaraş.



Araştırma Makalesi – Research Article

Beton-Dolgu Çelik Tüplü Kompozit Kolonların Nihai Eksenel Yük Taşıma Kapasitesi Tahmininde MARS, RVM ve ANN-Tabanlı Modellenmesinin Karşılaştırılması

Comparing MARS, RVM, and ANN-based modeling approaches with existing computation approaches for estimating the ultimate capacity of concrete-filled steel tube composite columns

Çiğdem Avcı Karataş^{1*}

Geliş / Received: 04/02/2023

Reviz / Revised: 30/05/2023

Kabul / Accepted: 04/07/2023

ÖZ

Beton-dolgu çelik tüplü kompozit kolonlar (BDÇTKK), özellikle büyük eğilme rijitlikleri, süneklik ve enerji sönmüleme kapasitesi bakımından yapı davranışını iyileştirici/geliştirici bir tercih haline gelmiştir. Çok değişkenli adaptif regresyon eğrileri (MARS), ilgililik vektör makinesi (RVM), ve yapay sinir ağları (ANN)-tabanlı modellere dayalı pratik tasarım metodolojisi yaklaşımları arasındaki karşılaştırmalar Avcı Karataş tarafından önceki çalışmalarında sunulmuştur. Bu araştırma makalesinde, literatürde geliştirilmiş üç boyutlu (3D) doğrusal olmayan sonlu elemanlar yöntemi (FEM) (3D-FEM) ve basitleştirilmiş sayısal/numerik modelleme (NM) sonuçları, dairesel ve kısa/stub BDÇTKK'ın nihai yük taşıma kapasitesinin tahmin edilmesine yönelik yazarın söz konusu bu çalışmalarında sunulan hesaplama yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Modellemede daha doğru bir tahmin sağlamak için dairesel BDÇTKK'ın geometrik ve mekanik özelliklerinden kapsamlı bir deneysel veri seti/kümesi sunulmuştur. Kompozit kolon yükseklik, kesit çapı, çelik tüp et kalınlığı, çelik akma ve kuşatılmamış beton basınç dayanımları, çelik ve beton elastisite modülü parametreleri, deneysel veri setinin geometrik ve malzeme karakteristikleridir. Dairesel kısa BDÇTKK'ın, 3D-FEM, NM ile MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellemeye dayalı tahmin edilen nihai eksenel basınç yükü kapasitesinin, deneysel olarak ölçülen değerlerle karşılaştırılabilir olduğu, bu özgün çalışma kapsamında detaylı olarak incelenmiştir. Tahmin edilen ile deneysel nihai eksenel yük oranlarının minimum ve maksimum değerleri, MARS-tabanlı modelde, (P_u^{MARS}/P_u^E), 0.87 ile 1.10 aralığında, RVM-tabanlı modelde, (P_u^{RVM}/P_u^E), 0.90 ile 1.06 arasında, ANN-tabanlı modelde, (P_u^{ANN}/P_u^E), 0.92 ile 1.04 arasında değiştiği bulunmuştur. MARS ve RVM-tabanlı modeller kadar güçlü istatistiksel modelleme araçlarından biri olan ANN-tabanlı modellemeden, bu makale kapsamında incelenen deneysel veri sonuçlarıyla en uyumlu ve yakın performans sonuçları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Çok değişkenli adaptif regresyon eğrileri (MARS), İlgililik vektör makinesi (RVM), Yapay sinir ağı (ANN), Doğrusal olmayan sonlu elemanlar modeli (FEM), Beton-dolgu çelik tüplü kompozit kolonlar

ABSTRACT

The ductility and energy absorption characteristics of concrete-filled steel tube columns (CFSTCCs) make these columns a good choice. In this paper, the three-dimensional (3D) nonlinear finite element method (FEM) (3D-

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: cigdem.karatas@yalova.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6383-1376>)

Ulaştırma Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, 77200, Yalova, Türkiye

FEM) modeling, and simplified numerical modeling results, are compared to those of the computation methods presented in previous studies on estimating the ultimate load capacity of circular stub concrete-filled steel tube composite columns (CFSTCCs). Another comparison between practical design methodology approaches based on advanced analyses, namely, multivariate adaptive regression splines (MARS), relevance vector machine (RVM), and artificial neural network (ANN)-based models were also presented by Avcı-Karatas. In order to improve the accuracy of the modeling process and achieve more precise predictions, a thorough set of experimental data was collected. This data encompassed the geometrical and mechanical properties of circular CFSTCC, including parameters such as height, diameter, thickness, steel yield stress, unconfined concrete strength, and Young's modulus for steel. In the present study, it is found that the predicted ultimate axial compression load capacity of circular stub CFSTCCs based on 3D-FEM, numerical modeling, and MARS, RVM, and ANN-based modeling is comparable with the experimentally measured values. In the MARS-based model, the minimum and maximum values of the predicted-to-experimental ultimate axial load ratios (P_u^{MARS}/P_u^E) were found to range from 0.87 to 1.10. For the RVM-based model, the ratios (P_u^{RVM}/P_u^E) varied between 0.90 and 1.06. Similarly, in the ANN-based model, the ratios (P_u^{ANN}/P_u^E) ranged from 0.92 to 1.04. As powerful statistical modeling tools as MARS- and RVM-based models are, ANN-based models, achieve high computational efficiency in terms of accuracy in the context of this paper.

Keywords- *Multivariate adaptive regression splines (MARS), Relevance vector machine (RVM), Artificial neural network (ANN), Nonlinear finite element model (FEM), Concrete-filled steel tube composite columns*

I.GİRİŞ

Beton ve çeliğin karma/hibrit olarak birlikte kullanıldığı kompozit taşıyıcı sistemler (örneğin; kompozit döşeme, kompozit kiriş ve kompozit kolon), yapının taşıyıcı sistem maliyetine önemli ölçüde ekonomi sağlamaktadırlar. Kolonların sargılama etkisi ile beton dayanımı artmaktadır. Ayrıca, çelik tüpün lokal/yerel burkulması, yük taşıma kapasitesini artırmaya yardımcı olan beton tarafından önlenmektedir. Beton-dolgu çelik tüplü kompozit kolonlar (BDÇTKK), yüksek mukavemet, deprem sünekliliği ve büyük enerji sönümlenme kapasitesi gibi özellikleriyle çelik ve betonun avantajlarını bir araya getirerek, inşaat endüstrisinde çeşitli uygulamalar için önemli yapısal ve ekonomik faydalar sunan bir yapısal sistemdir [1]. BDÇTKK davranışsal avantajları literatürde deneysel birçok bilimsel çalışma ile kanıtlanmıştır [2–17]. Pour ve diğ. [18] çalışmalarında, farklı enkesit, farklı beton basınç ve çelik çekme dayanımı özellikleri olan BDÇTKK üzerinden elde edilen sonuçları, mevcut tasarım yönetmelikler ve daha önce yapılmış mevcut modellemeler ile karşılaştırmışlardır. Dairesel enkesitli [2, 19–25], eliptik enkesitli [26, 27], kare enkesitli [25, 28, 29] ve dikdörtgen enkesitli [3, 30] olmak üzere farklı enkesitli BDÇTKK, çeşitli inşaat mühendisliği yapılarında üstün mekanik özelliklerinden çok yönlü faydalanılarak kullanılmış ve üzerine birçok çalışma alanda uzman araştırmacılar tarafından literatüre kazandırılmıştır. BDÇTKK'ın analitik yöntemlerle modellenmesinde, dairesele enkesitliler için Sakino ve diğ. 2004 [2] ile Wang ve Han [8], kare enkesitliler için Han ve diğ. [31] çalışmalarında, gerilme-şekil değiştirme eğrisi için model önermişlerdir. Analitik olarak zor/olanaksız bir problemin çözümü için numerik/sayısal analiz yöntemler kullanarak (örneğin; sonlu elemanlar yöntemi (SEY/FEM)), optimal yaklaşım veren, faydalı ve anlamlı sonuçlar elde etmek mümkündür. BDÇTKK'ın FEM ile modellenmesi konusunda, farklı enkesitler üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [32–35]. Nümerik analiz alanında geliştirilmiş FEM çözümlenmeleri için en kapsamlı ticari yazılımlara örnek olarak ANSYS ve ABAQUS verilebilir. BDÇTKK'ın eksenel basınç yüklemesi altında davranış simülasyonu/benzetimi için, bu gibi yazılımları kullanarak çelik ve beton malzemesi için en uygun üç boyutlu (3D) olarak mekanik katı modellemenin yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır [3, 32, 33, 36, 37]. BDÇTKK'ın taşıma gücü kapasitesi, çelik tüpün kalınlığı, enkesit şekli, narinlik oranı, çekme dayanımı ve beton dolgunun basınç dayanımı gibi geometrik/mekanik özelliklerine bağlıdır [2–3, 22, 38–41]. Farklı beton kalitesine sahip BDÇTKK 'lar üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır [4, 12, 42–44]. “Specification for Structural Steel Buildings” (ANSI/AISC 360–16) [45], “American Concrete Institute” (ACI 318) [46], “Eurocode 4” (EC4) [47] ve “Australian Standards” (AS 4100) [48] gibi tasarım yönetmeliklerinin, normal ve yüksek mukavemetli BDÇTKK'ın eksenel yük kapasitelerini, ihtiyatlı bir yaklaşımla tahmin ettiğini ve özellikle EC4'ün tahmin sığasının gereğinden fazla yüksek olduğunu gösteren parametrik çalışmalar bulunmaktadır [49–50].

BDÇTKK'ın, eksenel yük taşıma kapasitesinin belirlenmesi, doğrusal olmayan, çok değişkenli, farklı malzeme özelliklerine ilişkin parametreleri ve enkesit şekillerinin etkisini dikkate alan kompleks bir problem olduğu için daha verimli sonuç veren güçlü tekniklerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [51]. Çeşitli yüklemeler altında yapıların/yapısal bileşenlerin davranışlarını tahmin etmek için, yapay sinir ağları (ANN), gauss süreç regresyonu (GPR), destek vektör makinesi (SVM), en küçük kareler destek vektör makinesi (LS-SVM), çok değişkenli adaptif regresyon eğrileri (MARS), ilgililik vektör makinesi (RVM) ve aşırı öğrenme makinesi (ELM),

çeşitli gelişmiş istatistiksel modeller veya meta modeller (MM) geliştirilmiştir [52–56]. Her regresyon modelinin kendi yararları ve sınırlamaları mevcuttur. Le [57] çalışmasında, kare enkesitli BDÇTKK'nın, yük taşıma kapasitesini tahmin etmek için, makine öğrenmesi (ML) modellerinden biri olan GPR modeli geliştirilmiştir. Dairesel enkesitli BDÇTKK'nın, doğrusal olmayan özellikleri (örneğin; çelik tüpün uzunluğu ve et kalınlığı, kompozit kolonun uzunluk/çap oranı, beton basınç dayanımı) ile nihai yük kapasitesini tahmin etmek için, SVM'ye dayalı destek vektörü regresyonu (SVR) ve gri kurt optimizasyonunu (GWO) kullanan bir yapay zeka (AI) modeli Ngo ve diğ. [58] tarafından oluşturulmuştur. Avcı Karataş önceki çalışmalarında, MARS [52], RVM [54] ve ANN [55] -tabanlı modelleme kavramlarına dayalı, eksenel yüklü dairesel ve kısa BDÇTKK'nın, yük taşıma kapasitesini tahmin etmek için modeller geliştirmiştir. Yapı mühendisliği ile ilgili bu uygulama geliştirme araştırmasında, dairesel ve kısa BDÇTKK'nın nihai yük kapasitesini tahmin etmek için alternatif MARS, RVM ve ANN-tabanlı istatistiksel modelleme tekniklerinin, Katwal ve diğ. [59] tarafından geliştirilen üç boyutlu (3D) FEM (3D-FEM) ve numerik/sayısal modellemeler ile karşılaştırmaları gerçekleştirilmiştir. Böylece, Avcı Karataş'ın çalışmalarında [52, 54–55] geliştirilen, MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellere ilişkin elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve tespit edilen farklılıklar açıklanarak vurgulanmıştır.

Yayıllı plastisite modeli ile analizde, en iyi modelleme tekniklerinden biri; bir eleman üzerindeki belli sayıda noktadaki kesitlerden, plastik/elastik olmayan davranışın, fiber elemanlarla kontrol edilmesidir. BDÇTKK için basitleştirilmiş sayısal modellemeler, giriş fiber eleman (FBE) modeli kullanılarak gerçekleştirilebilir. Genel burkulma davranışı olmayan, ancak yerel burkulmaların söz konusu olduğu kompozit stub kolonlarda, sargı etkisini gerçekleştiren çelik tüp ile bu tüpün içerisinde, çembersel gerilme etkisinde kalan beton arasındaki gerçek etkileşimin ve yerel burkulma etkilerinin hesaba katılması bakımından, FBE modeliyle tanımlamanın zorlukları bulunmaktadır ve bu modelin çözüm süresi uzundur. Literatürde BDÇTKK için FBE modeli kullanılan çalışmalar mevcuttur, ancak geliştirilen bu modeller, özellikle hızlı gelişen yapı teknolojisi karşısında uygulamada yetersiz kalmıştır. Bu nedenle, BDÇTKK'nın, inşaat sektöründeki yüksek mukavemetli malzeme kullanımına yönelik evrimi/eğilimi bakımından, basit, çözüm süresini iyileştiren verimli ve doğru yapı davranışını yansıtan daha güçlü bir model geliştirilmesine halen ihtiyaç duyulmaktadır. Katwal ve diğ. [59], literatürden, çelik akma dayanımı, beton basınç dayanımı, geometri ve malzeme özelliklerindeki parametre değişimlerini kapsayan 150 deneysel veriyi kullanarak, dairesel stub BDÇTKK'nın, basitleştirilmiş numerik modellemesi (NM) ile Tao ve diğ. [32] tarafından önerilen FEM modelini geliştirerek, 3D sonlu elemanlar analizi (FEA) ile elde edilen verinin regresyon analizi sonucu beton ve çelik malzeme davranışının gerçeğe yakın FBE modellerini çalışmalarında sunmuşlardır. Bu makalenin ana hedefi, Avcı Karataş [52, 54–55] tarafından geliştirilen MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellemelerden, MATLAB® (matrix laboratory) yazılımı ile elde edilen sayısal tahmin sonuçlarını, aynı veri setinin/kümesinin kullanıldığı Katwal ve diğ. [59] tarafından geliştirilen NM ve 3D-FEM tahmin sonuçları ile karşılaştırmaktır. İlgili literatür kapsamı verildikten sonra, makale aşağıda verilen şu bölümlere göre düzenlenmiştir: Bölüm II'de, dairesel BDÇTKK'nın deneysel veri kümesi ve model geliştirici parametre limitleri sunulmuştur. NM ve 3D-FEM modelleri kullanılarak dairesel stub BDÇTKK'nın nihai eksenel yük kapasitesinin tahminine ilişkin detaylı literatür Bölüm III'te derlenmiştir. Bölüm IV'te, girdi ve üretilen çıktı parametreleri açıklanmıştır. Bölüm V'te, Avcı Karataş [52, 54–55] tarafından geliştirilen analitik modellerin önemli noktalarına değinilmiştir. İlk olarak, NM ve 3D-FEM modellemelerin tablolaştırılmış sayısal tahminleri, uygun eleme için, MARS-tabanlı modelleme ile karşılaştırılmış ve Bölüm VI'da sunulmuştur. Avcı Karataş tarafından aynı deneysel veri seti kullanılarak geliştirilen analitik model sonuçlarının karşılaştırması, değerlendirilmesi ve geliştirilen modellerin üstünlük/avantajları Bölüm VII'de belirtilmiştir. Özellikle kompozit kolonların eksenel yük taşıma kapasitesi hesaplamaları ANSI/AISC 360–16 ve EC4 tasarım şartnamelerinin konusu olduğundan, BDÇTKK için bu şartnamelerdeki beton dolgulu kompozit kolon kapasite formüllerinin çalışma sonuçlarıyla karşılaştırması, Bölüm VIII'de verilmektedir. Çalışmada, şartnamedeki formüller, modelleme parametrelerinin BDÇTKK'nın kapasitesi üzerindeki etkisini göstermek için tanımlanmıştır [60–61]. Son olarak, Bölüm IX'da çalışma bulguları, çalışmanın kısıtları çerçevesinde özetlenerek yapı ve deprem mühendisliğine yönelik uygulama bazlı bu araştırma makalesi sonuçlandırılmıştır.

II. VERİ KÜMESİ

Eksenel basınç yükleri altındaki, dairesel BDÇTKK'nın performansına yönelik deneysel araştırmalar, literatürde sıklıkla bildirilmiştir. Çalışmanın ele aldığı deneysel veri kümesinin niteleyicileri Şekil 1'de verilmektedir. Nihai eksenel yük kapasitesinin, P_u , tahmini için, çelik tüp kesit dış çapı, D , çelik tüp et kalınlığı, t , beton basınç dayanımı, f_c , beton elastisite modülü, E_c , çelik akma dayanımı, f_y , çelik elastisite modülü, E_s , kompozit kolonun boyu, L , ve sargılama etki faktörü, ξ , gibi çeşitli faktörlere bağlı 150 dairesel stub BDÇTKK için deneysel veri kümesi, 22 farklı referanstan toplanarak Avcı Karataş tarafından önceki çalışmalarında [52, 54–55] MARS, RVM ve ANN-tabanlı modelleri geliştirmek ve doğrulamak için kullanılmıştır. Tablo 1'de, dairesel BDÇTKK'nın beton ve çelik malzeme ve geometrik parametre özellikleri, eksenel yük altında farklı sargılama faktörü ve göçme yükleri verilmektedir. Veri kümesi sırasıyla, akma dayanımı normal~yüksek mukavemetli olan

çelik ($f_y = 186\sim 853$ MPa), beton dayanımı normal~ultra yüksek mukavemetli beton ($f_c = 18\sim 193$ MPa), dairesel kesitlerin çelik tüp dış çapı ($D = 60\sim 450$ mm), çapın dış tüpün et kalınlığa oranı ($D/t = 17\sim 221$) ve kolon boyunun dış çapa oranına ($L/D = 1.8 - 4.9$) göre değişkenlik gösteren geniş bir skalada verilmiştir. Tablo 1'den açıkça görüldüğü üzere, çalışmada ele alınan kısa kolon numunelerinin beton elastisite modülü, (E_c), 17810 MPa~66000 MPa ve çelik elastisite modülü, (E_s), 177000 MPa~213000 MPa aralığında değişmektedir. Model geliştirilirken bu varyasyonlarda dikkate alınarak daha güçlü bir model elde edilmesi hedefi gerçekleştirilmiştir. Stub ve uzun BDÇTKK'nın tanımında, ANSI/AISC 360-16 ve EC4 tamamen farklı görüştedirler ve "stub" BDÇTKK için L/D oranı limiti 4'e eşit/küçük olarak belirtmişlerdir.

BDÇTKK için Tablo 1'de verilen deneysel veri kümesi incelendiğinde, kompozit kolonlar, eksenel basınç yükü alan stub kolonlar olarak değerlendirilmiştir. L/D oranı, kolon kapasitesi üzerinde doğrudan etkisi olan önemli bir parametredir. Diğer taraftan, D/t ve ξ 'ün, BDÇTKK'nın davranış performansı üzerinde doğrudan bir etkisinin olmadığını gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [61]. Dairesel kesitli çelik dış tüp içerisindeki beton, yeterli sargılama etkisi altında çembersel gerilmeye maruz kaldığında, beton basınç dayanım kapasitesi artacaktır. ξ 'nü etkileyen diğer parametreler ise, D/t oranı, beton ve çelik malzeme mukavemetleridir. Avcı Karataş'ın [52, 54-55] çalışmalarında geliştirilen modeller, kapasite hesap tahminlerindeki olası hata/karmaşıklık ile BDÇTKK'nın, doğrusal ve doğrusal olmayan gerçek davranışını etkileyen davranış parametrelerini dikkate alarak gerçekleştirilen, nihai yük kapasitesinin sayısal tahmin sonuçlarının saçılma genliklerini azaltmayı, böylelikle, deneysel sonuçlara yakınsamayı artırmayı hedefleyen alternatif yaklaşımlardır.

Tablo 1. Veri kümesi

Kaynak	Numune	D (mm)	t (mm)	f_c (MPa)	E_c (MPa)	f_y (MPa)	E_s (MPa)	L (mm)	ξ	D/t	L/D	P_u (kN)
Gardener ve Jacobson [62-63]	C-SPECIMEN8	120.8	4.06	34.40	27566	452	191536	241.3	1.962	30	2.0	1201
	C-SPECIMEN9	120.8	4.09	29.58	25562	452	191536	241.4	2.300	30	2.0	1201
	C-SPECIMEN10	120.8	4.09	25.92	23928	452	191536	241.4	2.625	30	2.0	1112
	C-SPECIMEN13	152.6	3.18	20.89	21482	415	203395	304.8	1.766	48	2.0	1201
	C-SPECIMEN14	152.6	3.15	23.10	22589	415	203395	304.8	1.581	48	2.0	1201
	C-SPECIMEN4	101.7	3.07	31.16	26236	605	207050	203.3	2.575	33	2.0	1068
	C-SPECIMEN3	101.7	3.07	34.13	27458	605	207050	203.3	2.351	33	2.0	1112
	C-SPECIMEN3a	169.3	2.62	36.54	28411	317	195811	305	0.563	65	1.8	1307
Tomii ve diğ. [23]	C-4HN	150	4.3	28.71	25183	280	209720	450	1.222	35	3.0	1203
	C-4HN	150	4.3	28.71	25183	280	209720	450	1.222	35	3.0	1225
	C-4HN	150	4.3	28.71	25183	280	209720	450	1.222	35	3.0	1200
	C-3HN	150	3.2	28.71	25183	287	190120	450	0.911	47	3.0	1040
	C-3HN	150	3.2	28.71	25183	287	190120	450	0.911	47	3.0	998
	C-3HN	150	3.2	28.71	25183	287	190120	450	0.911	47	3.0	980
	C-2HN	150	2	28.71	25183	336	211680	450	0.65	75	3.0	882
	C-2HN	150	2	28.71	25183	336	211680	450	0.65	75	3.0	882
	C-4MN	150	4.3	21.95	22020	280	209720	450	1.599	35	3.0	1065
	C-4MN	150	4.3	21.95	22020	280	209720	450	1.599	35	3.0	1087
	C-4MN	150	4.3	21.95	22020	280	209720	450	1.599	35	3.0	1096
	C-3MN	150	3.2	21.95	22020	287	190120	450	1.191	47	3.0	841
	C-3MN	150	3.2	21.95	22020	287	190120	450	1.191	47	3.0	840
	C-3MN	150	3.2	21.95	22020	287	190120	450	1.191	47	3.0	858
	C-2MN	150	2	21.95	22020	336	211680	450	0.85	75	3.0	773
	C-2MN	150	2	21.95	22020	336	211680	450	0.85	75	3.0	756
	C-4LN	150	4.3	18.03	19957	280	209720	450	1.946	35	3.0	963
	C-3LN	150	3.2	18.03	19957	287	190120	450	1.45	47	3.0	790
	C-3LN	150	3.2	18.03	19957	287	190120	450	1.45	47	3.0	790
	C-3LN	150	3.2	18.03	19957	287	190120	450	1.45	47	3.0	747
C-2LN	150	2	18.03	19957	336	211680	450	1.035	75	3.0	656	
C-2LN	150	2	18.03	19957	336	211680	450	1.035	75	3.0	638	
C-2LN	150	2	18.03	19957	336	211680	450	1.035	75	3.0	672	
Sakino ve Hayashi [21]	C-L-20-1	178	9	22.15	22120	283	200000	360	3.036	20	2.0	2042
	C-L-20-2	178	9	22.15	22120	283	200000	360	3.036	20	2.0	2102
	C-H-20-1	178	9	45.37	31658	283	200000	360	1.482	20	2.0	2667
	C-H-20-2	178	9	45.37	31658	283	200000	360	1.482	20	2.0	2677
	C-L-32-1	179	5.5	22.15	22120	248	200000	360	1.514	33	2.0	1467
	C-L-32-2	179	5.5	23.91	22982	248	200000	360	1.403	33	2.0	1530
	C-H-32-1	179	5.5	43.61	31038	248	200000	360	0.769	33	2.0	2040
	C-H-32-2	179	5.5	43.61	31038	248	200000	360	0.769	33	2.0	2030
	C-L-58-1	174	3	23.91	22982	266	200000	360	0.809	58	2.1	1135
	C-L-58-2	174	3	23.91	22982	266	200000	360	0.809	58	2.1	1135
	C-H-58-1	174	3	45.67	31762	266	200000	360	0.423	58	2.1	1608
	C-H-58-2	174	3	45.67	31762	266	200000	360	0.423	58	2.1	1677

Tablo 1. Veri kümesi (devam)

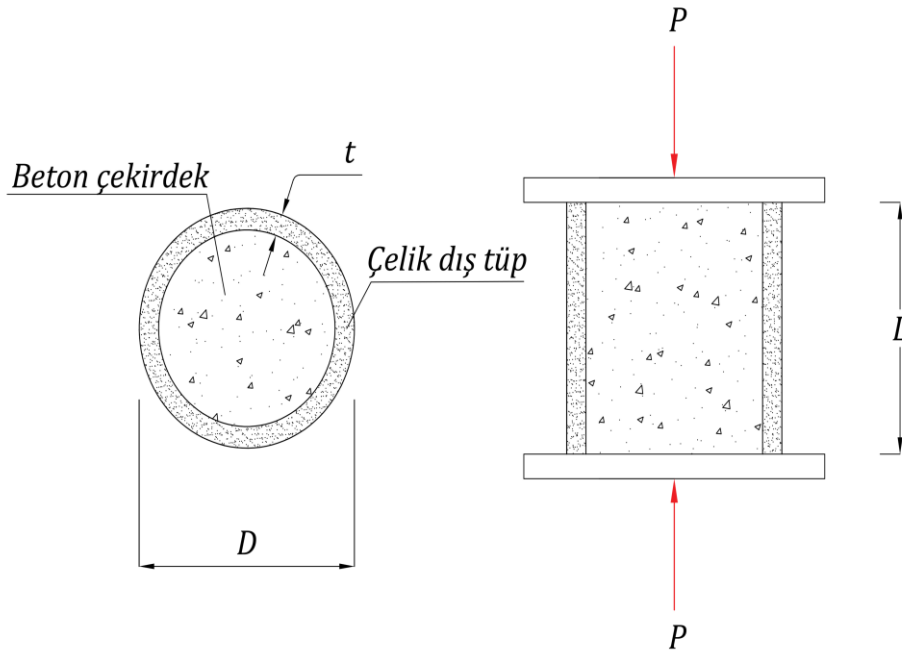
Kaynak	Numune	D (mm)	t (mm)	f _c (MPa)	E _c (MPa)	f _y (MPa)	E _s (MPa)	L (mm)	ξ	D/t	L/D	P _u (kN)
O'Shea ve Bridge [64-65]	NC-R12CF1	190	1.15	110.3	32405	202	193200	662	0.045	165	3.5	2991
	NC-R12CF3	190	1.15	110.3	32405	202	193200	662	0.045	165	3.5	3137
	C-S10CS50A	190	0.86	41	17810	211	177000	659	0.094	221	3.5	1350
	NC-S12CS50A	190	1.13	41	17810	186	178400	664.5	0.11	168	3.5	1377
	NC-S16CS50B	190	1.52	48.3	21210	306	207400	664.5	0.208	125	3.5	1695
	S-S20CS50A	190	1.94	41	17810	256	204700	663.5	0.263	98	3.5	1678
	C-S30CS50B	165	2.82	48.3	21210	363	200600	580.5	0.541	59	3.5	1662
	S-S10CS80B	190	0.86	74.7	27576	211	177000	663.5	0.052	221	3.5	2451
	NC-S12CS80A	190	1.13	80.2	28445	186	178400	662.5	0.056	168	3.5	2295
	NC-S16CS80A	190	1.52	80.2	28445	306	207400	663.5	0.125	125	3.5	2602
	C-S20CS80B	190	1.94	74.7	27576	256	204700	663.5	0.144	98	3.5	2592
	C-S30CS80A	165	2.82	80.2	28445	363	200600	580.5	0.326	59	3.5	2295
Schneider [3]	C-C1	140.8	3	28.18	25599	285	189475	602	0.92	47	4.3	790
	C-C2	141.4	6.5	23.81	23528	313	206011	602	2.797	22	4.3	1332
Tan ve diğ. [66]	C-A1-1	125	1	106	48389	232	200000	438	0.072	125	3.5	1275
	C-A1-2	125	1	106	48389	232	200000	438	0.072	125	3.5	1239
	C-A2-1	127	2	106	48389	258	200000	445	0.161	64	3.5	1491
	C-A2-2	127	2	106	48389	258	200000	445	0.161	64	3.5	1339
	C-A3-1	133	3.5	106	48389	352	200000	465	0.379	38	3.5	1995
	C-A3-2	133	3.5	106	48389	352	200000	465	0.379	38	3.5	1991
	C-A4-1	133	4.7	106	48389	352	200000	465	0.524	28	3.5	2273
	C-A4-2	133	4.7	106	48389	352	200000	465	0.524	28	3.5	2158
	C-C-1	133	4.7	92	45081	352	200000	465	0.604	28	3.5	1854
	C-C-2	133	4.7	92	45081	352	200000	465	0.604	28	3.5	1933
C-B-3	108	4.5	96	46050	358	200000	379	0.709	24	3.5	1518	
Yamamoto ve diğ. [11]	C-C10A-2A-3	101.8	3.03	23.2	22638	371	200000	305	2.088	34	3.0	628
	C-C20A-2A	216.4	6.61	24.3	23169	452	200000	650	2.499	33	3.0	3278
	C-C30A-2A	318.3	10.36	24.2	23121	335	200000	950	1.995	31	3.0	6319
	C-C20A-4A	216.4	6.61	46.8	32153	452	200000	650	1.298	33	3.0	4214
	C-C10A-4A-1	101.9	3.03	51.3	33663	371	200000	305	0.943	34	3.0	877
	C-C30A-4A	318.5	10.36	52.2	33957	334	200000	950	0.921	31	3.0	8289
Huang ve diğ. [67]	C-CU-040	200	5	27.15	24490	266	200000	600	1.058	40	3.0	1951
	C-CU-070	280	4	31.15	26232	273	200000	840	0.523	70	3.0	3025
	S-CU-150	300	2	27.23	24526	342	200000	900	0.342	150	3.0	2608
Han ve Yao [40]	C-scV2-1	200	3	49.5	37420	304	206500	600	0.386	67	3.0	2383
	C-scV2-2	200	3	49.5	37420	304	206500	600	0.386	67	3.0	2256
Giakoumelis ve Lam [4]	C-C7	114.9	4.91	28.23	24972	365	200000	300.5	2.53	23	2.6	1020
	C-C9	115	5.02	48.6	32765	365	200000	300.5	1.506	23	2.6	1378
	C-C11	114.3	3.75	48.6	32765	343	200000	300	1.026	30	2.6	1033
	C-C12	114.3	3.85	25.71	23831	343	200000	300	1.997	30	2.6	761
	C-C4	114.6	3.99	83.6	42974	343	200000	300	0.637	29	2.6	1308
	C-C8	115	4.92	94.9	45786	365	200000	300	0.753	23	2.6	1787
	C-C14	114.5	3.84	88.9	44315	343	200000	300	0.575	30	2.6	1359

Tablo 1. Veri kümesi (devam)

Kaynak	Numune	D (mm)	t (mm)	f _c (MPa)	E _c (MPa)	f _y (MPa)	E _s (MPa)	L (mm)	ξ	D/t	L/D	P _u (kN)
Sakino ve diğ. [2]	C-CC4-A-4-1	149	2.96	40.5	29911	308	200000	447	0.642	50	3.0	1064
	C-CC8-A-8	108	6.47	77	41242	853	200000	324	3.221	17	3.0	2667
	C-CC8-C-8	222	6.47	77	41242	843	200000	666	1.397	34	3.0	7304
	S-CC8-D-8	337	6.47	85.1	43357	823	200000	1011	0.788	52	3.0	13776
	S-CC4-D-4-1	450	2.96	41.1	30131	279	200000	1350	0.182	152	3.0	6870
	S-CC4-D-4-2	450	3	41	30131	279	200000	1350	0.182	152	3.0	6985
Han ve diğ. [41]	C-CA1-1	60	1.87	75.2	41540	282	201500	180	0.515	32	3.0	312
	C-CA1-2	60	1.87	75.2	41540	282	201500	180	0.515	32	3.0	320
	C-CA2-1	100	1.87	75.2	41540	282	201500	300	0.297	53	3.0	822
	C-CA2-2	100	1.87	75.2	41540	282	201500	300	0.297	53	3.0	845
	C-CA3-1	150	1.87	75.2	41540	282	201500	450	0.194	80	3.0	1701
	C-CA3-2	150	1.87	75.2	41540	282	201500	450	0.194	80	3.0	1670
	C-CA4-1	200	1.87	75.2	41540	282	201500	600	0.144	107	3.0	2783
	C-CA4-2	200	1.87	75.2	41540	282	201500	600	0.144	107	3.0	2824
	NC-CA5-1	250	1.87	75.2	41540	282	201500	750	0.115	134	3.0	3950
	NC-CA5-2	250	1.87	75.2	41540	282	201500	750	0.115	134	3.0	4102
	C-CB2-1	100	2	75.2	41540	404	207000	300	0.457	50	3.0	930
	C-CB2-2	100	2	75.2	41540	404	207000	300	0.457	50	3.0	920
	C-CB3-1	150	2	75.2	41540	404	207000	450	0.298	75	3.0	1870
	C-CB3-2	150	2	75.2	41540	404	207000	450	0.298	75	3.0	1743
	S-CB4-1	200	2	75.2	41540	404	207000	600	0.222	100	3.0	3020
	S-CB4-2	200	2	75.2	41540	404	207000	600	0.222	100	3.0	3011
	S-CB5-1	250	2	75.2	41540	404	207000	750	0.176	125	3.0	4442
	S-CB5-2	250	2	75.2	41540	404	207000	750	0.176	125	3.0	4550
	C-CC2-1	150	2	80	41540	404	207000	450	0.281	75	3.0	1980
	C-CC2-2	150	2	80	41540	404	207000	450	0.281	75	3.0	1910
S-CC3-1	250	2	80	41540	404	207000	750	0.166	125	3.0	4720	
S-CC3-2	250	2	80	41540	404	207000	750	0.166	125	3.0	4800	
Gupta ve diğ. [68]	C-D3M4C2	89.32	2.74	33	26999	360	200000	340	1.473	33	3.8	494
	C-D3M4F13	89.32	2.74	31.48	26370	360	200000	340	1.544	33	3.8	495
	C-D3M4F22	89.32	2.74	31.48	26370	360	200000	340	1.544	33	3.8	478
	C-D3M4F33	89.32	2.74	28.19	24954	360	200000	340	1.724	33	3.8	529
	C-D4M4C1	112.6	2.89	30.84	26101	360	200000	340	1.297	39	3.0	702
	C-D4M4F13	112.6	2.89	31.48	26370	360	200000	340	1.271	39	3.0	757
	C-D4M4F21	112.6	2.89	25.28	23631	360	200000	340	1.583	39	3.0	659
	C-D4M4F32	112.6	2.89	26.2	24057	360	200000	340	1.527	39	3.0	638
Yu ve diğ. [69]	C-SZ3S4A1	165	2.72	48	32563	350	213000	510	0.506	61	3.1	1750
	C-SZ3S6A1	165	2.73	67.2	38529	350	213000	510	0.363	60	3.1	2080
de Oliveira [6]	C-C-30-3D	114.3	3.35	32.7	26876	287	206000	342.9	1.128	34	3.0	669
	C-C-60-3D	114.3	3.35	58.7	36009	287	206000	342.9	0.629	34	3.0	946
	C-C-80-3D	114.3	3.35	88.8	44290	287	206000	342.9	0.416	34	3.0	1133
	C-C-100-3D	114.3	3.35	105.5	48275	287	206000	342.9	0.350	34	3.0	1455

Tablo 1. Veri kümesi (devam)

Kaynak	Numune	D (mm)	t (mm)	f_c (MPa)	E_c (MPa)	f_y (MPa)	E_s (MPa)	L (mm)	ξ	D/t	L/D	P_u (kN)
Lee ve diğ. [70]	C-049C36 30	360	6	31.5	26379	498	202000	1760	1.109	60	4.9	6888
	C-C3	114.3	3.6	173.5	63000	403	213000	250	0.323	32	2.2	2422
	C-C4	114.3	3.6	173.5	63000	403	213000	250	0.323	32	2.2	2340
	C-C5	114.3	3.6	184.2	63000	403	213000	250	0.304	32	2.2	2497
	C-C6	114.3	3.6	184.2	63000	403	213000	250	0.304	32	2.2	2314
	C-C7	114.3	6.3	173.5	63000	428	209000	250	0.649	18	2.2	2610
	C-C8	114.3	6.3	173.5	63000	428	209000	250	0.649	18	2.2	2633
	C-C9	219.1	5	51.6	28000	377	205000	600	0.684	44	2.7	3118
	C-C10	219.1	5	185.1	66000	377	205000	600	0.199	44	2.7	7813
	C-C11	219.1	5	193.3	66000	377	205000	600	0.191	44	2.7	8527
	C-C12	219.1	10	51.6	28000	381	212000	600	1.489	22	2.7	4309
	C-C13	219.1	10	185	66000	381	212000	600	0.435	22	2.7	9085
	C-C14	219.1	10	193.3	66000	381	212000	600	0.416	22	2.7	9187
	C-C15	219.1	6.3	163	66000	300	202000	600	0.231	35	2.7	6915
	C-C16	219.1	6.3	175.4	59000	300	202000	600	0.215	35	2.7	7407
	C-C17	219.1	6.3	148.8	52000	300	202000	600	0.254	35	2.7	6838
	C-C18	219.1	6.3	174.5	52000	300	202000	600	0.216	35	2.7	7569
	Guler ve diğ. [71-72]	C-CF3-1	76.19	2.99	145	56595	278	200000	300	0.341	25	3.9
C-CF3.3-1		76.18	3.31	145	56595	305	200000	300	0.419	23	3.9	847
C-C4NG-1		114.2	4.02	115	50402	306	200000	400	0.418	28	3.5	1428
C-C6NG-1		114.3	5.98	115	50402	314	200000	400	0.675	19	3.5	1833
Han ve diğ. [73]	C-c0	160	3.83	51	33900	409	200000	480	0.827	42	3.0	2023



Şekil 1. Dairesel BDÇTKK'nın geometrik konfigürasyonu

III.3D-FEM ANALİTİK MODELLEME

BDÇTKK'nın davranışını analitik yöntemlerle tahmin edebilmek, kabuk ve katı/solid elemanların kullanıldığı 3D-FEM ile mümkündür [3, 32, 36, 74–75]. Davranış kapasitesinin doğru tahmini için FEM'de,

davranışı etkileyen tüm doğrusal ve doğrusal olmayan parametrelerin belirlenerek hesaba katılması, kurulan modelin doğruluğunu ve uygulanabilirlik potansiyelini artırmaktadır., BDÇTKK'ın, çelik dış tüpün pasif sargılama etkisinin, 3D-FEM'de analitik yöntemlerle simüle edilmesi konusunda, Tao ve diğ. [32] tarafından önerilen FEM modeli, toplanan deneysel veri tabanındaki çeşitli malzeme parametreleriyle deneyerek kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve modelin geçerliliği doğrulanmıştır. Bu çalışmada referans alınan Katwal ve diğ. [59], BDÇTKK'ın çelik dış tüp malzeme özelliklerini benzetim/simüle etmek için, Tao ve diğ. [76] tarafından önerilen yapısal çelik gerilme-şekil değiştirme ($\sigma - \epsilon$) eğrilerini kullanarak 3D-FEM modelleri geliştirmişlerdir.

IV.SAYISAL/NUMERİK MODELLEME (NM)

Literatürde, dairesel BDÇTKK'ın, FBE ile çelik ve beton malzeme modellerinin tanımlanması için geliştirilmiş $\sigma - \epsilon$ eğri modelleri bulunmaktadır [2, 41, 77–79]. Genel eğilim, çelik malzemesi için modellemede, pekleşme etkisini dikkate alan ya da almayan elasto-plastik bir malzeme davranışı varsayılmıştır. Beton malzemesinin $\sigma - \epsilon$ davranışı, modellemede, öncelikli olarak, deneysel verilerden çeliğin katkısı çıkarılarak elde edilmektedir. Sonrasında, regresyon analizine dayalı ampirik bir beton malzeme modeli geliştirilmektedir. Ancak, deney veya gözleme dayanan bu ampirik modeller, mantıklı tahminler verse de yerel burkulma ile çelik dış tüp ve beton arasındaki gerçek sargılama etkileşimini yansıtamamaktadırlar. Ayrıca ampirik modellerin doğruluğu, girdi bilgisinin kalitesine bağlıken, geçerliliği ise deneysel veri aralığı ile sınırlıdır. Katwal ve diğ. [59], aksenal yüklü dairesel BDÇTKK için bir FBE modeli geliştirmiştir. 3D-FEM ve NM hakkında daha ayrıntılı bilgi [59]'da sunulmuş olup, elde edilen sonuçlar, bu makale çalışmasında daha güçlü bir model elde etme amacıyla, Avcı Karataş tarafından geliştirilen MARS, RVM ve ANN-tabanlı istatistiksel modelleme teknikleri için bir karşılaştırma parametresi olarak kullanılmıştır.

V.GİRDİ VE ÇIKTI KATMANLARI

Dairesel stub BDÇTKK üzerinde yapılan aksenal basınç yüklemesi deney sonuçlarından elde edilen 150 adet veri kümesi, 3D-FEM ve NM ile MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellemelerde kullanılmıştır. BDÇTKK'ın nihai aksenal yük kapasitesi, P_u , Tablo 1'de verilen f_c , E_c , f_y , E_s , ξ , D/t ve L/D , parametrelerine bağlıdır ve bu parametreler, geliştirilen modeller için giriş terminalinde girdi katmanı olarak kabul edilmektedirler. P_u , çıkış terminalindeki çıktı katmanıdır. Tablo 2, 3D-FEM için (P_u^{3D-FEM}), NM için (P_u^N) tahmin edilen nihai aksenal yükleri ve bu yüklerle karşılık gelen deneysel yük değerlerini, (P_u^E) sunmaktadır. Daha güçlü bir tahmin modeli elde etmek için, [52, 54–55]'de geliştirilen MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellerin girdi parametreleri, daha öncesinde [59]'da, model geliştirmede kullanılan girdi verileriyle aynıdır. Tahmin edilen nihai aksenal yükler P_u^{MARS} , P_u^{RVM} ve R_u^{ANN} , sırasıyla MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellemelerden elde edilmiştir. Böylelikle, MARS, RVM, ANN-tabanlı modellerin çıktı katmanları ile 3D-FEM ve NM çıktı katmanları arasında karşılaştırma yapılabilmiştir.

VI.MARS, RVM VE ANN-TABANLI MODELLEMELER

Bu bölümde, [52, 54–55]'de geliştirilen modellerin ana hedefleri özetlenmiş ve modelleme süreci için önemli noktalar tablolatırılmıştır. Modellemelerin birincil amacı, dairesel stub BDÇTKK'ın yük kapasitesini tahmin edecek bir model geliştirmek için MARS, RVM ve ANN ilkelerini kullanmaktır. Model geliştirmek için genel amaçlı MATLAB® R2016a [80] yazılımı kullanılmıştır.

A. MARS-Tabanlı Model

Regresyon analizi, bağımlı değişkenleri modellemek için kullanılan bir istatistiksel analiz tekniği olup, MARS yöntemi, regresyon tipi problemlerin çözümü için geliştirilmiş en güçlü yöntemlerden biridir. Çünkü bağımsız değişkenlerle, bağımlı değişkenler arasında oluşturduğu regresyon modelini, eş zamanlı doğrusal ve doğrusal olmayan bir model şeklinde kurabilmekte ve böylelikle hassas tahmin sonuçları elde edilebilmesini sağlamaktadır. MARS, ileriye doğru (Forward) aşamasında, verinin belirli noktalarını hedefleyerek, hata kareler ortalamasını minimize eden adaptif bir model kurmaktadır. Geriye doğru (Backward) aşamasında, seçili vektörleri model dışı ederek eleme yapmakta ve analiz sürecini tamamlamaktadır. Bu makale çalışmasında, inceleme konusu olan çok değişkenli veri kümesi bakımından MARS yöntemi, model kurmada değişken seçimi yapabilme, doğrusal olmayan davranışı çözümlenmede dikkate alabilme yararlılıkları bakımından tercih edilmiştir. [52]'de geliştirilen MARS tahmin modelinin genel algoritması Tablo 3'te verilmektedir. 105 adet veri setli MARS modeli, başarılı bir şekilde geliştirildikten sonra, kalan 40 adet veri setiyle test doğrulaması gerçekleştirilmiştir. MARS-tabanlı modelleme kullanılarak, BDÇTKK'ın analitik olarak elde edilen nihai yük kapasitesinin sayısal sonuçları Tablo 2'de verilmektedir. Şekil 2(a), MARS-tabanlı modelleme ile tahmin edilen değerlerle, (P_u^{MARS}), bunlara karşı gelen deneysel değerler, (P_u^E), arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir.

Tablo 2. 3D-FEM, NM ve MARS-tabanlı modelleme kullanılarak deneysel değerlerin tahmin edilen sonuçlarla karşılaştırılması

f_c (MPa)	f_y (MPa)	D/tL/D	ξ	P_u^E (kN)	$P_u^{3D FE}$ (kN)	P_u^N (kN)	P_u^{MARS} (kN)	$P_u^{3D FE}/P_u^E$	P_u^N/P_u^E	P_u^{MARS}/P_u^E
34.40	452	30	2.0	1.962	1201	1168	1125	0.97	0.94	0.94
31.16	605	33	2.0	2.575	1068	929	918	0.87 ^{MIN}	0.86 ^{MIN}	0.87 ^{MIN}
36.54	317	65	1.8	0.563	1307	1335	1361	1.02	1.04	0.97
28.71	287	47	3.0	0.911	998	1030	1029	1.03	1.03	0.98
28.71	336	75	3.0	0.65	882	903	914	1.02	1.04	0.91
21.95	336	75	3.0	0.85	773	798	805	1.03	1.04	1.02
18.03	336	75	3.0	1.035	656	735	730	1.12	1.11	1.01
22.15	283	20	2.0	3.036	2042	2082	2133	1.02	1.04	0.97
45.37	283	20	2.0	1.482	2667	2630	2579	0.99	0.97	0.93
22.15	248	33	2.0	1.514	1467	1480	1462	1.01	1.00	0.96
43.16	248	33	2.0	0.769	2040	1958	1930	0.96	0.95	0.96
23.91	266	58	2.1	0.809	1135	1128	1066	0.99	0.94	0.97
45.67	266	58	2.1	0.423	1677	1581	1561	0.94	0.93	1.01
110.3	202	165	3.5	0.045	3137	3153	3052	1.01	0.97	0.92
80.2	306	125	3.5	0.125	2602	2476	2363	0.95	0.91	0.94
28.18	285	47	4.3	0.92	790	898	895	1.14 ^{MAX}	1.13 ^{MAX}	0.90
106	258	64	3.5	0.161	1339	1510	1433	1.13	1.07	0.96
106	352	28	3.5	0.524	2158	2032	2157	0.94	1.00	0.97
96	358	24	3.5	0.709	1518	1374	1430	0.91	0.94	0.94
23.2	371	34	3.0	2.088	628	610	608	0.97	0.97	1.02
46.8	452	33	3.0	1.298	4214	4051	4041	0.96	0.96	0.90
52.2	334	31	3.0	0.921	8289	8006	7989	0.97	0.96	0.92
31.15	273	70	3.0	0.523	3025	3060	3081	1.01	1.02	0.95
49.5	304	67	3.0	0.386	2256	2242	2181	0.99	0.97	0.92
83.6	343	29	2.6	0.637	1308	1344	1374	1.03	1.05	0.92
88.9	343	30	2.6	0.575	1359	1349	1403	0.99	1.03	0.95
77	853	17	3.0	3.221	2667	2579	2616	0.97	0.98	0.95
77	843	34	3.0	1.397	7304	7247	7238	0.99	0.99	0.96
85.1	823	52	3.0	0.788	13776	13904	14234	1.01	1.03	0.93
41	279	152	3.0	0.1582	6985	7876	7493	1.13	1.07	0.91
75.2	282	32	3.0	0.515	320	303	312	0.95	0.98	1.10 ^{MAX}
75.2	282	53	3.0	0.297	845	771	738	0.91	0.87	1.06
75.2	282	107	3.0	0.144	2783	2722	2517	0.98	0.90	0.91
75.5	282	134	3.0	0.115	3950	4135	3785	1.05	0.96	0.92
75.2	404	50	3.0	0.457	920	858	872	0.93	0.95	0.89
75.2	404	125	3.0	0.176	4442	4415	4181	0.99	0.94	0.93
31.48	360	33	3.8	1.544	478	519	514	1.09	1.08	0.90
26.2	360	39	3.0	1.527	638	704	696	1.10	1.09	0.96
185.1	377	44	2.7	0.199	7813	7736	7760	0.99	0.99	0.93
148.8	300	35	2.7	0.254	6838	6298	6453	0.92	0.94	0.91

B. RVM-Tabanlı Model

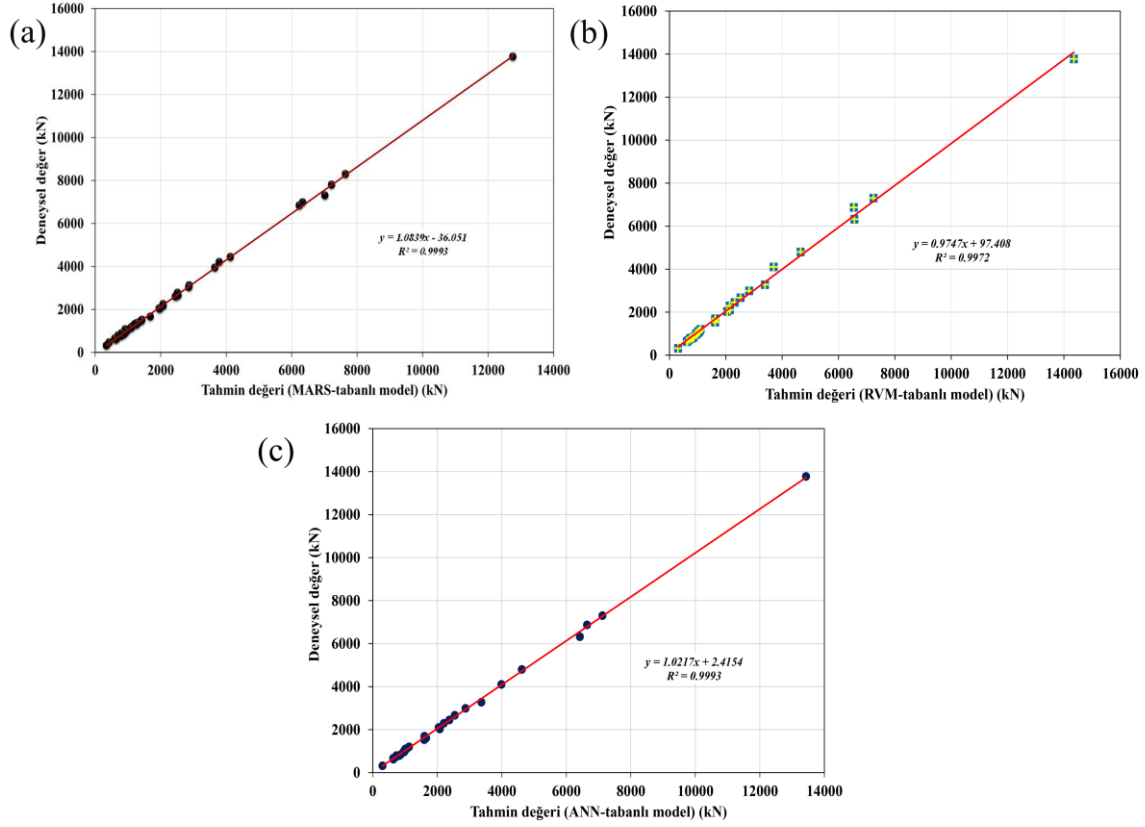
Destek vektör makinesinin (DVM) bir eklentisi ve güncel ML algoritmalarından biri olan RVM, olasılıksal kernelli bir yöntemdir. Regresyon ve sınıflandırmada, sağlam çözümler elde etmek için öğrenme kısmına getirilen Bayesyen yaklaşımı ile hiperparametreler tarafından tanımlanan olasılıkla ağırlıklar belirlenmektedir. Hiperparametreler, en olası değerlerin, veri kümesinden yinelerek tahmin edilen birer ağırlığı temsil edecek şekilde yapılandırılırlar. Avcı Karataş [54] tarafından ele alınan RVM-tabanlı modellemede, veri kümesinin yaklaşık %80'i eğitim/öğretme, düzenleme ve model geliştirme için, kalan %20'si, geliştirilen modeli test etmek ve doğrulamak için kullanılmıştır. Şekil 3'te, RVM-tabanlı modelin şematik diyagramı gösterilmektedir. İki veri kümesini, birbirinden ayıran düzlem, hiper düzlem ve bir veri kümesine ait elemanlardan, hiper düzleme en yakın olan farklı veri kümesi noktaları, ilgililik vektörü olarak ifade edilmektedir. Modelin geliştirilmesinde kullanılan, ilgililik vektörlerinin sayısı olan korelasyon katsayıları, (R), Tablo 4'te verilmektedir. Korelasyon katsayıları, tahmin modeli oluşturulmasını sağlamaktadırlar. Doğrusal olmayan vektör makinesi

uygulamasında, veri kümesi, doğrular/çizgiler ile ayrılamayabilir ve veriler düzlem-hiper düzlem ile sınıflandırılmaz ise çekirdek (Kernel) fonksiyonu yöntemi kullanılmaktadır. Modellemede en önemli bir diğer girdi katmanı ise Kernel genişliğinin, (σ), seçimi olup 0.12 olarak kabul edilmiştir. Tablo 5, geliştirilen RVM modeli için ağırlıkları (w_i) göstermektedir. Tahmin edilen nihai eksenel yükler, (P_u^{RVM}), ve karşılık gelen deneysel değerleri, (P_u^E), Tablo 6'da verilmektedir. Şekil 2(b), RVM-tabanlı modelleme ile tahmin edilen, (P_u^{RVM}), ve karşılık gelen deneysel değerler, (P_u^E), arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir. Geliştirilen RVM modeli kullanılarak tahmin edilen değerlerin birbiriyle karşılaştırılabilir olduğu çok net bir şekilde görülmektedir. Öngörülen tahmin değer ile, karşılık gelen deneysel değer arasındaki maksimum fark yaklaşık $\pm\%11$ olarak elde edilmiştir.

C. ANN-Tabanlı Model

Optimum veri sayısının aşılması bakımından, ANN-tabanlı modellemede girdi katmanı oldukça önemlidir. Bu çalışmada incelenen ve [55]'de geliştirilen ANN-tabanlı modellemede, bir tahmin yapmak için etiketlenmiş veri kümesinin, yaklaşık %75'i test etmek için kullanılırken, geri kalan %25'i, geliştirilen modeli doğrulamak için kullanılmıştır. ANN öğrenme modeli Şekil 4'te verilmiştir. Bulgular, Tablo 6'da listelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Deneysel nihai yük kapasitesi (P_u^E) ile, geliştirilen ANN modelinin tahmin değerlerinin (P_u^{ANN}) değişimi ve dağılımı karşılaştırmalı olarak Şekil 2(c)'de verilmektedir. Denetimli öğrenme algoritmaları, hedef tahmin çıktısı ile girdi özellikleri arasındaki ilişkileri ve bağımlılıkları modellemeye çalışır. Regresyon denetimli öğrenme modelidir ve çıktı değişkeni sayısal/sürekli. Doğrusal regresyon modelleri için uygunluk ölçüsü olan belirleme katsayısı, R^2 , verilerin, yerleştirilmiş regresyon hattına ne kadar yakın olduğunun istatistiksel bir ölçüsüdür. En iyi R^2 değeri 1'dir. Geliştirilen ANN-tabanlı modellemede, ML regresyon metriği (R^2), 0.9993 değerinde olup, tahmin edilen değerlerin, deneysel verilere çok yakın olduğu sonucu elde edilmiştir.

Karmaşık problemleri çözmek ve verilerdeki yapıları öğrenmek için kullanılan yapay sinir ağı, ANN-tabanlı modeller, genel olarak derin öğrenme modellerinin bir alt kategorisi olan bir veya daha fazla gizli katman içeren katmanlı derin öğrenme modellerini ifade etmektedirler. Bu gizli katmanlar, girdi verilerinden öğrenilen karmaşık özellikleri temsil etmekte olup, bu özellikler, daha sonra bir çıktı katmanı aracılığıyla kullanılabilir. Her katman, girdi verilerini işleyen bir dizi yapay sinir hücresi/nöron içermektedir. Nöronlar, girdi verilerinden ağırlıklarla çarpılan bir aktivasyon fonksiyonu tarafından hesaplanan bir çıktı üretmektedirler. Çok katmanlı derin öğrenme modelleri, büyük veri setleri üzerinde eğitilerek, otomatik olarak özelliklerinin temsilini öğrenmektedirler. Böylelikle, derinliklerindeki gizli katmanlar sayesinde veri setindeki karmaşıklıkları ve soyutlamaları daha iyi yakalayabilmektedirler. Bu da daha etkili özellik temsilleri elde etmelerini ve daha doğru tahminler yapabilmelerini sağlamaktadır. Çok katmanlı derin öğrenme modelleri, veri içindeki karmaşıklıkları ve yüksek seviyede soyutlamaları öğrenme yeteneğine sahip olduklarından çözümlenmede birden fazla gizli katman kullanılabilir. İlk gizli katman genellikle basit özellikleri öğrenirken, daha sonraki gizli katmanlar bu basit özellikleri birleştirerek daha soyut özellikleri öğrenmektedir. Bu şekilde, her bir gizli katman, veriye gömülü bilgilerin daha karmaşık bir şekilde temsil edilmesini sağlayarak modellemenin performansını artırmaktadır. Avcı Karataş [55] çalışmasında, ML ağının derinleşmesiyle daha fazla veri akışı gerektirebilecek, başka bir ifadeyle, modelin eğitim verilerine aşırı uyum sağlaması ve yeni veriler üzerinde düşük performans göstermesi anlamına gelen aşırı öğrenme (overfitting) riskinden dolayı, ANN-tabanlı modellemede, veri girişine uygun düzenleme ve doğrulama tekniği ile birden fazla gizli katman kullanılarak veri setindeki ilgili özelliklerin öğrenilmesi ve modelin daha kapsayıcı bir şekilde öğrenme/tahmin yeteneğinin artırılması hedefi gerçekleştirilmiştir.



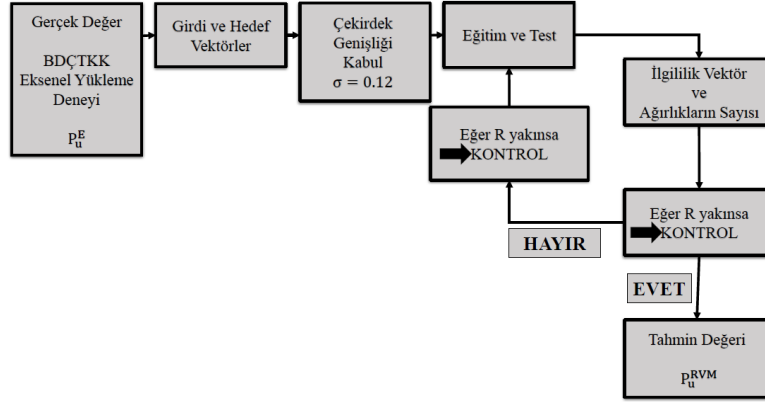
Şekil 2. Deneysel ve tahmin edilen nihai yük taşıma kapasitesi: (a) MARS-tabanlı modelleme; (b) RVM-tabanlı modelleme; (c) ANN-tabanlı modelleme

Tablo 3. Geliştirilen MARS-tabanlı modellemenin temel özellikleri

Kullanıcı tanımlı temel fonksiyonların sayısı		25
Etkileşim oranı		2
Temel fonksiyonların son sayısı		20
Hata kareler ortalaması (MSE)	Eğitim/Öğretme	6.34E – 05
	Test	8.65E – 04
Hata kareler ortalamasının karakökü (RMSE)		0.0332
Genelleştirilmiş çapraz geçerlilik/doğrulama		3.21E – 04
Korelasyon katsayısı (R)	Eğitim/Öğretme	0.993
	Test	0.995

Tablo 4. Geliştirilmiş RVM-tabanlı modelleme performansı

Parametreler	Korelasyon katsayısı (R)		Çekirdek genişliği	105 adet veri kümesinden kullanılan ilgililik vektör sayısı	Eğitim veri küme sayısının yüzdesi
	Eğitim	Test			
P_{11}	0.996	0.991	0.12	85	%80.5

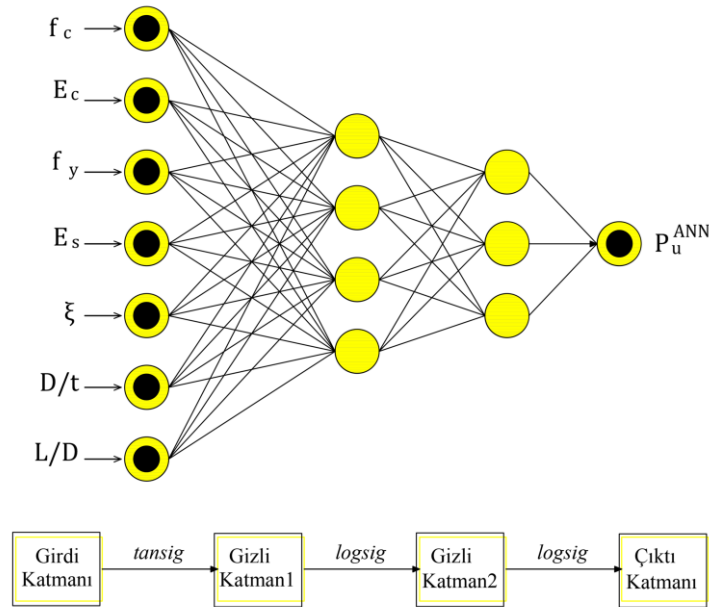


Şekil 3. RVM-tabanlı modelleme için şematik diyagram

VII.TAHMİN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

A. 3D-FEM ve NM

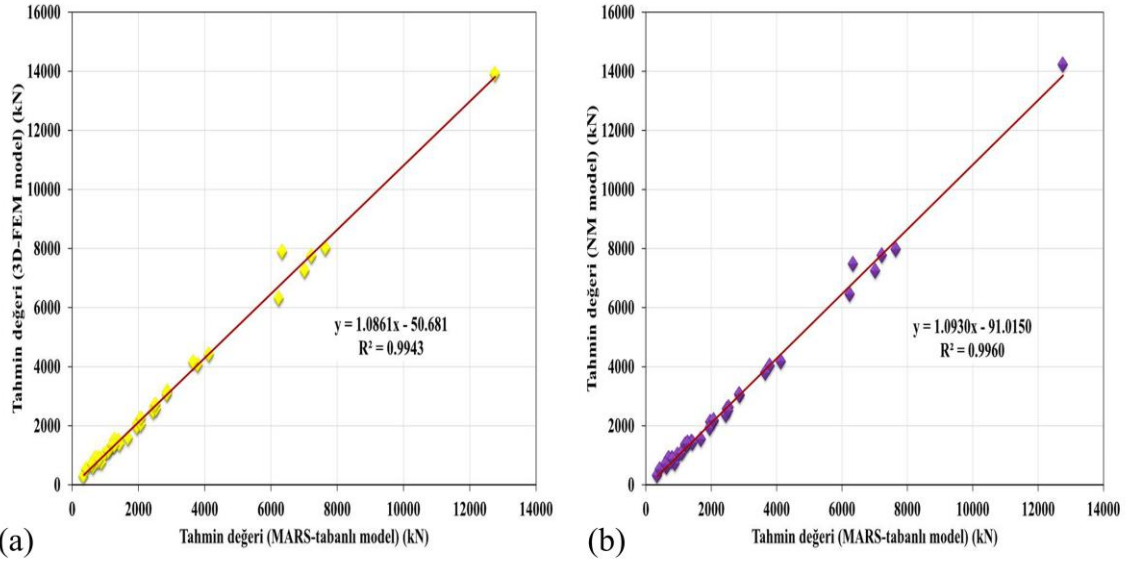
Tahmin edilen ve deneysel nihai eksenel yükün oranı için minimum ve maksimum değerleri, 3D-FEM modellemede, (P_u^{3D-FEM}/P_u^E) , 0.87~1.14 ve NM'de, (P_u^N/P_u^E) , ise 0.86~1.13 aralığında değiştiği sonucu elde edilmiştir. Katwal ve diğ. [59] tarafından geliştirilen, 3D-FEM ve NM modellemeleri arasında, Tablo 6'da verilen sayısal karşılaştırma incelendiğinde, NM'nin daha iyi tahminler verdiği ve çözümlemede birbirine çok yakın sayısal sonuçların okunduğu gözlemlenmiştir. Bu araştırma makalesinde, mantıklı ön eleme yapmak için, 3D-FEM modeli ve NM ile Avcı Karataş tarafından geliştirilen, MARS-tabanlı [52] model arasında yapılan karşılaştırmalar sırasıyla, Şekil 5(a) ve Şekil 5(b)'de verilmektedir. 3D-FEM ve NM ile tahmin edilen ve buna karşılık gelen deneysel yük arasındaki fark ile MARS-tabanlı modelleme ile tahmin edilen ve buna karşılık gelen deneysel yük arasındaki farklar karşılaştırıldığında, MARS tabanlı modelleme için elde edilen farkın %10'dan daha küçük olduğu sonucu bulunmuştur. Böylelikle, geliştirilen MARS-tabanlı modelin [52], Katwal ve diğ. [59] tarafından geliştirilen 3D-FEM ve NM modellerinden daha hassas, güvenilir ve kapasite hesaplamalarında kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. ANN öğrenme modelini gösteren topolojik ML ağ mimarisi

Tablo 5. RVM-tabanlı model için w_i ağırlıkları

$i = 1, 2, \dots, 105$	w_i	$i = 1, 2, \dots, 105$	w_i	$i = 1, 2, \dots, 105$	w_i	$i = 1, 2, \dots, 105$	w_i
1	0.0	30	0.0	60	0.0	90	0.1
2	0.052	31	0.0	61	0.20	91	0.01
3	0	32	0.01	62	0.0	92	0.02
4	0	33	0.012	63	0.02	93	0.01
5	0.06	34	0.06	64	0.01	94	0.0
6	0.03	35	0.001	65	0.04	95	0.01
7	0.1	36	0.01	66	0.0	96	0.1
8	0.12	37	0.03	67	0.0	97	0.21
9	0.04	38	0.01	68	0.03	98	0.0
10	0.160	39	0.02	69	0.05	99	0.0
11	0.11	40	0.3	70	0.23	100	0.03
12	0.05	41	0.02	71	0.02	101	0.02
13	0.054	42	0.0	72	0.01	102	0.10
14	0.05	43	0.0	73	0.10	103	0.0
15	0.11	44	0.08	74	0.0	104	0.0
16	0.10	45	0.0	75	0.08	105	0.01
17	0.212	46	0.001	76	0.01		
18	0.6	47	0.3	77	0.03		
19	0.1	48	0.01	78	0.02		
20	0.01	49	0.02	79	0.01		
21	0.01	50	0.012	80	0.02		
22	0.02	51	0.1	81	0.0		
23	0.03	52	0.6	82	0.3		
24	0.01	53	0.12	83	0.10		
25	0.12	54	0.06	84	0.02		
26	0.1	55	0.04	85	0.01		
27	0.11	56	0.03	86	0.01		
28	0.013	57	0.04	87	0.0		
29	0.03	58	0.0131	88	0.01		
		59	0.013	89	0.03		



Şekil 5. MARS-tabanlı modelleme ile (a) 3D-FEM ve (b) NM modellemelerinin performanslarının karşılaştırılması

Tablo 6. RVM ve ANN-tabanlı modellemeye dayalı analitik çözümlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması

f_c (MPa)	f_y (MPa)	ξ	D/t	L/D	P_u^E (kN)	P_u^{RVM} (kN)	P_u^{ANN} (kN)	P_u^{RVM}/P_u^E	P_u^{ANN}/P_u^E
25.92	452	2.625	30	2.0	1112	1067	1054	0.96	0.95
23.10	415	1.581	48	2.0	1201	1103	1124	0.92	0.94
34.13	605	2.351	33	2.0	1112	1043	1027	0.94	0.92 ^{MIN}
28.71	287	0.911	47	3.0	1040	1012	1002	0.97	0.96
28.71	287	0.911	47	3.0	998	943	965	0.94	0.97
21.95	280	1.599	35	3.0	1087	1043	1003	0.96	0.92
21.95	280	1.599	35	3.0	1096	1021	1021	0.93	0.93
21.95	287	1.191	47	3.0	840	862	865	1.03	1.03
18.03	280	1.946	35	3.0	963	955	975	0.99	1.01
18.03	287	1.45	47	3.0	790	811	821	1.03	1.04
18.03	287	1.45	47	3.0	747	722	732	0.97	0.98
18.03	336	1.035	75	3.0	672	652	632	0.97	0.94
22.15	283	3.036	20	2.0	2102	2143	2043	1.02	0.97
45.37	283	1.482	20	2.0	2667	2521	2543	0.95	0.95
23.91	248	1.403	33	2.0	1530	1621	1598	1.06 ^{MAX}	1.04 ^{MAX}
43.61	248	0.769	33	2.0	2030	2045	2078	1.01	1.02
45.67	266	0.423	58	2.1	1608	1612	1654	1.00	1.03
110.3	202	0.045	165	3.5	2991	2826	2876	0.94	0.96
48.3	306	0.208	125	3.5	1695	1623	1604	0.96	0.95
74.7	211	0.052	221	3.5	2451	2312	2376	0.94	0.97
80.2	186	0.056	168	3.5	2295	2132	2204	0.93	0.96
28.18	285	0.92	47	4.3	790	754	732	0.95	0.93
23.2	371	2.088	34	3.0	628	612	639	0.97	1.02
24.3	452	2.499	33	3.0	3278	3387	3365	1.03	1.03
24.2	335	1.995	31	3.0	6319	6561	6421	1.04	1.02
77	843	1.397	34	3.0	7304	7240	7120	0.99	0.97
85.1	823	0.788	52	3.0	13776	14352	13432	1.04	0.98
41.1	279	0.182	152	3.0	6870	6543	6643	0.95	0.97
75.2	282	0.515	32	3.0	320	305	301	0.95	0.94
75.2	282	0.115	134	3.0	4102	3697	3987	0.90 ^{MIN}	0.97
80	404	0.166	125	3.0	4800	4654	4621	0.97	0.96

B. MARS, RVM ve ANN-Tabanlı Modelleme

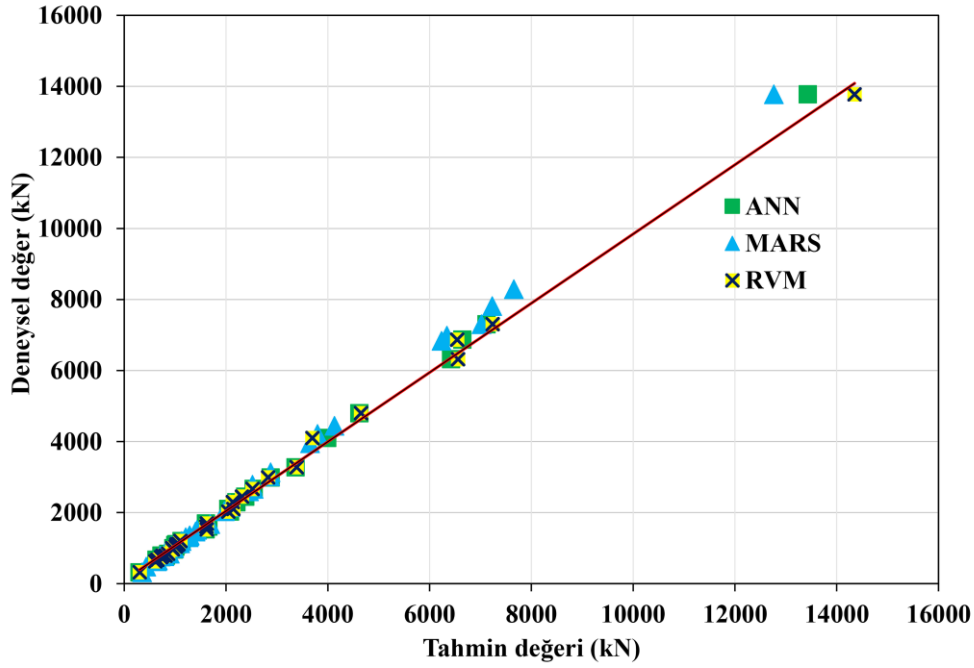
Dairesel stub BDÇTKK'nın, nihai yük kapasitesini tahmin etmek için MARS, RVM ve ANN-tabanlı modelleme kavramlarının kullanılması konusunda çalışmalar, Avcı Karataş [52, 54–55] tarafından bildirilmiştir. Bu çalışmada, çözümlenme süresini iyileştiren daha güçlü bir model elde etme olasılığı için, MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellerin geliştirilmesinde, aynı girdi katmanları kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Tahmin edilen ile deneysel nihai eksenel yük oranlarının minimum ve maksimum değerleri, MARS-tabanlı modelde, (P_u^{MARS}/P_u^E), 0.87 ile 1.10 aralığında (bkz. Tablo 2), RVM-tabanlı modelde, (P_u^{RVM}/P_u^E), 0.90 ile 1.06 arasında (bkz. Tablo 6), ANN-tabanlı modelde, (P_u^{ANN}/P_u^E), 0.92 ile 1.04 arasında değiştiği bulunmuştur (bkz. Tablo 6). Bulgular, MARS [52], RVM [54] ve ANN [55] -tabanlı modeller arasında, deneysel sonuçlar ile sayısal sonuçlar arasındaki farkın; dolayısıyla, saçılma genliğinin azalmasıyla, yakınsama problemini minimize eden ve kapasite tahmini konusunda tatmin edici performans hedefini ele alan veriler kısıtında gerçekleştiren modelin ANN-tabanlı model olduğunu göstermiştir. Aynı veri katmanlarının kullanıldığı MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellerin karşılaştırması Şekil 6'da verilmektedir. Deneysel değerlerin, MARS, RVM ve ANN tahminleriyle ayrıntılı karşılaştırması ise Şekil 7'de verilmektedir. MARS ve RVM yöntemleri güçlü ve kolay hesaplama teknikleri olmasına rağmen, ANN, bu çalışmada incelenen kapsam için hedeflenen doğruluk açısından, çözümlenme süresini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bulgulara dayanarak, ANN-tabanlı modelin, dairesel stub BDÇTKK'nın eksenel yük kapasitesini tahmin etmek için MARS ve RVM-tabanlı modellere göre tercih edilen sonuçlar verdiği söylenebilmektedir. Ayrıca, en iyi analitik modelleme performansı sırasıyla ANN, RVM ve MARS-tabanlı modelleme ile yapılabileceği doğrulanmaktadır. (bkz. Şekiller 6 ve 7).

VIII.DAİRESEL STUB BDÇTKK'IN YÜK KAPASİTESİ TAHMİNİ İÇİN TASARIM ŞARTNAMESLERİ

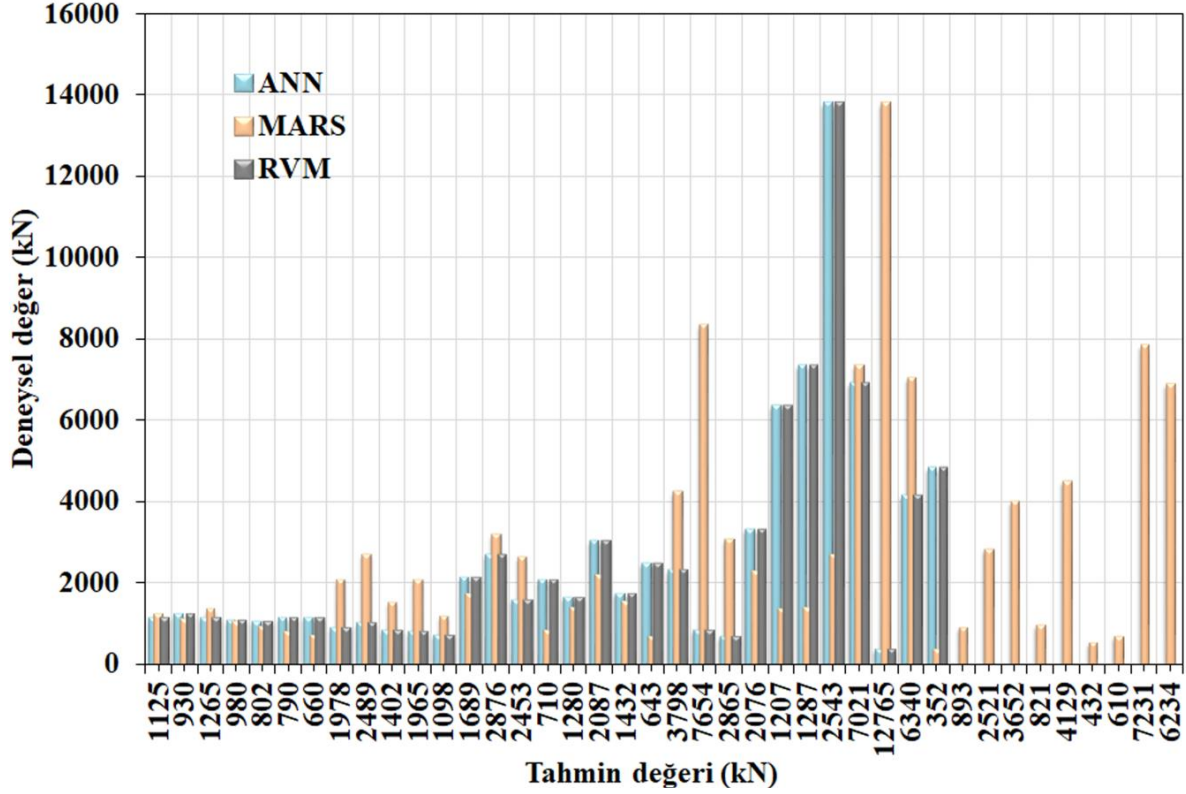
BDÇTKK'ın yük kapasitesini tahmin etmek için kullanılan tasarım şartnameleri ANSI/AISC 360–16 ve EC4'te ele alınmaktadır. Tablo 7, bu tasarım şartnamelerinde verilen kısıtları göstermektedir. Burada, K, kolon ucu sınır koşullarına dayalı etkin boy faktörünü, λ , göreceli narınlık oranını ifade etmektedir. δ , çelik katkı oranını ve w_c , 1500 ve 2500kg/m³ aralığındaki beton yoğunluğunu göstermektedir.

A. ANSI/AISC 360–16 Yaklaşımı

ANSI/AISC 360–16'da, BDÇTKK kesitleri, kompakt ($D/t < \lambda_p = 0.15E_s/f_y$), kompakt olmayan ($\lambda_p < D/t < \lambda_r = 0.19E_s/f_y$) ve narın ($D/t > \lambda_r$) olarak sınıflandırılmaktadır. Kesitler $D/t < 0.31E_s/f_y$ sınırları içinde olmalıdır. Bu çalışmada kullanılan veri kümesindeki BDÇTKK kesitleri, Tablo 1'de, kompakt için "C-", kompakt olmayan için "NC-" ve narın için "S-" kodu ile sınıflandırılmışlardır. Şartnamede, kompozit kolon basınç dayanımı, P_u^{AISC} , aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:



Şekil 6. Avcı Karataş [52, 54–55]'de geliştirilen MARS, RVM ve ANN-tabanlı modellerin performanslarının karşılaştırılması



Şekil 7. Avcı Karataş [52, 54–55]’de geliştirilen MARS, RVM ve ANN-tabanlı modelleme tahminlerinin detaylı karşılaştırılması

Tablo 7. Tasarım şartnamelerindeki kısıtların karşılaştırılması

Parametreler	ANSI/AISC 360–16	EC4
f_y (MPa)	$f_y \leq 525$	$235 \leq f_y \leq 460$
f_c (MPa)	$21 \leq f_c \leq 70$	$20 \leq f_c \leq 60$
E_c	$0.043w_c^{1.5}\sqrt{f_c}$	$22000\left(\frac{f_c + 8}{10}\right)^{0.3}$
D/t	$\leq 0.31\left(\frac{E_s}{f_y}\right)$	$\leq 90\left(\frac{235}{f_y}\right)$
Çelik katkı oranı	bürüt alanın $\geq \%1$	$0.2 \leq \delta \leq 0.9$
Narinlik oranı	$KL/r \leq 200$	$\lambda \leq 2$

$$P_u^{AISC} = P_{no} \left[0.658 \frac{P_{no}}{P_e} \right] \quad \frac{P_{no}}{P_e} \leq 2.25 \quad (1)$$

$$P_u^{AISC} = 0.877P_e \quad \frac{P_{no}}{P_e} > 2.25 \quad (2)$$

Burada, P_{no} , kompozit kesitin nominal dayanımı ve P_e , Euler kritik yüküdür. Kompakt kesit için, P_{no} aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$P_{no} = P_p = A_s f_y + A_c \xi f_c \quad (3)$$

Burada, P_p , dairesel kesitin plastik mukavemetidir. A_s ve A_c sırasıyla çelik dış tüpün ve betonun enkesit alanlarıdır. ANSI/AISC 360–16, dairesel bir kesitin sargılama etki faktörünü, $\xi = 0.95$ olarak kabul etmektedir. Kompakt olmayan kesit için, P_{no} , aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$P_{no} = P_p - \frac{P_p - (A_s f_y + 0.7 A_c f_c)}{(\lambda_r - \lambda_p)^2} (\lambda - \lambda_p)^2 \quad (4)$$

Narin kesit için, P_{no} , hesabı aşağıda verilmektedir:

$$P_{no} = A_s \frac{0.72f_y}{\left(\frac{D}{t}\right) \frac{f_y}{E_s}^{0.2}} + 0.7A_c f_c \quad (5)$$

B. EC4 Yaklaşımı

ξ etkisini dikkate alan EC4'te, dairesel BDÇTKK'ın doğrusal olmayan basınç kapasitesi, P_u^{EC4} , aşağıdaki verildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$P_u^{EC4} = \eta_a A_s f_y + A_c f_c (1 + \eta_c \frac{t f_y}{D f_c}) \quad (6)$$

Burada, η_a = çelik azaltma/indirgeme faktörü ve η_c = beton artırma/geliştirme faktörü hesapları aşağıda verilmektedir:

$$\eta_a = 0.25(3 + 2\bar{\lambda}) \leq 1.0 \quad (7)$$

$$\eta_c = 4.9 - 18.5\bar{\lambda}^2 \geq 0 \quad (8)$$

EC4, Denklem 6'da gösterildiği gibi, ξ etkisini, $(1 + \eta_c \frac{t f_y}{D f_c})$ terimiyle temsil edilecek şekilde dikkate almaktadır. $\bar{\lambda}$, görece narinlik oranıdır:

$$\bar{\lambda} = \sqrt{\frac{(A_s f_y + A_c f_c)}{\frac{\pi^2 (E_s I_s + K_e E_c I_c)}{(KL)^2}}} \leq 0.5 \quad (9)$$

Burada, I_s , I_c sırasıyla çelik dış tüp ve beton kesitinin atalet momentleridir. Sargılama etkisi, $\bar{\lambda}$ değeri 0.5'ü geçmiyorsa dikkate alınmaktadır. Düzeltme faktörü, $K_e = 0.6$ 'dır. EC4, hata etkisini azaltma faktörü χ ile değerlendirmeye almaktadır. Dairesel BDÇTKK için hata faktörü, $\alpha = 0.21$.

$$\chi = \frac{1}{0.5[1 + \alpha(\bar{\lambda} - 2) + \bar{\lambda}^2] + ((0.5[1 + \alpha(\bar{\lambda} - 2) + \bar{\lambda}^2])^2 - \bar{\lambda}^2)^{0.5}} \leq 1.0 \quad (10)$$

C. Kapasite Tahmin Yaklaşımlarının Karşılaştırılması

Numunelerin geometrik ve malzeme özelliklerinden elde edilen girdi parametreleri, ANSI/AISC 360–16 ve EC4'te şartnamelerinde verilen kapasite tahminlerini farklı yüzdelere etkilemekte olup, tanımlanan hesaplama yöntemleri belirli sınırlar içinde kullanılabilir. Bu makalede kullanılan veri kümesi, şartnamelerde çizilen sınırların ötesinde veriler içermektedir. Daha öncede bahsedildiği üzere, dairesel stub BDÇTKK'ın geometrik ve malzeme özelliklerinden elde edilen tüm parametrelerin, Avcı Karataş tarafından geliştirilmiş MARS [52], RVM [54] ve ANN [55] -tabanlı modellerde öngörülen aksenal basınç yük kapasitesi tahminleri üzerine olan etkileri dikkate alınarak, deneysel verilerle karşılaştırılmış, doğrulukları ve kullanılabilirlikleri ispat edilmiştir.

IX.SONUÇLAR

Araştırma makalesinde, Avcı Karataş tarafından önceden geliştirilmiş MARS [52], RVM [54] ve ANN [55] -tabanlı istatistiksel modellerle, dairesel stub BDÇTKK'ın yük taşıma kapasitesinin tahmin edilmesi konusu incelenmiştir. Kolonların geometrik ve mekanik özelliklerindeki değişkenleri de kapsayacak bir veri kümesi oluşturulmuştur. Çözümlemede kullanılan çoklu değişkenler tanımlanarak ve MATLAB® yazılımı sistemine tanıtılarak modeller geliştirilmiştir. Avcı Karataş tarafından, aynı veriler üzerinden geliştirilen istatistiksel modellerin (MARS, RVM ve ANN) performansları, Katwal ve diğ. [59]'da geliştirilen 3D-FEM ve NM modelleriyle karşılaştırılarak ayrıntılı bir değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca, ANSI/AISC 360–16 ve EC4'te açıklanan dairesel BDÇTKK'ın tasarım kapasite tahmin formülleri, yük kapasitesini etkileyen girdi katmanları açısından doğruluğu ve kullanılabilirliği tartışılmıştır. Bu çalışma, aksenal olarak yüklenmiş dairesel stub BDÇTKK ile sınırlıdır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır:

- RVM, makine öğrenmesi yöntemlerinden biridir ve özellikle regresyon problemlerinde kullanılmaktadır. RVM, bir tahmin modeli oluştururken, veriye en uygun olan özellikleri seçerek ağırlıkları sifıra yakın hale getirmektedir. Bu sayede, gereksiz özelliklerin model üzerindeki etkisi azaltılır ve daha basit bir model elde edilir. Avcı Karataş [54]'ün, RVM-tabanlı model tahmininde yaklaşık %11 hata olduğu bulunmuştur.
- Diğer taraftan, Avcı Karataş [52], MARS-tabanlı modelleme kullanılarak elde edilen tahminlerde hata payının %10'dan daha küçük olduğu sonucu elde edilmiştir. MARS, veri setinin farklı bölgelerinde polinomlar/doğrusal fonksiyonlar gibi basit regresyon modellerini birleştirerek daha karmaşık bir

regresyon modeli oluşturmaktadır. Bu sayede, veri setinin değişkenliğini yakalamak için daha esnek bir yapı elde edilmektedir.

- FEA, bir yapı veya sistemin davranışını matematiksel modeller kullanarak analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, yapı veya sistemin fiziksel özelliklerinin karmaşıklığına, malzeme özelliklerine ve yüklemelere uygun matematiksel modeller oluşturularak tahminler yapılabilmektedir.
- Ancak, FEA'nın uygulanması bazı zorluklar bulunmaktadır. Doğru matematiksel modellerin seçilmesi, doğru sınır koşullarının belirlenmesi ve giriş verilerinin hassas bir şekilde tanımlanması gibi faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Malzeme özellikleri, sınır koşulları ve yüklemeler gibi parametrelerin yanlış belirlenmesi veya hatalı verilerin kullanılması, tahminlerin doğruluğunu olumsuz etkileyebilmektedir.
- FEA'nın bir diğer dezavantajı, analiz sürecinin zaman alıcı ve hesaplama gereksinimlerinin yüksek olmasıdır. Büyük ve karmaşık yapıların analizi için daha fazla hesaplama gücüne ihtiyaç duymaktadır. Sonuç olarak, FEA yöntemi doğru şekilde kullanıldığında daha düşük hata paylarıyla tahminler yapabileme potansiyeline sahiptir. Ancak, her bir modelleme yönteminin kendi avantajları ve kısıtlamaları bulunmaktadır, bu nedenle analiz yapılacak probleme ve kullanılabilir verilere bağlı olarak en uygun yöntemin seçilmesi önemlidir.
- Bu araştırma makalesinde ile karşılaştırması yapılan, Avcı Karataş [52, 54–55] tarafından önceki çalışmalarında geliştirilen üç farklı modelin, deneysel çalışmalara alternatif olabilecek yakınsaklıkta sonuçlar elde edilmesi ve BDÇTKK'ın nihai yük taşıma kapasitesinin tahmin edilmesi için okuyuculara özgün bir çalışma sunulması hedefi gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, yeni geliştirilen modellerin güvenilirliği, literatürdeki 150 adet deneysel bir veri kümesi kapsamında karşılaştırılmıştır. İstatistiksel modelleme teknikleri, veri dağılımını ve eğilimlerini analiz ederek koordine eden, tutarlı tahmin ve ölçme yetenekleriyle kullanıcılara karar verme desteği sağlayan bir uygulamadır. Yapı ve deprem mühendisliği alanının, birçok kaynaktan gelen veri havuzu ve veri karmaşası istikrarlı bir şekilde giderek artmakta ve dijitalleşmektedir. Bu motivasyonla organize edilen bu araştırma makalesinin, ML ile karmaşık ve çok değişkenli verilerden sağlam ve sürdürülebilir tahmin geliştirme konusunda, alansal literatürde ihtiyaç duyulan bu eksikliği dolduracağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Avcı, Ç. (2001). Çok katlı bir yapının çelik ve kompozit çözümünün karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Mühendisliği ABD, İstanbul.
- [2] Sakino, K., Nakahara, H., Morino, S., Nishiyama, I. (2004). Behavior of centrally loaded concrete-filled steel-tube short columns. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 130(2), 180–188. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2004\)130:2\(180\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2004)130:2(180)).
- [3] Schneider, S. P. (1998). Axially loaded concrete-filled steel tubes. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 124(10), 1125–1138. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(1998\)124:10\(1125\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(1998)124:10(1125)).
- [4] Giakoumelis, G., Lam, D. (2004). Axial capacity of circular concrete-filled tube columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 60(7), 1049–1068. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2003.10.001>.
- [5] Zeghiche, J., Chaoui, K. (2005). An experimental behaviour of concrete-filled steel tubular columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 61(1), 53–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2004.06.006>.
- [6] de Oliveira, W. L. A., de Nardin, S., de Cresce El Debs, A. L. H., El Debs, M. K. (2009). Influence of concrete strength and length/diameter on the axial capacity of CFT columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 65(12), 2103–2110. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2009.07.004>.
- [7] Faxing, D., Lei, F., Zhiwu, Y., Gang, L. (2015). Mechanical performances of concrete-filled steel tubular stub columns with round ends under axial loading. *Thin-Walled Structures*, 97, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2015.07.021>.
- [8] Wang, F. C., Han, L. H. (2018). Analytical behavior of special-shaped CFST stub columns under axial compression. *Thin-Walled Structures*, 129, 404–417. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2018.04.013>.
- [9] Ren, Q. X., Han, L. H., Lam, D., Hou, C. (2014). Experiments on special-shaped CFST stub columns under axial compression. *Journal of Constructional Steel Research*, 98, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2014.03.002>.

- [10] Tao, Z., Han, L. H., Wang, D. Y. (2007). Experimental behaviour of concrete-filled stiffened thin-walled steel tubular columns. *Thin-Walled Structures*, 45(5), 517–527. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.04.003>.
- [11] Yamamoto, T., Kawaguchi, J., Morino, S. (2000). Experimental study of scale effects on the compressive behavior of short concrete-filled steel tube columns. Proceedings of the United Engineering Foundation Conference on Composite Construction in Steel and Concrete IV (AICE), June 2000, Banff, Canada, 879–891.
- [12] Yu, Q., Tao, Z., Wu, Y. X. (2008). Experimental behaviour of high performance concrete filled steel tubular columns. *Thin-Walled Structures*, 46(4), 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.10.001>.
- [13] Liu, B., Zhang, L., Feng, M., Sun, H., Chai, Y. (2022). Experimental study of rubber-concrete-filled CST composite column under axial compression. *International Journal of Steel Structures*, 23, 247–262. <https://doi.org/10.1007/s13296-022-00692-1>.
- [14] Liu, J., Gao, P., Lin, X., Wang, X., Zhou, X., Chen, Y. F. (2023). Experimental assessment on the size effects of circular concrete-filled steel tubular columns under axial compression. *Engineering Structures*, 275(A), 115247. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.115247>.
- [15] Furlong, R. W. (1967). Strength of steel-encased concrete beam columns. *Journal of the Structural Division (ASCE)*, 93(5), 113–124. <https://doi.org/10.1061/JSDEAG.0001761>.
- [16] Al-Khaleef, A. M., Terro, M. J., Alex, A. P., Wang, Y. (2002). Prediction of fire resistance of concrete filled tubular steel columns using neural networks. *Fire Safety Journal*, 37(4), 339–352. [https://doi.org/10.1016/S0379-7112\(01\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0379-7112(01)00065-0).
- [17] Lyu, X., Xu, Y., Xu, Q., Yu, Y. (2019). Axial compression performance of square thin walled concrete-filled steel tube stub columns with reinforcement stiffener under constant high-temperature. *Materials*, 12(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/ma12071098>.
- [18] Pour, A. K., Shirkhani, A., Hamzehkolaei, N. S., Zhuge, Y., Farsangi, E.N. (2023). Performance evaluation of composite concrete-filled steel tube columns by steel fibers and different cross-section shapes: Experimental and numerical investigations. *Journal of Constructional Steel Research*, 200, 107656. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2022.107656>.
- [19] Dundu, M. (2012). Compressive strength of circular concrete filled steel tube columns. *Thin-Walled Structures*, 56, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2012.03.008>.
- [20] Ghannam, S., Jawad, Y. A., Hunaiti, Y. (2004). Failure of lightweight aggregate concrete-filled steel tubular columns. *Steel and Composite Structures*, 4(1), 1–8. <https://doi.org/10.12989/scs.2004.4>.
- [21] Sakino, K., Hayashi, H. (1991). Behavior of concrete filled steel tubular stub columns under concentric loading. Proceedings of the 3rd International Conference on Steel Concrete Composite Structures, September 1991, Fukuoka, Japan, 25–30.
- [22] Minghong, L., Mengtao, X., Zhouhong, Z., Gang, W., Xihong, Z. (2023). Residual axial capacity of concrete-filled double-skin steel tube columns under close-in blast loading. *Journal of Constructional Steel Research*, 201, 107697. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2022.107697>.
- [23] Tomii, M., Yoshimura, K., Morishita, Y. (1977). Experimental studies on concrete filled steel tubular stub columns under concentric loading. Proceedings of the International Colloquium on Stability of Structures Under Static and Dynamic Loads, May 1977, Washington DC, USA, 718–741.
- [24] Xiong, M. X., Xiong, D. X., Liew, J. Y. R. (2017). Axial performance of short concrete filled steel tubes with high- and ultra-high- strength materials. *Engineering Structures*, 136, 494–510. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2017.01.037>.
- [25] Lam, D., Gardner, L. (2008). Structural design of stainless steel concrete filled columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 64(11), 1275–1282. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2008.04.012>.
- [26] Chan, T. M., Huai, Y. M., Wang, W. (2015). Experimental investigation on lightweight concrete-filled cold-formed elliptical hollow section stub columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 115, 434–444. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2015.08.029>.
- [27] Zhao, X. L., Packer, J. A. (2009). Tests and design of concrete-filled elliptical hollow section stub columns. *Thin-Walled Structures*, 47(6), 617–628. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2008.11.004>.

- [28] Han, L. H., Hou, C., Wang, Q. L. (2012). Square concrete filled steel tubular (CFST) members under loading and chloride corrosion: Experiments. *Journal of Constructional Steel Research*, 71, 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2011.11.012>.
- [29] Yan, J. B., Dong, X., Wang, T. (2020). Axial compressive behaviours of square CFST stub columns at low temperatures. *Journal of Constructional Steel Research*, 164, 105812. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2019.105812>.
- [30] Du, Y., Chen, Z., Xiong, M. X. (2016). Experimental behavior and design method of rectangular concrete-filled tubular columns using Q460 high-strength steel. *Construction and Building Materials*, 125, 856–872. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.057>.
- [31] Han, L. H., Zhao, X. L., Tao, Z. (2001). Tests and mechanics model for concrete-filled SHS stub columns, columns and beam-columns. *Steel and Composite Structures*, 1(1), 51–74. <https://doi.org/10.12989/scs.2001.1.1.051>.
- [32] Tao, Z., Wang, Z. B., Yu, Q. (2013b.) Finite element modelling of concrete-filled steel stub columns under axial compression. *Journal of Constructional Steel Research*, 89(10), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2013.07.001>.
- [33] Dai, X. H., Lam, D., Jamaluddin, N., Ye, J. (2014). Numerical analysis of slender elliptical concrete filled columns under axial compression. *Thin-Walled Structures*, 77, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2013.11.015>.
- [34] Yang, H., Liu, F., Chan, T., Wang, W. (2017). Behaviours of concrete-filled cold-formed elliptical hollow section beam-columns with varying aspect ratios. *Thin-Walled Structures*, 120, 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2017.08.018>.
- [35] Lai, Z., Jiang, H., Cai, Y. (2022). A new design equation to estimate the axial compressive strength of circular concrete-filled steel tubular stub columns. *Structures*, 46, 1043–1054. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.10.101>.
- [36] Han, L. H., Yao, G. H., Tao, Z. (2007) Performance of concrete-filled thin-walled steel tubes under pure torsion. *Thin-Walled Structures*, 45(1), 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.01.008>.
- [37] Ahmed, M., Gohari, S., Sennah, K., Chen, W., Liang, Q. Q. (2023). Computational simulation of nonlinear inelastic behavior of circular concrete-filled stainless-steel tubular short columns incorporating confinement effects. *Engineering Structures*, 274, 115183. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.115183>.
- [38] O'Shea, M. D., Bridge, R. Q. (2000). Design of circular thin-walled concrete filled steel tubes. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 126(11), 1295–1303. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2000\)126:11\(1295\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2000)126:11(1295)).
- [39] Johansson, M., Gylltoft, K. (2002). Mechanical behavior of circular steel-concrete composite stub columns. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 128(8), 1073–1081. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2002\)128:8\(1073\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2002)128:8(1073)).
- [40] Han, L. H., Yao, G. H. (2004). Experimental behaviour of thin-walled hollow structural steel (HSS) columns filled with self-consolidating concrete (SCC). *Thin-Walled Structures*, 42(9), 1357–1377. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2004.03.016>.
- [41] Han, L. H., Yao, G. H., Zhao, X. L. (2005). Tests and calculations for hollow structural steel (HSS) stub columns filled with self-consolidating concrete (SCC). *Journal of Constructional Steel Research*, 61(9), 1241–1269. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2005.01.004>.
- [42] Uy, B. (2001). Strength of short concrete filled high strength steel box columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 57(2):113–134. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(00\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(00)00014-6).
- [43] Liu, D. L., Gho, W. M. (2005). Axial load behaviour of high-strength rectangular concrete filled steel tubular stub columns. *Thin-Walled Structures*, 43(8), 1131–1142. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2005.03.007>.
- [44] Aslani F, Uy B, Tao Z, Mashiri F (2015) Behaviour and design composite columns incorporating compact high-strength steel plates. *Journal of Constructional Steel Research*, 107:94–110. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2015.01.005>.
- [45] AISC 360–16. (2016). ANSI/AISC 360–16 Specification for Structural Steel Buildings (pp. 676). Chicago, Illinois, USA. <https://www.aisc.org/Specification-for-Structural-Steel-Buildings-ANSIAISC-360-16-1>.

- [46] ACI (American Concrete Institute). (2019). Building Code Requirements for Structural Concrete (ACI 318-19) and Commentary. Farmington Hills, MI, USA.
- [47] Eurocode 4. (EC4): EN 1994-1-1. (2004). Design of composite steel and concrete structure –Part 1-1: General rules and rules for buildings (pp. 117). CEN, Brussels: European Committee for Standardization. [Authority: The European Union per Regulation 305/2011, Directive 98/34/EC, Directive 2004/18/EC]. <https://eurocodes.jrc.ec.europa.eu/showpage.php?id=134>.
- [48] AS 4100. (2020). Australian standard AS 4100-Steel structures, Sydney, New South Wales (NSW) 2001, Sydney, Australia.
- [49] Alatshan, F., Osman, S. A., Altomate, A., Alkair, M., Hamid, R., Mashiri, F. (2023). Design model of rectangular concrete-filled steel tubular stub columns under axial compression. *Buildings*, 13(1), 128. <https://doi.org/10.3390/buildings13010128>.
- [50] Ellobody, E., Young, B., Lam, D. (2006). Behavior of normal and high strength concrete-filled compact steel tube circular stub columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 62(7), 706–715. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2005.11.002>.
- [51] Duong, T. H., Le, T. T., Le, M. V. (2023). Practical machine learning application for predicting axial capacity of composite concrete-filled steel tube columns considering effect of cross-sectional shapes. *International Journal of Steel Structures*, 23, 263–278. <https://doi.org/10.1007/s13296-022-00693-0>.
- [52] Avcı-Karatas, C. (2019). Prediction of ultimate load capacity of concrete-filled steel tube columns using multivariate adaptive regression splines (MARS). *Steel and Composite Structures*, 33(4), 583–594. <https://doi.org/10.12989/scs.2019.33.4.583>.
- [53] Gholampour, A., Mansouri, I., Kisi, O., Ozbakkaloglu, T. (2020). Evaluation of mechanical properties of concretes containing coarse recycled concrete aggregates using multivariate adaptive regression splines (MARS), M5 model tree (M5Tree), and least squares support vector regression (LSSVR) models. *Neural Computing and Applications*, 32, 295–308. <https://doi.org/10.1007/s00521-018-3630-y>.
- [54] Avcı-Karatas, C. (2021). Modeling approach for estimation of ultimate load capacity of concrete-filled steel tube composite stub columns based on relevance vector machine. *Nigde Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 10(2), 615–626. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.759297>.
- [55] Avcı-Karatas, C. (2022a). Artificial neural network (ANN) based prediction of ultimate axial load capacity of concrete-filled steel tube columns (CFSTCs). *International Journal of Steel Structures*, 22(5):1341–1358 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13296-022-00645-8>.
- [56] Avcı-Karatas, C. (2022b). Application of machine learning in prediction of shear capacity of headed studs in steel-concrete composite structures. *International Journal of Steel Structures*, 22(2), 539–556. <https://doi.org/10.1007/s13296-022-00589-z>.
- [57] Le, T. T. (2020). Practical machine learning-based prediction model for axial capacity of square CFST columns. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Taylor&Francis, <https://doi.org/10.1080/15376494.2020.1839608>.
- [58] Ngo, N. T., Le, H. A. Pham, T. P. T. (2021). Integration of support vector regression and grey wolf optimization for estimating the ultimate bearing capacity in concrete-filled steel tube columns. *Neural Computing and Applications*, 33, 8525–8542. <https://doi.org/10.1007/s00521-020-05605-z>.
- [59] Katwal, U., Tao, Z., Hassan, M. K., Wang, W. D. (2017). Simplified numerical modelling of axially loaded circular concrete-filled steel stub columns. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 143(12), 04017169 (1-12), [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)ST.1943-541X.0001897](https://doi.org/10.1061/(ASCE)ST.1943-541X.0001897).
- [60] Al-eliwi, B., Ekmekyapar, T., A.m.s. Al-juboori, H. (2017). Comparison of AISC 360–16 and EC4 for the prediction of composite column capacity. *The International Journal of Energy and Engineering Sciences (IJEES)*, 2(2), 3–22. <https://dergipark.org.tr/pub/ijeess/issue/48359/612280>.
- [61] Ekmekyapar, T., Al-Eliwi, B. J. M. (2016). Experimental behaviour of circular concrete filled steel tube columns and design specifications. *Thin-Walled Structures*, 105, 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2016.04.004>.
- [62] Gardener, N. J., Jacobson, R. (1967). Structural behavior of concrete filled steel tubes. *Journal of American Concrete Institute (ACI)*, 64(7), 404–413.

- [63] Gardener, N. J. (1968). Use of spiral welded steel tubes in pipe columns. *Journal of American Concrete Institute (ACI)*, 65(11), 937–942.
- [64] O'Shea, M. D., Bridge, R. Q. (1994). Tests on thin-walled concrete-filled steel tubes. Proceedings of the 12th International Specialty Conference on Cold-Formed Steel Structures, October 1994, St. Louis, Missouri, USA, 399–419.
- [65] O'Shea, M. D., Bridge, R. Q. (1998). Tests on circular thin-walled steel tubes filled with medium and high strength concrete. *Australian Civil Engineering Transaction*, 40:15–27. Availability: <https://search.informit.com.au/documentSummary;dn=207937680264543;res=IELENG>.
- [66] Tan, K. F., Pu, X. C., Cai, S. H. (1999). Study on the mechanical properties of steel extra-high strength concrete encased in steel tubes. *Journal of Building Structures*, P. R. China (in Chinese), 20(1), 10–15.
- [67] Huang, C. S., Yeh, Y. K., Liu, G. Y., Hu, H. T., Tsai, K. C., Weng, Y. T., Wang, S. H., Wu, M. H. (2002). Axial load behavior of stiffened concrete-filled steel columns. *Journal of Structural Engineering (ASCE)*, 128(9), 1222–1230. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2002\)128:9\(1222\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2002)128:9(1222)).
- [68] Gupta, P. K., Sarda, S. M., Kumar, M. S. (2007). Experimental and computational study of concrete filled steel tubular columns under axial loads. *Journal of Constructional Steel Research*, 63(2), 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2006.04.004>.
- [69] Yu, Z. W., Ding, F. X., Cai, C. S. (2007). Experimental behavior of circular concrete-filled steel tube stub columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 63, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2006.03.009>.
- [70] Lee, S. H., Uy, B., Kim, S. H., Choi, Y. H., Choi, S. M. (2011). Behavior of highstrength circular concrete-filled steel tubular (CFST) column under eccentric loading. *Journal of Constructional Steel Research*, 67, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2010.07.003>.
- [71] Guler, S., Copur, A., Aydogan, M. (2013). Axial capacity and ductility of circular UHPC-filled steel tube columns. *Magazine of Concrete Research*, 65(15), 898–905. <https://doi.org/10.1680/macr.12.00211>.
- [72] Guler, S., Copur, A., Aydogan, M. (2014). A comparative study on square and circular high strength concrete-filled steel tube columns. *Advanced Steel Construction*, 10(2), 234–247. <https://doi.org/10.18057/IJASC.2014.10.2.7>.
- [73] Han, L. H., Hou, C. C., Wang, Q. L. (2014). Behavior of circular CFST stub columns under sustained load and chloride corrosion. *Journal of Constructional Steel Research*, 103, 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2014.07.021>.
- [74] Shams, M., Saadeghvaziri, M. A. (1999). Nonlinear response of concrete-filled steel tubular columns under axial loading. *ACI Structural Journal*, 96(6), 1009–1019. <https://doi.org/10.14359/777>.
- [75] Varma, A. H., Sause, R., Ricles, J. M., Li, Q. (2005). Development and validation of fiber model for high-strength square concrete-filled steel tube beam-columns. *ACI Structural Journal*, 102(1), 73–84. <http://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/SJHOME.ASP>.
- [76] Tao, Z., Wang, X. Q., Uy, B. (2013a). Stress-strain curves of structural and reinforcing steels after exposure to elevated temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(9). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000676](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000676).
- [77] Susantha, K. A. S., Ge, H., Usami, T. (2001). Uniaxial stress-strain relationship of concrete confined by various shaped steel tubes. *Engineering Structures*, 23(10), 1331–1347. [https://doi.org/10.1016/S0141-0296\(01\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0141-0296(01)00020-7).
- [78] Denavit, M. D., Hajjar, J. F. (2012). Nonlinear seismic analysis of circular concrete-filled steel tube members and frames. *Journal of Structural Engineering*, 138(9). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)ST.1943-541X.0000544](https://doi.org/10.1061/(ASCE)ST.1943-541X.0000544).
- [79] Lai, Z., Varma, A. H. (2016). Effective stress-strain relationships for analysis of noncompact and slender filled composite (CFT) members. *Engineering Structures*, 124(10), 457–472. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2016.06.028>.
- [80] MATLAB. and Statistics Toolbox R2016a. (2016). Natick. The MathWorks Inc, Massachusetts, United States.



Araştırma Makalesi - Research Article

AB₂O₄ Spinel Tipi Yüksek-Entropili Oksitlerin Sentezi ve Elektrokimyasal Performansları

Synthesis and Electrochemical Performances of AB₂O₄ Spinel Type High-Entropy Oxides

Ersu Lökçü^{1*}

Geliş / Received: 08/02/2023

Revize / Revised: 10/07/2023

Kabul / Accepted: 28/08/2023

ÖZ

Yüksek entropili oksitler, sahip oldukları yüksek performanslı lityum depolama özellikleri sayesinde, araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada da Li-iyon pillerde alternatif anot malzemesi olarak kullanılması öngörülen spinel yapılu yüksek entropili oksitler olan (Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})Fe₂O₄ ve (Fe_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2})Fe₂O₄, geleneksel katı hal yöntemiyle 1300 °C' de sentezlenmiştir. Sentezlenen oksitlerin yapısal karakterizasyonları XRD, SEM ve FTIR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ardından Li-iyon yarı hücrelerde anot olarak elektrokimyasal performansları belirlenmiştir. (Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})Fe₂O₄ ve (Fe_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2})Fe₂O₄ elektrotlarının ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 1688 mA sa. g⁻¹ ve 1265 mA sa. g⁻¹ olup bunlara karşılık gelen başlangıç kolumbik verimlilikleri de %80,8 ve %84,4 olarak belirlenmiştir. Numuneler yapılarındaki elektrokimyasal olarak aktif/inaktif katyon oranlarından dolayı çevrim kararlılığı ve kapasite açısından farklı performanslar sergilemiştir. Bu nedenle, bu çalışma, Li-iyon piller için çeşitli kimyasal kombinasyonlar ile tasarlanacak yeni yüksek entropili oksit esaslı anotlarının geliştirilmesi için bir bakış açısı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler- Yüksek Entropili Oksit, Anot, Li-iyon piller

ABSTRACT

Due to their high-performance lithium storage properties, high-entropy oxides are being intensively studied by researchers. In this study, spinel structured high entropy oxides (Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})Fe₂O₄ and (Fe_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2})Fe₂O₄, which are projected to be used as alternative anode materials in Li-ion batteries, were synthesized using the conventional solid-state method at 1300 °C. The structural characterization of the synthesized oxides was performed using XRD, SEM, and FTIR techniques. Subsequently, the electrochemical performances of the oxides as anodes in Li-ion half-cells were determined. The initial discharge capacities of (Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})Fe₂O₄ and (Fe_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2})Fe₂O₄ electrodes are 1688 mA h g⁻¹ and 1265 mA h g⁻¹ respectively and their corresponding initial columbic efficiencies were calculated as 80.8% and 84.4%. Due to the ratios of electrochemically active/inactive cations in their structures, they displayed varying cycling stability and capacity performances. Thus, this study provides a perspective for the development of new high-entropy oxide- based anodes for lithium-ion batteries to be designed with various chemical combinations.

Keywords- High Entropy Oxide, Anode, Li-ion batteries

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: elokcu@ogu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1972-627X>)
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 26040, Türkiye

I. GİRİŞ

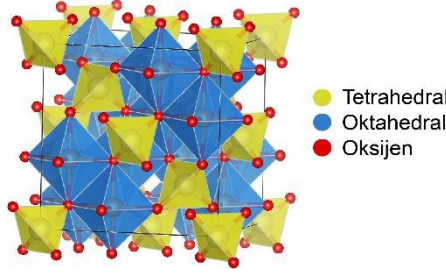
Günümüzde temiz ve sürdürülebilir enerji için artan talep, yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini de kaçınılmaz hale getirmiştir. Keşfedildiği günden bu yana taşınabilir elektronik cihazlar için ana güç kaynağı haline gelen şarj edilebilir Li-iyon piller, elektrikli araçlar gibi yüksek kapasitelere ihtiyaç duyan uygulamalar için de kısa ve orta vadede en umut verici sistemlerdir [1]. Li-iyon piller üzerine gerçekleştirilen çalışmalar hızla devam etmekte olup bu pillerin kapasitelerinin daha da artırılması hedeflenmektedir [1, 2]. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir bölümü aktif elektrot malzemeleri olan üstün performanslı anot ve katot malzemeleri sentezi üzerine yoğunlaşmıştır [2-4].

Anot malzemeleri arasında ise alaşımlama tipi ve dönüşüm tipi anot malzemeleri, yüksek kapasite değerleri sayesinde enterkalasyon tipi (grafit) anot malzemelerine alternatif olarak gözükmektedir [5]. Bu tip anotlarda meydana gelen reaksiyonlar, enterkalasyon tipi elektrotlarda gerçekleşen Li^+ iyonunun çevrimsel giriş çıkış işleminden oldukça farklıdır. Li^+ iyonunun çevrimsel giriş çıkış işlemi elektrotlarda önemli bir değişikliğe (hacimsel) neden olmaz; bu yüzden verimlilik ve tersinirlik özelliklerinden dolayı enterkalasyon tipi elektrotların kullanıldığı Li-iyon piller ticari olarak yaygınlaşabilmiştir [5]. Dönüşüm ve alaşımlama tipi elektrotlar ise yüksek kapasite değerleri sergilese de, birçoğunda karşılaşılan düşük çevrim ömrü, düşük kinetik performans ve düşük enerji verimliliği gibi sorunlar bu elektrotların kullanımını sınırlandırmaktadır [6, 7].

Malzeme bilimindeki itici güçlerin başında fonksiyonel özelliklere sahip yeni malzemelerin keşfi gelmektedir. Yüksek entropili alaşımların keşfi de bu hususa verilebilecek en iyi örneklerdendir. Yüksek entropili alaşım kavramı en az beş farklı bileşenin eşmolar veya eşmolarla yakın oranlarda karıştırılması ve bu sayede konfigürasyonel entropinin kontrolü yoluyla faz kararlılığının sağlandığı tek fazlı katı eriyik alaşımları olarak tanımlanmaktadır [8]. Yüksek entropili alaşımların keşfi aynı zamanda, yüksek entropili karbür, nitrür, borür, sülfür ve oksit gibi birçok yeni yüksek entropili malzemelerin ortaya çıkmasına neden olmuştur [9, 10].

Bu malzemeler arasında ise dönüşüm tipi anot olarak yüksek entropili oksit sınıfına dâhil $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ malzemesinin Li-iyon piller için yüksek kapasitede çevrim kabiliyetine sahip olduğu ve klasik anot malzemelerinden büyük ölçüde farklı bir davranış sergilediği gösterilmiş ve çevrim kabiliyetindeki bu iyileşmenin entropi stabilizasyonundan kaynaklandığı ispatlanmıştır [11]. Sarkar ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada Rock-Salt yapıdaki $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ yüksek entropili oksit anodun 200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 500 çevrim boyunca 590 mA sa. g^{-1} kapasite sergilediği rapor edilmiştir [11]. Wang ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise spinel yapıdaki $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ yüksek entropili oksidin Li-iyon piller için anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansları incelenmiş ve 300 çevrim sonunda 500 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 400 mA sa. g^{-1} lık kararlı kapasite değerleri gözlemlenmiştir [12]. Dönüşüm tipi anot malzemelerde oldukça yavaş olan reaksiyon kinetiklerine çözüm getirebilecek bir başka çalışmada ise Chen ve ekibi $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})_3\text{O}_4$ yüksek entropili oksidinin 2000 mA g^{-1} gibi yüksek akım yoğunluğunda 800 çevrim boyunca 300 mA sa. g^{-1} kapasite sergilediğini rapor etmişlerdir [13]. Bu çalışmalardan sonra birçok farklı kristal yapıda, kompozisyonda ve morfolojide yüksek entropili oksitler sentezlenmiş ve Li-iyon pillerde anot olarak elektrokimyasal performansları incelenmiştir [14-16]. Gerçekleştirilen bu çalışmalar göz önüne alındığında sayısız kombinasyonun olduğu ve yapıya dâhil edilecek oksitlerin çok çeşitli özellikler sergileyebileceği görülmektedir. Bu yüzden farklı kristal yapı ve stokiyo metrilere yeni yüksek entropili oksitlerin keşfi halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen gelişmeleri dikkate aldığımızda AB_2O_4 formuyla bilinen spinel yapıdaki oksitlerin yüksek entropili malzeme tasarımına uygun olarak sentezlenmesi düşünülebilir. Bu yapılar (Şekil 1), 24 katyonla çevrelenmiş 32 anyondan oluşan oktahedral ve tetrahedral kafeslerde düzenlenmiş geniş ve karmaşık birim hücreye sahiptir [17]. Sahip oldukları bu yapı sayesinde eşsiz elektriksel [18], manyetiksel [19] ve elektrokimyasal [20] özellikler sergileyebilmektedirler. Ayrıca, literürde AB_2O_4 (A= Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Cd; B= Fe, Co) formundaki çok bileşenli oksitlerin tek bileşenli geçiş metal oksit elektrotlara göre daha üstün lityum depolama özelliği sergilediği rapor edilmiştir [21, 22]. Bu yüzden bu çalışmada da Li-iyon pillerde anot olarak kullanılması öngörülen yeni AB_2O_4 spinel tipi yapıların yüksek entropili oksit formunda sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MCNCZ) ve $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCNCM) yüksek entropili oksitler geleneksel katı hal metodu ile sentezlenmiştir.



Şekil 1. Spinel kristal yapısının şematik gösterimi.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

A. Yüksek Entropili Oksitlerin Sentezi

Tablo 1' deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç kimyasallarının özellikleri ve miktarları verilmiştir. $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$ (MCNCZ) ve $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2})Fe_2O_4$ (FCNCM) sentezi için stokiometrik oranlarda her bir numune için toplam 1 gram olacak şekilde hassas terazide tartılan oksitler etanol ortamında bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) yardımıyla 300 rpm' de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Ardından elde edilen karışım kurutulduktan sonra tek eksenli mekanik pres yardımıyla 200 MPa basınç altında 10 mm' lik silindirik kalıp kullanılarak şekillendirilmiştir. Son olarak elde edilen numuneler istenilen nihai kristal yapıya ulaşmak adına 12 saat süreyle 1300 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş ve bu süre sonunda havada hızlı soğutulmuş işlem sonlandırılmıştır. Havada soğutulan numuneler elektrot hazırlama aşamasından önce 400 rpm' de 24 saat süreyle öğütülmüştür.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç kimyasallarının özellikleri ve miktarları.

$(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$		$(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2})Fe_2O_4$	
MgO (% 99,9 Alfa Aesar)	0,0359 gram	Fe ₃ O ₄ (% 97 Sigma-Aldrich)	0,7411 gram
CoO (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0668 gram	CoO (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0654 gram
NiO (% 99, Alfa Aesar)	0,0666 gram	NiO (% 99, Alfa Aesar)	0,0652 gram
CuO (% 99,7 Alfa Aesar)	0,0709 gram	Cr ₂ O ₃ (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0663 gram
ZnO (% 99, Alfa Aesar)	0,0726 gram	MnO (% 99 Sigma-Aldrich)	0,0619 gram
Fe ₃ O ₄ (% 97 Sigma-Aldrich)	0,6872 gram		

B. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelerin kristal yapısı ve faz analizi, X-ışını kırınım (XRD) tekniği ile incelenmiştir. XRD analizi Cu K α radyasyonu ($\lambda = 0,154$ nm) altında $2\theta=10-90^\circ$ aralığında ve 2° dak⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojik analizi ise taramalı elektron mikroskopisi (SEM) tekniği ile incelenmiştir. Numunelerin FTIR spektrumları, PerkinElmer Spectrum Two cihazı ile elde edilmiştir.

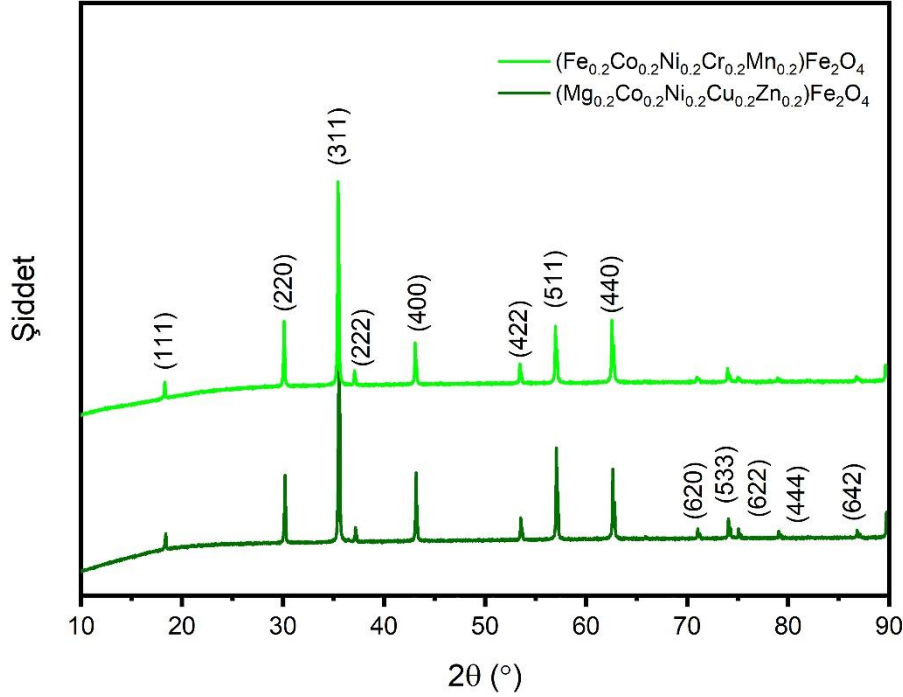
C. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen numuneler (ağırlıkça %75), Super P asetilen siyahı (ağırlıkça %15) ve PVDF (Polivinilidin Florür) (%10) ile NMP (N-Metil-2-pirolidon) içerisinde 300 rpm' de 30 dakika boyunca bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılmıştır. Ardından elde edilen elektrot çamuru bakır folyo üzerine kaplanarak 80°C sıcaklıkta vakum kontrollü desikatörde (J.P Selecta: Vacuo-Temp, -70 cmHg) 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Son olarak elektrot kesme cihazı ile kesilen nihai elektrotlar düğme tipi pil için hazır hale getirilmiş ve elektroaktif malzeme ağırlığı ~2,2 mg olarak ölçülmüştür.

Hazırlanan yüksek entropili oksit esaslı elektrotların elektrokimyasal performansı CR2016 düğme tipi Li-iyon yarı hücrede belirlenmiştir. Karşıt elektrot olarak 0,2 mm kalınlığında ve 15,8 mm çapında lityum folyo kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1M LiPF₆:EC:DMC (Lityum heksaflüorofosfat:Etilen karbonat:Dimetil karbonat) separatör görevi gören GF/F tipi cam fiber kağıdına damlatılarak kullanılmıştır. Pil hücresinin montajı atmosfer (argon) kontrollü ortamda (eldivenli kutu: O₂ < 0,1 ppm ve H₂O < 0,1 ppm) gerçekleştirilmiştir. 100 mA g⁻¹ akım yoğunluk değerlerinde galvanostatik olarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneylerine 3,00 V (şarj)-0,01 V (deşarj) Li/Li⁺ potansiyeline kadar devam edilmiştir.

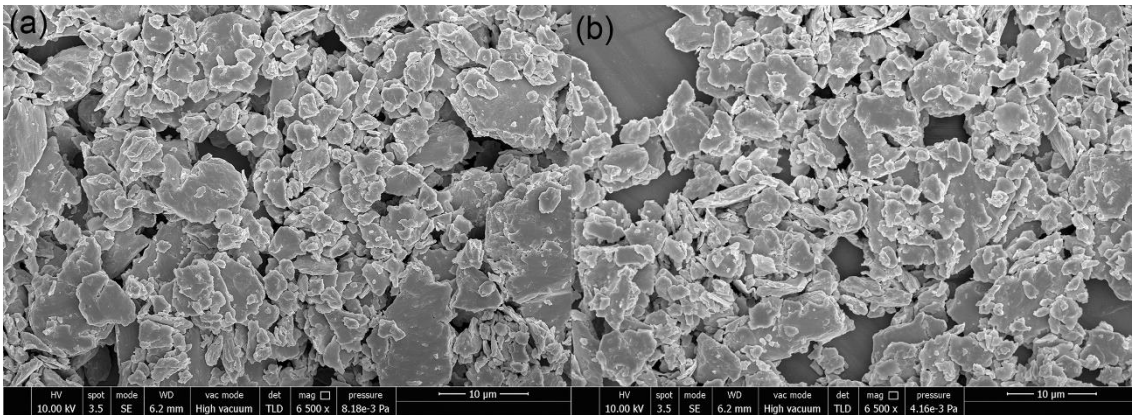
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2' de sentezlenen MCNCZ ve FCNCM numunelerinin XRD desenleri verilmiştir. Şekilde görülen 18,32°, 30,09°, 35,45°, 37,06°, 43,07°, 53,43°, 56,95°, 62,57°, 71,06°, 74,09°, 75,12°, 79,06° ve 86,86° 2θ değerlerindeki kırınım pikleri sırasıyla (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444) ve (642) Fd3-m uzay grubuna ait kübik spinel düzlemlerine karşılık gelmektedir [23]. Kırınım piklerinin pozisyonları FCNCM numunesine göre verilmiş olup Şekil 1' den görüldüğü üzere pik pozisyonlarında çok az miktarda kayma söz konusudur. Bu durum AB₂O₄ yapısında A tarafında bulunan katyonların yarıçap farklılığından kaynaklanmaktadır. Numuneler tek faz olarak yüksek entropili malzeme formunda başarıyla sentezlenmiş olup herhangi bir ikinci faza veya kalıntıya rastlanmamıştır.



Şekil 2. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin XRD desenleri.

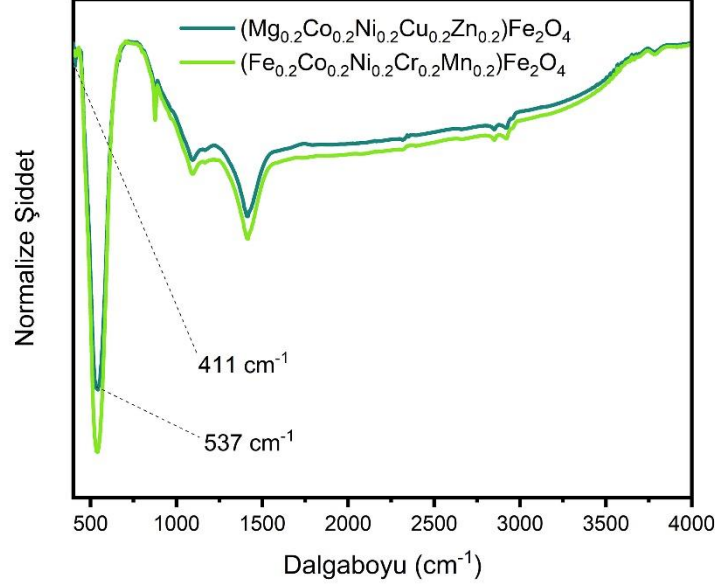
Şekil 3a ve Şekil 3b' de sırasıyla MCNCZ ve FCNCM numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede benzer morfolojiye sahip olmakla beraber, sentezleme tekniğinin doğasından (geleneksel katı hal metodu ve öğütme) dolayı düzensiz forma sahip numunelerinin partikül boyutları 1-6 µm arasında değişim göstermektedir.



Şekil 3. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin SEM görüntüleri.

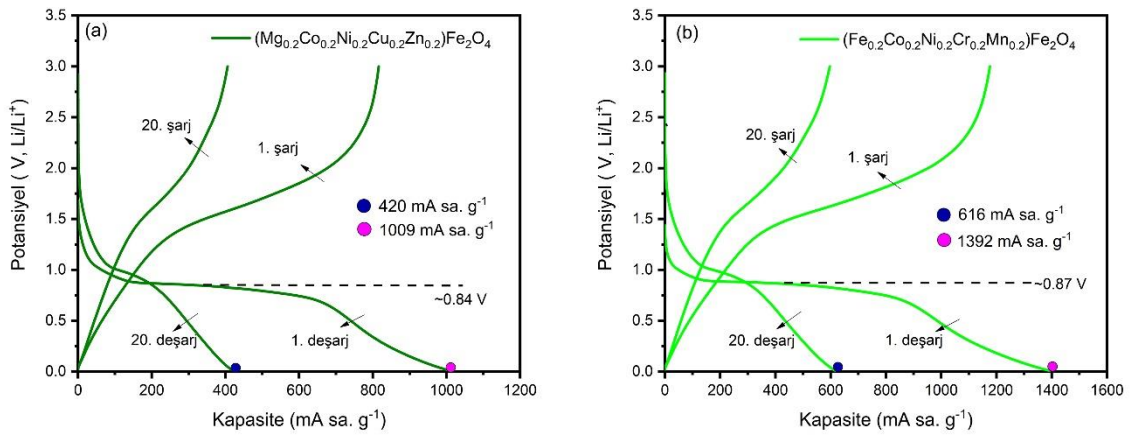
Şekil 4'te sentezlenen numunelerin 400 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları verilmiştir. Literatürden bilindiği üzere spinel yapısına sahip malzemelerde M-O bağlarına ait absorpsiyon pikleri 600 cm⁻¹ in altında yer almaktadır. Bu bölgede yer alan ve genellikle ~546 cm⁻¹ ve ~410 cm⁻¹ civarında bulunan iki pik

sırasıyla tetrahedral ve oktahedral konumlara karşılık gelmektedir [24, 25]. Tetrahedral ve oktahedral konumlar için bant pozisyonlarındaki fark M-O bağ mesafelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4' de oktahedral konuma karşılık gelen absorpsiyon piki her iki numune için de belirgin bir şekilde görülürken pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik söz konusu değildir.



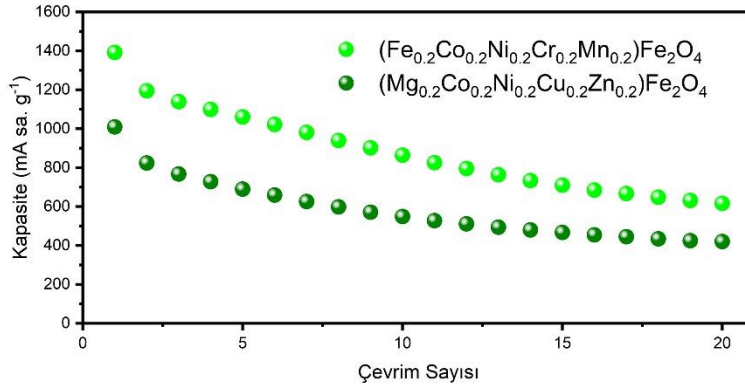
Şekil 4. $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$ ve FCNCM numunelerinin FTIR spektrumları.

Şekil 5a ve 5b' de sırasıyla MCNCZ ve FCNCM anotlarının kullanıldığı Li-iyon pil hücrelerine ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Şekil 5' den görüldüğü üzere MCNCZ ve FCNCM elektrotların ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla $1009 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ve $1392 \text{ mA sa. g}^{-1}$ dır. Genellikle dönüşüm tipi elektrotlar yüksek başlangıçdeşarj kapasite değerleri sergilemelerine rağmen, bu işlem sırasında yüzeylerinde oluşan SEI tabakası ve şarj işlemindeki bazı kinetik sınırlamalar nedeniyle düşük başlangıç kolombik verimine ($< \% 80$) sahiptirler [26]. Ancak bu değer MCNCZ elektrodu için $\% 80,8$; FCNCM elektrodu için ise $\% 84,4$ olarak bulunmuştur. Yüksek değerliğe sahip (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) katyonların varlığı ve göreceli yüksek çalışma potansiyelleri (0.5 V vs Li/Li^+) benzer tip malzemelerde başlangıç kolombik verimini arttırmaktadır [26]. Bu doğrultuda AB_2O_4 tipi spinel yüksek entropili oksitler başlangıç kolombik verimliliği açısından umut vaat eden malzeme gruplarındandır.



Şekil 5. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 6' da elektrotların 20 çevrim boyunca çevrim performansları sunulmuştur. Her iki elektrotta benzer çevrim performansı sergilemekte olup 20. çevrim sonunda MCNCZ elektrodunun kapasitesi $420 \text{ mA sa. g}^{-1}$, FCNCM elektrodunun kapasitesi ise $616 \text{ mA sa. g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 6. Elektrotların 100 mA g⁻¹ akım yoğunluğundaki çevrim performansı.

Ancak görüldüğü üzere elektrotların 20 çevrim boyunca kapasite koruma oranları %41-%44 arasındadır. Kristal yapının tetrahedral ve oktahedral bölgelerindeki elektrokimyasal aktif (Co, Ni, Cu, Zn, Fe) ve inaktif (Mg) metal katyonlarının dağılımı elektrokimyasal performanslar üzerinde doğrudan etkilidir. Bu sebeple gelecek çalışmalar için farklı stokiometrilere yüksek entropili oksitlerin sentezlenmesi ve yapıda bulunan katyonların elektrokimyasal performanslar üzerine rollerinin belirlenmesi hedeflenebilir. Ayrıca oldukça yeni bir malzeme grubu olan yüksek entropili malzemelerin mikro boyutlardan nano boyutlara değişik morfolojilerde sentezi ve iletkenliği yüksek olan karbon esaslı yapılar ile kompozit formda elektrot olarak tasarlanması çalışmaları da gelecek vaat eden araştırma konularıdır.

IV. SONUÇLAR

MCNCZ ve FCNCM malzemeleri geleneksel katı hal metodu ile yüksek entropili formda başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen yüksek entropili oksitlerde spinel yapı oluşumu XRD metodu ile ispatlanmıştır. Ardından elektrot olarak lityum depolama özellikleri CR2016 düğme tipi Li-iyon yarı hücrelerde belirlenmiştir. MCNCZ ve FCNCM elektrotlarının ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 1009 mA sa. g⁻¹ ve 1392 mA sa. g⁻¹ belirlenmiş olup; başlangıç kolombik verimlilikleri de %80' nin üzerindedir. Yapıda bulunan elektrokimyasal inaktif Mg²⁺ katyonunun yüksek entropili oksitlerde kapasite değerlerinin azalmasına ancak göreceli olarak çevrim kararlılığının iyileşmesine neden olduğu görülmüştür. Dönüşüm tipi yüksek entropili oksit esaslı anotların gelişimine katkı sağlayacak bu çalışma ile yapıdaki elektrokimyasal aktif/inaktif katyonların miktarlarının optimizasyonu ile farklı elektrokimyasal performanslara ulaşılabileceği ve daha fazla araştırma yapılması gerekliliği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Fichtner, M. (2022). Recent Research and Progress in Batteries for Electric Vehicles, *Batteries and Supercaps*, 5, 1–9.
- [2] Kim, T., Song, W., Son, D. Y., Ono, L. K., & Qi, Y. (2019). Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized Technologies, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 2942–2964.
- [3] Bresser, D., Passerini, S., & Scrosati, B. (2016). Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes. *Energy and Environmental Science*, 9(11), 3348–3367.
- [4] Ye, Z., Qiu, L., Yang, W., Wu, Z., Liu, Y., Wang, G., Song, Y., Zhong, B., & Guo, X. (2021). Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Chemistry - A European Journal*, 27(13), 4249–4269.
- [5] Zhang, H., Yang, Y., Ren, D., Wang, L., & He, X. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*, 36, 147–170.
- [6] Puthusseri, D., Wahid, M., & Ogale, S. (2018). Conversion-type Anode Materials for Alkali-Ion Batteries: State of the Art and Possible Research Directions, *ACS Omega*, 3(4), 4591–4601.
- [7] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacín, M. R. (2010). Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Advanced Materials*, 22(35), 170–192.
- [8] Brahlek, M., Gazda, M., Keppens, V., Mazza, A. R., McCormack, S. J., Mielewczyk-Gryn, A., Musico, B., Page, K., Rost, C. M., Sinnott, S. B., Toher, C., Ward, T. Z., & Yamamoto, A. (2022). What is in a name: Defining “high entropy” oxides. *APL Materials*, 10(11)
- [9] Zhang, R.-Z.; Reece, M. J. Review of High Entropy Ceramics: Design, Synthesis, Structure and Properties. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 22148–22162

- [10] Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballeghe, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S., & Maria, J. P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 6, 1–8.
- [11] Sarkar, A., Velasco, L., Wang, D., Wang, Q., Talasila, G., de Biasi, L., Kübel, C., Brezesinski, T., Bhattacharya, S. S., Hahn, H., & Breitung, B. (2018). High entropy oxides for reversible energy storage, *Nature Communications*, 9(1)
- [12] Wang, D., Jiang, S., Duan, C., Mao, J., Dong, Y., Dong, K., Wang, Z., Luo, S., Liu, Y., & Qi, X. (2020). Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)₃O₄ as anode towards superior lithium storage performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156158.
- [13] Chen, H., Qiu, N., Wu, B., Yang, Z., Sun, S., & Wang, Y. (2020). A new spinel high-entropy oxide (Mg_{0.2}Ti_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Fe_{0.2})₃O₄ with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 10(16), 9736–9744.
- [14] Lökçü, E., Toparli, Ç., & Anik, M. (2020). Electrochemical Performance of (MgCoNiZn)_{1-x}Li_xO High-Entropy Oxides in Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(21), 23860–23866.
- [15] Bayraktar, D. O., Lökçü, E., Ozgur, C., Erdil, T., & Toparli, C. (2022). Effect of synthesis environment on the electrochemical properties of (FeMnCrCoZn)₃O₄ high-entropy oxides for Li-ion batteries, *International Journal of Energy Research*, July, 22124–22133.
- [16] Xiao, B., Wu, G., Wang, T., Wei, Z., Sui, Y., Shen, B., Qi, J., Wei, F., Meng, Q., Ren, Y., Xue, X., Zheng, J., Mao, J., & Dai, K. (2021). High entropy oxides (FeNiCrMnX)₃O₄ (X=Zn, Mg) as anode materials for lithium ion batteries, *Ceramics International*, 47(24), 33972–33977.
- [17] Hao, A., & Ning, X. (2021). Recent Advances in Spinel Ferrite-Based Thin Films: Synthesis, Performances, Applications, and Beyond, *Frontiers in Materials*, 8, 1–9.
- [18] Li, H., Zhou, Y., Liang, Z., Ning, H., Fu, X., Xu, Z., Qiu, T., Xu, W., Yao, R., & Peng, J. (2021). High-Entropy Oxides: Advanced Research on Electrical Properties, *Coatings*, 11 (6), 1–17.
- [19] Mao, A., Xiang, H. Z., Zhang, Z. G., Kuramoto, K., Zhang, H., & Jia, Y. (2020). A New Class of Spinel High-Entropy Oxides with Controllable Magnetic Properties, *J. Magn. Magn. Mater.*, 497, 1–5.
- [20] Sun, Z., Zhao, Y., Sun, C., Ni, Q., Wang, C., & Jin, H. (2022). High Entropy Spinel-Structure Oxide for Electrochemical Application. *Chem. Eng. J.*, 431 (P4), 133448.
- [21] Yuvaraj, S., Selvan, R. K., & Lee, Y. S. (2016). An overview of AB₂O₄ and A₂BO₄ structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries. *RSC Advances*, 6(26), 21448–21474.
- [22] Hao, A., & Ning, X. (2021). Recent Advances in Spinel Ferrite-Based Thin Films: Synthesis, Performances, Applications, and Beyond, *Frontiers in Materials*, 8, 1–9.
- [23] Dąbrowa, J., Stygar, M., Mikuła, A., Knapik, A., Mroczka, K., Tejchman, W., Danielewski, M., & Martin, M. (2018). Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure, *Materials Letters*, 216, 32–36.
- [24] Shabani, M., Saebnoori, E., Hassanzadeh-tabrizi, S. A., & Bakhsheshi-Rad, H. R. (2021). Novel synthesis of nickel ferrite magnetic nanoparticles by an in liquid plasma, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(8), 10424–10442.
- [25] Fathy, M. A., Kamel, A. H., & Hassan, S. S. M. (2022). Novel magnetic nickel ferrite nanoparticles modified with poly(aniline-co-o-toluidine) for the removal of hazardous 2,4-dichlorophenol pollutant from aqueous solutions, *RSC Advances*, 12(12), 7433–7445.
- [26] Li, X., Sun, X., Hu, X., Fan, F., Cai, S., Zheng, C., & Stucky, G. D. (2020). Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano Energy*, 77, 105143.



Araştırma Makalesi - Research Article

Uranyum(VI) İyonlarının Kula Volkaniti Üzerine Adsorpsiyonu

Adsorption of Uranium(VI) Ions on the Kula Volcanite

Ramazan Donat^{1*}

Geliş / Received: 11/03/2023

Revize / Revised: 19/07/2023

Kabul / Accepted: 19/07/2023

ÖZ

Bu çalışmada, hem ekonomik hem de doğal olarak temin edilen doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine sulu çözeltilerden U(VI) metal iyonlarının adsorplanma kabiliyeti karakterize edilmiştir. U(VI) iyonlarının doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerden pH, adsorbant madde miktarı, uranyum iyonlarının konsantrasyonu, sıcaklık ve temas sürenin etkisi incelenmiştir. U(VI) iyonunun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunun deneysel sonuçları Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulanarak, değerlendirilmiş ve elde edilen verilere göre U(VI) iyonunun adsorpsiyonu en iyi Langmuir ve D-R izotermine uygunluk göstermiştir. Çalışmada beş farklı (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K) sıcaklıkta bir dizi deneyler yapılarak, uranyum iyonu için ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre sulu çözeltilerden U(VI) iyonlarının gideriminde doğal Kula volkanitin adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler- Adsorpsiyon, Uranyum, Kula Volkanit, İzoterm

ABSTRACT

In this study, the ability to adsorb U(VI) metal ions from aqueous solutions on the natural Kula volcanic adsorbent, which is both economically and naturally supplied, was characterized. The effects of pH, amount of adsorbent material, concentration of uranium ions, temperature, and contact time, which are among the parameters affecting the adsorption of U(VI) ions on the natural Kula volcanite, were investigated. According to the experimental results of the adsorption of U(VI) ions on natural Kula volcanite, Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm models were evaluated, and according to the obtained data, the adsorption of U(VI) ions showed the best compatibility with Langmuir and D-R isotherms. In the study, a series of experiments were carried out at five different (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K) temperatures, and thermodynamic parameters, such as ΔG° , ΔH° , and ΔS° for the uranium ion were calculated, and it was determined that the adsorption was spontaneous and endothermic. According to the results obtained from this study, it can be said that the adsorption ability of natural Kula volcanite in removing U(VI) ions from aqueous solutions is quite high.

Keywords- Adsorption, Uranium, Kula Volcanite, Isotherm

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: rdonat@pau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5701-5030>)
Pamukkale Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Denizli, Türkiye

I. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızlı artışı ve sanayileşmenin gelişmesi sonucu beraberinde çevre kirliliğini, dolaylı olarak yer altı ve yer üstü su kaynaklarımızın yanında toprak kirliliğini de beraberinde getirmektedir. En önemli kirlilik unsurlarından biri de içme ve kullanım sularındaki ağır metaller olup, toksik etkisi yönüyle bu metaller insan sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği, madencilik ve metalurji sanayisinin sebep olduğu en önemli kaynaklarından biridir. Sulardaki ağır metaller besin zinciri yoluyla bitkilere, hayvanlara ve insanlara geçerek, bünyede birikme ve depolanmaya sebep olmaktadır. Hg, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni ve Co elementleri en toksik ağır metaller sınıfında yer almaktadır. Ağır metallerim toksikliği metalin bileşik ya da iyon halinde olmasına göre değiştiği gibi organizmaların ağır metalleri adsorbe etme derecesine göre de değişmektedir [1].

Endüstriyel bölgelerde yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının ağır metal iyonlarından kaynaklanan kirlilik, bilinen en önemli çevre sorunlarından birisidir. Uranyum madenciliğinden kaynaklanan çevreye yönelik tehditler, yalnızca uranyum serisi radyonüklidlerin radyoaktif emisyonlarından değil, aynı zamanda uranyumun kimyasal toksisitesinden de kaynaklanmaktadır [2].

Toksik ve radyoaktif bir metal olan uranyum, çevrede nispeten geniş bir alana yayılmıştır. Doğal olarak oluşan bir element olan uranyum tüm kayalarda, toprak ve sularda düşük miktarlarda bulunmaktadır [3]. Bir kaynak olarak başlayıp ve nihai bir atık bileşeni olarak sona erdiği nükleer yakıt döngüsünde temel öneme sahip temsili bir aktinit elementidir. Uranyum elementi oldukça hareketli olup, uranil iyonları şeklinde göç ederek, yüzey koşullarında çeşitli çözünür uranil komplekslerine dönüşebilmektedir. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı için tehlikeli bir etkiye sahiptir.

Adsorpsiyon, bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir. Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, adsorban yüzeyindeki atom veya moleküllerin çekim kuvveti nedeniyle adsorban yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Bir adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemleri, atık sulardaki ağır metal iyonlarını gidermek için sıklıkla kullanılan basit ve pahalı olmayan bir uygulamadır. Adsorpsiyon tekniği, endüstride kullanılan en etkili saflaştırma yöntemlerinden birisidir [4,5].

Sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemleri büyük ilgi görmektedir. Adsorban dikkatli bir şekilde seçilir ve koşullar uygun şekilde ayarlanırsa, adsorpsiyona dayalı proseslerin konvansiyonel çöktürme yöntemlerinden çok daha düşük seviyelerde ve geniş bir pH aralığında kirleticileri uzaklaştırabildiği uzun zamandır bilinmektedir [6]. Adsorpsiyon yöntemlerinin uygulanabilirliği büyük ölçüde adsorplayıcı malzemelerin doğasına bağlıdır. Çeşitli tipte doğal adsorbanların sulu çözeltilerden ağır metalleri adsorbe etme kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [7-10].

Gerek ağır metallerin gerekse boyar maddelerin gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan birisi menşesi farklı materyallerden elde edilen aktif karbonlardır. Ekonomik olarak aktif karbonların maliyetinin yüksekliği nedeniyle adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı azalmaktadır. Son zamanlarda araştırmacılar aktif karbona alternatif olabilecek, daha düşük maliyetli doğal adsorban maddeler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır [11].

Volkanik tüfler birbirine kanallarla bağlı çok sayıda gözenekler içermesi, farklı katyonlarla dolu içyapılarının olması, sorpsiyon özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle volkanik tüfler, atık suların arıtımı için birçok ağır metal, toksik katyon [12-20] ve radyonüklitler [21-23] için iyi bir seçiciliğe sahip alternatif bir malzeme olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin batısında yer alan Manisa ilinin Kula ilçesi sınırlarından elde edilen doğal Kula volkanite U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli teknik uygulanarak incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden pH, temas süresi, uranyum konsantrasyonu ve sıcaklık vb. parametrelerin U(VI) iyonlarının adsorpsiyon performansını üzerindeki bağlı önemi incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemlerine göre analiz edilip, termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG) hesaplanmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Materyaller

Deneylerde kullanılan $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Tri oktil fosfin oksit (TOPO), Dibenzoil metan (DBM), HNO_3 ve Na_2CO_3 kimyasalları analitik saflıkta olup, Merck firmasından ve adsorban olarak kullanılan Kula volkaniti ise Manisa ilinin Kula bölgesinden temin edilmiştir.

B. Kula Volkanit Numunesinin Hazırlanması

Manisa bölgesinden elde edilen doğal Kula volkanit numunesi, ilk önce saf su ile birkaç kez yıkayıp, süzgeç kağıdından süzölmüş ve daha sonra $100 \pm 5^\circ C$ 'de dört saat Nüve marka etüvde kurutulmuştur. Kurutulan

Kula volkanit Frirsch pulverisette 2 marka havanlı öğütücüde öğütülerek 120 mesh Reitsch marka elekten geçirilmiştir. Deneysel işlemlerde kullanılmak üzere Kula volkanit, tekrar kurutma işleminden geçirilmiş ve nem almaması için hava sızdırmaz plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.

C. Kula Volkanitin karakterizasyonu ve kimyasal bileşimi

Doğal Kula Volkanitin kimyasal analizi yaş metot ve XRF (X-ışını floresans spektrofotometre) ile yapılmıştır. Silikat içeren maddeler için analitik yöntemlerinden biri olan eritiş yöntemi uygulanmıştır. Çözünmeden kalan SiO₂ gravimetrik olarak, diğer bileşenler (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO ve MgO) ise titrimetrik olarak tayin edilmiştir [24]. Perkin Elmer marka Spectrum BX model ile Kula volkanit adsorbanın FT-IR (4000-400 cm⁻¹) spektrumu belirlenmiştir.

Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir. UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O tuzundan 1000 mg L⁻¹'lik stok çözeltileri hazırlanmış ve bu stok çözeltilerinin seyreltilmesiyle hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler kullanılmıştır. Elde edilen seyreltik çözeltilerin pH'nı ayarlamak için 0.10 M HNO₃ ve Na₂CO₃ çözeltileri kullanılmış ve Hanna Instrument 8521 Model pH metre cihazı ile çözeltilerin pH değerleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon çalışmalarında kesikli süreç kullanılmış, Kula volkanit adsorbanı üzerine sulu çözeltiden U(VI) adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. 0.10 g doğal Kula volkanit örnekleri ve 10 mL U(VI) çözeltileri ile 15 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Takip eden sürenin sonunda çalkalayıcıdan çıkarılan tüplerin içindeki Kula volkanit adsorbanının çökeltilmesi için santrifüj cihazında 3000 rpm devirde ve 5 dakika santrifüjlenip, üst kısımdaki çözelti fazı alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan U(VI) iyonlarının miktarları TOPO/DBM metodu kullanılarak, 400 nm'deki absorbans değerleri Uv-vis spektrofotometre (PerkinElmer Lambda 25) ile belirlenmiştir [25].

Hesaplamalar ve Bağntılar

Doğal Kula volkanit üzerine adsorplanan uranyum iyonlarının yüzde adsorpsiyon ve dağılım katsayılarını hesaplamak için aşağıda verilen bağntılar kullanılmıştır.

$$\% Ads. = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_s} \frac{V}{m} \quad (2)$$

Yukarıdaki bağntılarda kullanılan simgeler, uranyum iyonlarının adsorpsiyon öncesi derişimi C_i (mgL⁻¹), uranyum iyonlarının adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan derişimi C_e (mgL⁻¹), sıvı fazın hacmi V (mL) ve kullanılan adsorbanın ağırlığı m (g) olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu modellerdeki sabit değerler aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır [26-29].

Langmuir izoterm denklemi:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Bu bağntının lineer şekli:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mak} b} + \frac{C_e}{q_{mak}} \quad (4)$$

Bağntıda kullanılan simgeler çözelti içindeki metal iyonlarının denge derişimi C_e , adsorban üzerine adsorplanmış metal iyonlarının miktarı q_e , adsorpsiyon kapasitesi ve enerjisi sırasıyla q_{mak} ve b olup, q_{mak} , adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ifade eder.

Freundlich izoterm denklemi

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Freundlich bağntısında q_e , adsorban üzerinde metal iyonlarının yüzey aktivitesini, K_f ve n olarak kullanılan simgeler ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabitleridir.

D-R izoterm denklemi

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Yukarıda verilen X_m , maksimum adsorpsiyon kapasitesini, β , adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısını ε , Polanyi potansiyelini, R : evrensel gaz sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan bağıntılar eşitlik (8)-(10)'da verilmiştir [30-32].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Yukarıdaki bağıntılardaki K_d dağılım katsayısını, ΔH^o entalpiyi, ΔS^o entropiyi, K mutlak sıcaklığı ve R ise gaz sabitini ifade etmektedir. Diğer bağıntıdaki ΔG ise Gibbs serbest enerjidir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde adsorban olarak kullanılan doğal Kula volkanitin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

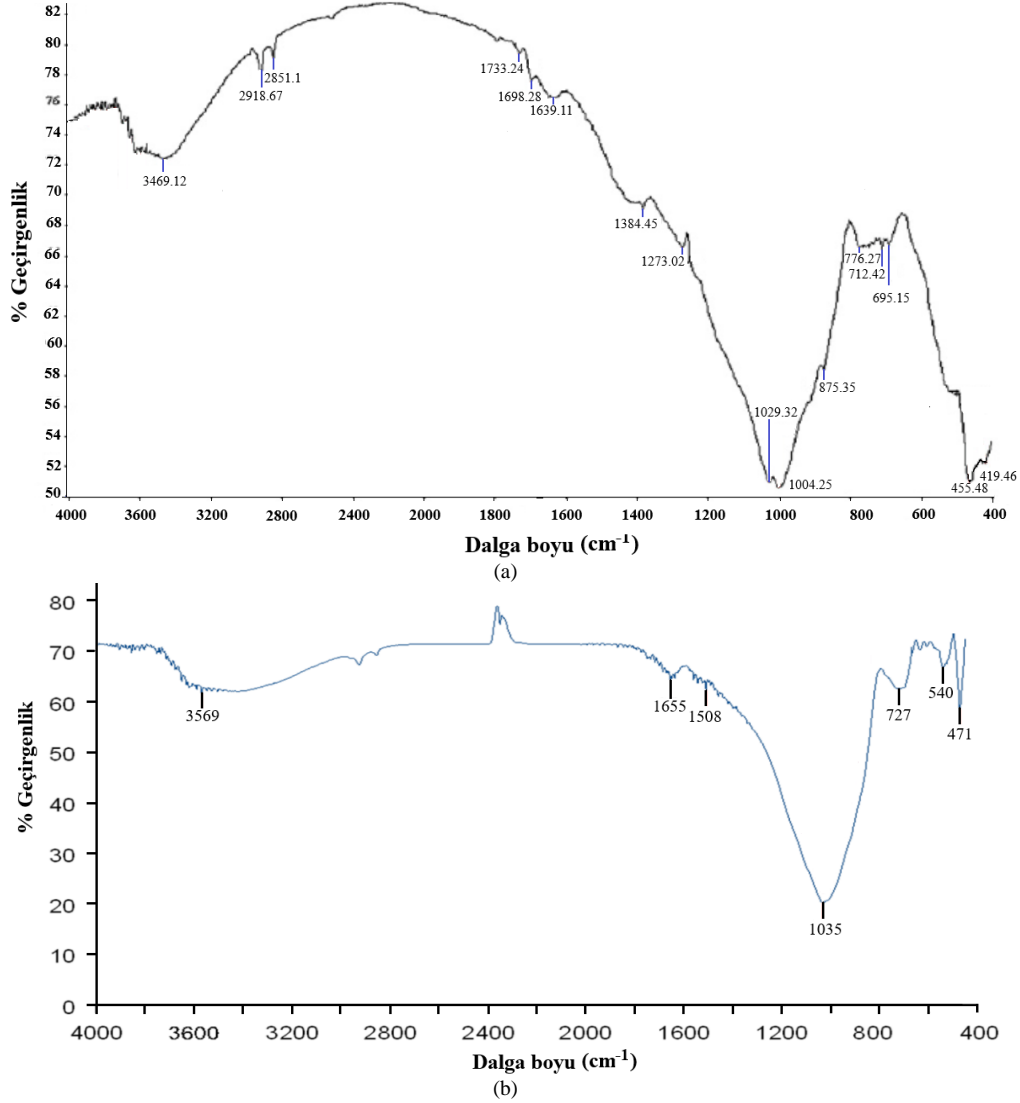
Tablo 1. Doğal Kula volkanitin kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Toplam
% Bileşim	49.21	18.41	7.98	7.93	5.55	4.62	3.35	1.63	0.69	0.12	99.49

Tablo 1'de verilen doğal Kula volkanitin yüzde bileşenleri hem yaş metoda göre hem de XRF'de bulunan değerlerin ortalaması olarak verilmiştir. Kula volkanit bileşiminde yer alan metal oksitler incelendiğinde içeriğinde ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve diğer bileşenlerin ise daha düşük miktarlarda olduğu için yapı içinde safsızlıklar olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Bileşenlerden sodyum ve potasyum metalinin kalsiyuma oranı yaklaşık 1.0 olarak hesaplanmıştır.

Kil türü minerallerinin yapısal özelliklerini belirlemek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisi de FT-IR spektroskopisidir. Kil mineralleri, O-H ve Si-O gruplarına bağlı bantların incelenmesi yoluyla FT-IR spektrumları ile ayırt edilebilmektedir. Kil mineralleri için 3800-3400 cm⁻¹ olan O-H gerilme bölgesinde çok sayıda bant gözlenir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki hidroksil grupları, 3620 cm⁻¹'e yakın bir bantla sonuçlanmaktadır. Killerin oktahedral yapısındaki diğer üç O-H grubu, bir sonraki katmandaki Si-O-Si bağlarının oksijenleri ile zayıf hidrojen bağları oluşturur ve bu bağlar 3669 ve 3653 cm⁻¹'de gerilme bantları arasında gözlenir. Killerin oktahedral bölgelerinde Mg(II) veya Fe(II) gibi iki değerlikli atomlar yer aldığından O-H gerilme bölgesinde genellikle tek bir bant şeklinde gözlenir [33,34].

Adsorban olarak kullanılan Kula volkanitin FT-IR Spektrumunda gözlenen pikler Şekil 1'de verilmiştir. Kula volkanit adsorbanının FT-IR spektrumu incelendiğinde, 450-1100 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen Si-O eğilme ve gerilme titreşim piklerine aittir. 3800-3200 ve 1700-1600 cm⁻¹ bölgelerinde O-H gerilme titreşiminden dolayı geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Yaklaşık 880-800 cm⁻¹'de CO₃²⁻'nin karakteristik FT-IR spektrumu, volkanitlerin spektrumunda görülebilir [34,35]. Adsorpsiyon sonrası, 1035 cm⁻¹'deki Si-O pikinin genişlemiş olması, Kula volkanit yüzeyine uranyumun tutunduğunu göstermektedir [36]. Ayrıca 400 ve 600 cm⁻¹ arasındaki FT-IR spektrumları metal oksijen bağının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 540 cm⁻¹'de U-O titreşiminden gözlenen pik uranyumun varlığını göstermektedir.



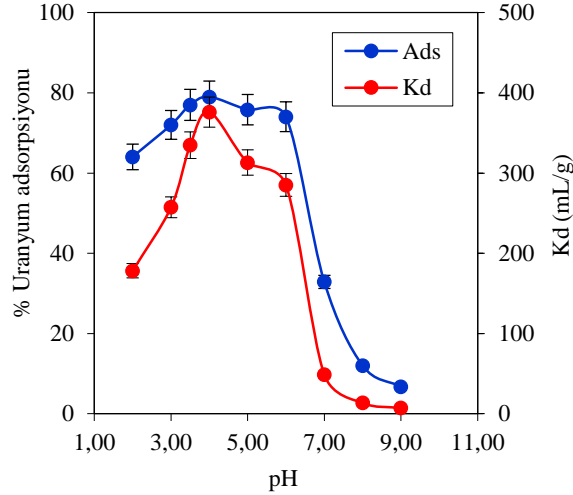
Şekil 1. Uranyum adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) doğal Kula volkanitin FT-IR spektrumu.

A. pH'in etkisi

Adsorban üzerine çözelti ortamından metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında en önemli parametrelerden birisi de pH'in etkisidir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözelti ortamının pH'a olan bağıllığı kompleks bir olay olup, adsorban üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir [37,38].

Doğal Kula volkanit adsorbanı üzerine U(VI) iyonlarının çözelti pH'nın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisini belirlemek için, pH: 2-9 aralıklarında ayrı ayrı olacak şekilde 100 mg L⁻¹'lik U(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. pH'sı 2-9 aralıklarında olan 100 mg L⁻¹ 10 mL U(VI) çözeltileri 0.10 g Kula volkanit adsorbanı üzerine konularak, 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresi ile temas ettirilmiş sonrasında ise çözelti ortamında adsorplanmadan kalan U(VI) iyonları spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Değişen pH aralıklarında Kula Volkanit adsorbanı tarafından adsorplanan U(VI) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi ve dağılım katsayıları Şekil 2'de verilmiştir.

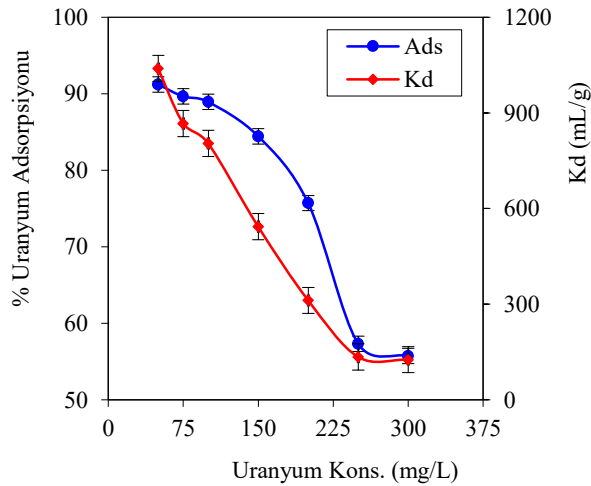
Şekil 2'den uranyum iyonlarının çözelti pH 3.5'da en yüksek verimle Kula volkanit adsorbanı üzerine adsorplandığı görülmektedir. pH 3.5'dan daha yüksek pH'larda ise uranyum iyonlarının adsorpsiyonunda azalmanın söz konusu olduğu, bu durumda (UO₂CO₃)⁰ stabil komplekslerin oluşumundan kaynaklanabileceği söylenebilir [38,39]. Uranil adsorpsiyonunun pH 1 ile 4 arasında yükselen eğrisi, pK_a değeri yaklaşık 3.5 olan birinci asidik türün protonu giderilmiş formunun etkileşimine bağlanır. pH 6 değerinin altındaki uranil adsorpsiyonu, negatif yüklü adsorban yüzeyi ile pozitif yüklü uranil iyonları arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak gerçekleşir [40].



Şekil 2. Doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda çözelti pH'ının etkisi (Uranyum Kons.: 100 mgL⁻¹, V: 10 mL, m: 0.10 g, T: 25°C, t: 24 saat)

B. Uranyum konsantrasyonunun etkisi

Uygun pH değerinin belirlenmesinden sonra 0.10 g doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine ayrı ayrı 50, 75, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg L⁻¹'lik uranyum çözeltileri ile çalışma yapılmıştır. Diğer parametreler (çözelti pH'sı 3.50 sıcaklık 25°C, çalkalama süresi 24 saat) ise sabit tutulmuştur. Bu konsantrasyonlarda doğal Kula volkanit adsorbantı tarafından alınan uranyum miktarları ve hesaplanan K_d değerleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. U(VI) iyonlarının Kula Volkanit adsorbantı üzerine adsorpsiyonunda çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi (m: 0.10 g, V:10 mL, T: 25°C, pH: 3.50, t: 24 saat)

Adsorbant madde miktarları 0.10 g sabit tutulup kullanılan U(VI) konsantrasyonları arttırılıp numune miktarları 10 mL alındığında tüm adsorbant maddelerin adsorpsiyon veriminde 300 mg L⁻¹'ye kadar bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda adsorbant yüzeyindeki aktif noktaların tamamının uranyum molekülleri tarafından adsorplanmış olması ve artan adsorbant konsantrasyonları ile adsorbant yüzeyindeki boş aktif mevkilerin kalmamış olmasıdır.

Şekil 2'de görüldüğü gibi, 50 mg L⁻¹ uranyum konsantrasyonunda doğal Kula volkanit adsorbantı için en yüksek adsorpsiyon verimi %91.22 ve uranyumun dağılım katsayısı 1038.95 mL g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

C. İzotermeler

Adsorpsiyon izotermi, katı yüzey üzerinde adsorbe edilen çözünen maddelerin konsantrasyonu ile sabit bir sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı arasındaki denge durumunu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, çözümlerde kalan çözünen konsantrasyonu, yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar devam eder. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılım söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür.

Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşim, Freundlich adsorpsiyon izotermi, Langmuir adsorpsiyon izotermi ve D-R izotermi dahil olmak üzere çeşitli adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir. Bu üç adsorpsiyon izotermi, katı-sıvı fazda adsorpsiyon için yaygın olarak kullanılan izoterm türleridir [41].

25°C'de 50 ila 300 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki U(VI) iyonları için elde edilen denge verileri ile oluşturulan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin grafikleri çizilerek, Langmuir, Freundlich ve D-R arasındaki adsorpsiyon izotermelerinin doğrusallığı ile R² ile temsil edilen eğrinin doğrusallığı karşılaştırılmış ve sırasıyla 0.9932, 0.9831 ve 0.9630 olarak bulunmuştur. Bu verilerden Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi için deneysel veriler ile matematiksel model denklemi arasında iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Kula volkanit adsorbantı tarafından U(VI) iyonunun adsorpsiyonu elde edilen veriler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Doğal Kula volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich, Langmuir ve D-R izotermelerinin parametreleri.

Langmuir			Freundlich			D-R			
q_{mak} (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	X_m (mg g ⁻¹)	β (mol ² J ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R^2
18.69	0.075	0.9932	3.51	2.92	0.9831	5.20	-2.95x10 ⁻⁹	13.02	0.9930

Doğal Kula Volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin R² değerlerinin bire yakın olduğu ve elde edilen verilere göre adsorpsiyon izotermi Langmuir ve D-R modeliyle uyumlu olduğu, Freundlich izoterm modelinin de Langmuir ve D-R izoterm modelini desteklediği görülmektedir. Her üç adsorpsiyon izotermi göre U(VI) iyonları için adsorplama kapasiteleri sırasıyla 18.69, 3.51 ve 5.20 mg g⁻¹'dir. Sabriye Yusan ve diğ. (2010) Tendürek volkanit tuf üzerine uranyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve uranyumun adsorplama kapasitesini 2.97 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır [42].

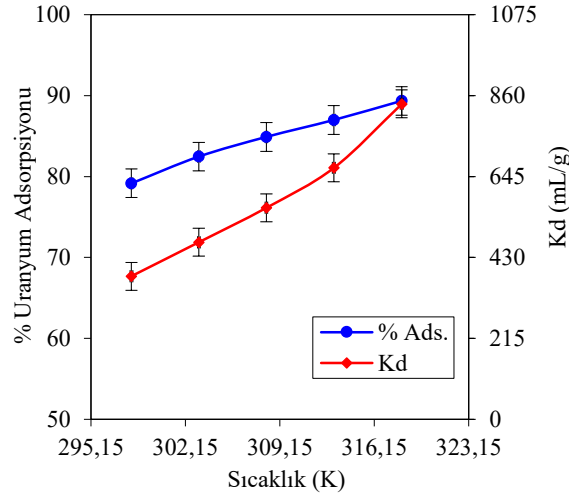
Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon olaylarının heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı meydana geldiğini açıklamaktadır. Eşitlik (5)'e göre Freundlich sabitleri olan K_f ve $1/n$ eğrinin kesim noktası ve eğiminden hesaplanmış olup, her iki metal iyonunun $1/n$ katsayısının 1'den küçük olarak bulunmuştur. $1/n$ katsayısının bir değerinden küçük olması (0.5456) elde edilen verilerden Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorplama enerjisi, metal iyonlarının adsorplanmasının fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerden eşitlik (6) ve (7) kullanılarak, ε^2 'ye karşılık $\ln C_{ads}$ grafiği çizilmiş, β ve X_m değerleri bulunmuştur. Bu izoterminden β sabiti kullanılarak, adsorpsiyon enerjisi $E = 1/\sqrt{-2\beta}$ formülünden 13.02 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. D-R izotermi, adsorpsiyon olayının (E) ortalama serbest enerjisini tahmin etmek için kullanılmaktadır. E değeri 1.00 ile 16.00 kJ mol⁻¹ arasında ise adsorpsiyon fiziksel, 16.00 kJ mol⁻¹ üzerinde ise kimyasal adsorpsiyondur. Adsorpsiyon enerjisi E 'nin, U(VI) iyonları için 16.00 kJ mol⁻¹'den küçük çıkması, doğal Kula Volkanit adsorbantı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu fiziksel etkileşimler mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [43].

D. Sıcaklığın Etkisi

U(VI) iyonlarının doğal Kula volkanit adsorbantı tarafından adsorpsiyonuna ilişkin ortam sıcaklığının etkisini incelemek için, 0.10 g doğal volkanit 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K'lik sıcaklıklarda 24 saat süre boyunca termostatlı su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen verilere göre sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.

Şekil 4'den de görüldüğü gibi, doğal volkanit adsorbantının uranyumun 298.15 K'de adsorpsiyon verimi %79.16 dağılım katsayısı 379.95 iken, sıcaklığın 318.15 K'ne artırılması ile uranyum adsorpsiyon verimi %89.34'e, dağılım katsayısı ise 838.05'e yükselmektedir. Doğal volkanit adsorbantı için, adsorpsiyon mekanizmasının endotermik karakterli olduğu, yani sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin yükseldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin yükselmesi, adsorbant ile adsorbat arasında temas süresinin uzun olması, sıcaklık artışının da adsorbant yüzeyinde yeni gözeneklerin üretilmesini ve ek mikroskobik boşlukların oluşmasını sağlamıştır. Alzboon ve Al-Harashsh (2019) zeolitik tuf üzerine uranyumun adsorpsiyonu çalışmasında benzer sonuçları elde etmişlerdir [44].



Şekil 4. Doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonunda uranyum iyonlarının konsantrasyonun sıcaklıkla değişimi (Kons. 100 mg L⁻¹, V: 10 mL, m: 0.10 g, t: 24 saat, pH: 3.50).

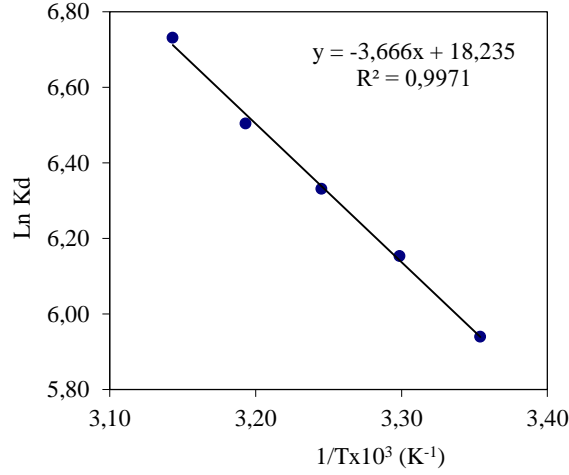
E. Termodinamik Parametreler

Doğal Kula Volkanit adsorbanı ile U(VI) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağımlılığını değerlendirmek için, serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerdeki değişimler için Eşitlik (8) ve (9) kullanılarak hesaplanmıştır.

Termodinamik parametreler, Şekil 5'de $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim (ΔH°) ve kayma (ΔS°) değerlerinden hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri Tablo 3'de verilmiştir. U(VI) iyonları için ΔH° değeri 30.48 kJ mol⁻¹'e eşittir. Standart entalpi değeri 2.10-20.90 kJ mol⁻¹ arasında ise fiziksel adsorpsiyon, 20.9-418.4 kJ mol⁻¹ aralığında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir [43]. Hesaplanan değere göre 298.15-318.15 K arasındaki sıcaklıklarda doğal Kula volkanit adsorbanında U(VI) iyonlarının adsorpsiyon doğasının endotermik karakterli olduğu görülmektedir. ΔS° değeri U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için 0.152 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Entropi değerinin pozitif olması adsorpsiyon süreci sırasında katı/çözelti ara yüzeyindeki gelişmiş tutunmanın arttığını gösterir [45]. Gibbs serbest enerji değerleri Eşitlik (9)'dan hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimi artan sıcaklık etkisi ile ΔG° 'nin daha küçük değerlere ulaşması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden istemli olarak yürüdüğünü açıklamaktadır. Bütün bu verilerin ışığında Doğal Kula volkanitine uranyum adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Ayrıca ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyon doğasının termodinamik olarak uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Uranyumun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

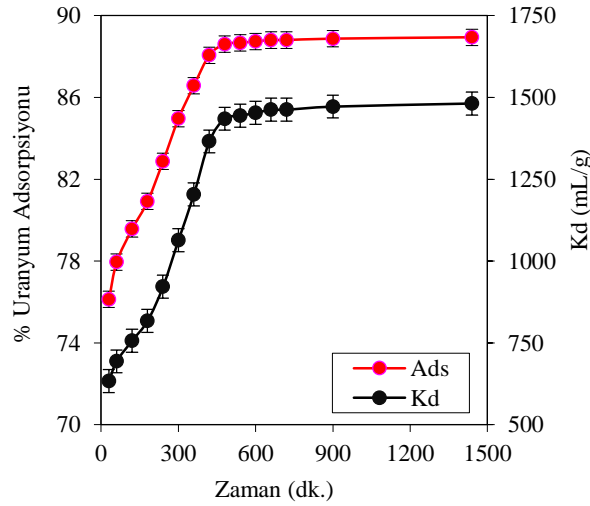
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
30.48	0.152	-14.84	-15.60	-16.36	-17.12	-17.88



Şekil 5. Uranyumun doğal Kula volkanit üzerine adsorpsiyonu için 1/T'ye karşı ln K_d grafiği.

F. Çalkalama Süresinin Etkisi

Doğal Kula volkanit adsorban maddelerin madde miktarları 0.10 g ve U(VI) iyonlarının konsantrasyonları 10 mL hacminde 100 mg L⁻¹ U(VI) sabit tutularak; 30-1440 dakikalık karıştırma sürelerinde, deneyler yapılmış ve optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir (Şekil 6). Kullanılan Kula volkanit adsorbanı için karıştırma süresi arttıkça U(VI) iyonunun adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinin arttığı gözlenmiştir. Doğal Kula volkanit adsorbanı için 30 dakika çalkalama süresinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabiti sırası ile %76.13, K_d 633.20 mL g⁻¹ iken 480 dakikaya kadar ilerleyen sürelerde adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinde artış görülmüş bu süreden sonra ise sabit kalmış, 480-1440 dakikalık çalkalama sürelerinde adsorpsiyon yüzdesi ve denge sabitinde fazla değişme olmamıştır. Uygulanan prosesin ekonomik olması göz önüne alınarak, 480 dakikalık karıştırma süresi uygun süre olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6. U(VI) iyonlarının Kula Volkanit adsorban üzerine adsorpsiyonunda karıştırma süresinin zamanla değişimi (Kons. 100 mg L⁻¹, V:10 mL, m: 0.10 g, T: 25°C, pH: 3.50)

IV. SONUÇLAR

Çalışmada elde edilen verilerden;

- Adsorban olarak kullanılan doğal Kula volkanitin kimyasal bileşenleri, yaş analizle birlikte XRF analiz yöntemleri kullanarak bulunmuştur.
- Sulu seyreltik çözeltilerden U(VI) iyonlarının mümkün olan en yüksek seviyede uzaklaştırılmasını sağlamak için adsorpsiyonu etkileyen parametreler araştırılmış ve optimum koşullar tespit edilmiştir.
- Çalışmada U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen verilerden Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin uygunluğu araştırılmıştır. Doğal Kula volkanit adsorbanı üzerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve D-R izotermelerine uyduğu bulunmuş, D-R izoterminden adsorpsiyon

enerjisi hesaplanmış ve Kula volkanit adsorbanın üzerine adsorpsiyonun fiziksel etkileşmeler üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir.

- Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden sıcaklığın etkisi incelenerek, termodinamik parametrelerden ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ve ΔG° değerinin ise sıcaklık yükseldikçe düştüğü, adsorpsiyonun kendiliğinden ve daha yüksek sıcaklıklarda etkin olduğu bulunmuştur.
- Ülkemizde bol bulunan ve ucuz bir hammadde olan doğal Kula volkanitin, birçok ağır metallerin gideriminde adsorban olarak diğer adsorbanların yerine kullanılabilir. Ayrıca doğal Kula volkaniti tehlikeli metal iyon atıklarının çevreden uzaklaştırılmasında hem ülke ekonomisi açısından hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunlar ve tehlikelerin giderilmesi bakımından önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Yıldız, N. (2001). Toprak Kirleticisi Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2), 207-213.
- [2] Bargar, J. R., Reitmeyer, R., Lenhart, J. J., & Davis, J. A. (2000). Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2737–2749.
- [3] Shawky, S., Geleel, M.A., & Aly, A. (2005). Sorption of uranium by nonliving water hyacinth roots. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 265, 81-84.
- [4] Al Asheh, S., Banat, F., Al Omari, R., & Duvnjak, Z. (2000). Prediction of Binary Sorption Isotherm for The Sorption of Heavy Metal by Pine bark Using Single Isotherm Data. *Chemosphere*, 41, 659-665.
- [5] Selvi, K., Pattabhi, S., & Kardivelu, K. (2001). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Carbon. *Bioresource Technology*, 80, 87-89
- [6] Lai, C.-H., Chen, C.-Y., Wei, B.-L., & Yeh, S.-H. (2002). Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Research*, 36(20), 4943–4950.
- [7] Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.
- [8] Aziz, H. A., Adlan, M. N., & Ariffin, K.S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post-treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99 (6), 1578-1583.
- [9] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- [10] Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 46-58.
- [11] Eren, B., & Afsin, B. (2007). An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, DTA Study. *Journal of Hazardous Material*, 151, 682-691.
- [12] Papelis, C., & Um, W. (2003). *Nevada Site Office National Nuclear Security Administration US Department of Energy* Las Vegas, Nevada, Publication no. 45189.
- [13] Tachi, Y., Shibusaki, T., Sato, H., & Yui, M. (1998). Sorption and diffusion behavior of selenium in tuff. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 77–89.
- [14] Cerjan Stefanovic, S., Zabukovec Logar, N., Margeta, K., Novak Tusar N., Arcon, I., Maver, K., Kovac, J., & Kaucic, V. (2007) Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 251-259.
- [15] Anghel, I., Turin, H. J., & Reimus, P. W. (2002). Lithium sorption to Yucca Mountain tuffs. *Applied Geochemistry*, 17(6), 819–824 27.
- [16] Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- [17] Maranon, E., Ulmanub, M., Fernandez, Y., Anger, I., & Castrillon, L. (2006). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1402-1409.
- [18] Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L., & Bruno, G. (1995). Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggy wastewater. *Water Science and Technology*, 32,73-81.
- [19] Ahmed, S., Chughtai, S., & Keane, M. A. (1998). The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na Y zeolite, *Separation and Purification Technology*, 13(1), 57-64.
- [20] Papelis, C., & Um, W. (2003). *Nevada Site Office National Nuclear Security Administration US Department of Energy* Las Vegas, Nevada, Publication no. 45189.
- [21] Colella, C. (1999). Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125, 641-655.
- [22] Krestou, A., Xenidis, A., & Panias, D. (2003). Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering*, 16, 1363-1370.

- [23] Humelnicu, D., Drochioiu, Sturza, G. M. I., Cecal, A., & Popa K. (2006). Kinetic and thermodynamic aspects of U(VI) and Th(IV) sorption on a zeolitic volcanic tuff. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270(3) 637-640.
- [24] Corbin, D. R., Burgess, B. F., Vega, A. J., & Farlee, R. D. (1987). Comparison of analytical techniques for the determination of silicon and aluminum content in zeolites *Analytical Chemistry*, 59, 2722-2728.
- [25] Francois, C.A. (1958). Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium, *Analytical Chemistry*, 30, 50-54.
- [26] Freundlich, H. M. F., (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- [27] Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- [28] Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- [29] Ketcha J.M., Dogmo, S., & Dingka'a, D., (2012) Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Nickel (II) Ion from Aqueous Solution by Smectic Clay from Sagba-Cameroon. *International Journal cursus Research*, 4(5), 162-167.
- [30] Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., & Hanif, J. (1992). Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. *Separation Science Technology*. 27(2), 239-253.
- [31] Khan, S. A., Rehman, R., & Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- [32] Akyil, S., Aslani, M. A. A., & Aytas, S. (1998). Distribution of Uranium on Zeolite X and Investigation of Thermodynamic Parameters for this System. *Journal of Alloys Compounds*, 27, 769-773.
- [33] Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
- [34] Kütahyalı, C., Çetinkaya, B., Acar, M.B., Işık, N.O., & Cireli, İ. (2012). Investigation of strontium sorption onto Kula volcanics using Central Composite Design. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 115-124.
- [35] Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., & Buszewski, B. (2010). The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 700-707.
- [36] Kaynar, U.H., Eral, M. (2018). Investigation of Uranium (VI) Adsorption on Kula Volcanics Modified with HDTMA. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 4(2), ISSN 2422-8702.
- [37] Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., & Hanif, J. (1992). Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. *Separation Science Technology*. 27(2), 239-253.
- [38] Sorg, T. J. (1991). *Radon, Radium and Uranium in Drinking Water. Removal of uranium from drinking water by conventional treatment methods*, Cothorn and Rebers (Eds) Lewis Publishers, Michigan. ISBN 0873712072. 173-191.
- [39] Qadeer, R., & Saleem, M. (1997). Adsorption UO_2^{2+} ions on activated charcoal: pH effect. *Adsorption Science and Technology*, 15, 373-376.
- [40] Hizal, J., Kanmaz, N., & Yılmazoğlu, M. (2023). Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions, *Materials Chemistry and Physics*, 299, 127483.
- [41] Ayawei, N., Angaye, S. S., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5 (03), 56-70.
- [42] Yusan, S., Aslani, M.A.A., Turkozu, D.A., Aycan, H.A., Aytas, S., & Akyil, S. (2010). Adsorption and thermodynamic behaviour of U(VI) on the Tendurek volcanic tuff. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 231-238.
- [43] Saeed, M. M. (2003). Adsorption profile and thermodynamic parameters of the preconcentration of Eu (III) on 2-thenoyltrifluoroacetone loaded polyurethane (PUR) foam. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256(1), 73-80.
- [44] Smith, J. M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd edn. McGrawHill, New York, 310-322.
- [45] Yavuz, O., Altunkaynak, Y., & Guzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37, 948-952.



Araştırma Makalesi - Research Article

Hatay ve Kahramanmaraş Merkezli Meydana Gelen Depremler Sonrasında Dış Ortam Hava Kalitesinde PM₁₀ ve SO₂ Düzeyleri ve Değişimleri

PM₁₀ and SO₂ Levels and Changes in Outdoor Air Quality After Earthquakes in Hatay and Kahramanmaraş Center

Serkan Ören^{1*}

Geliş / Received: 14/03/2023

Revize / Revised: 13/06/2023

Kabul / Accepted: 10/07/2023

ÖZ

Hava kirliliği, Kükürt dioksit, Partikül Madde, Azot oksitler, Karbonmonoksit, Ozon ve Hidrokarbonlar gibi havayı kirletici maddelerin atmosferde limit değerlerin üzerinde bulunması olarak tanımlanabilir. Bu kirletici parametreler, nüfusun hızla artması, ısınma ve enerji ihtiyacı için fosil yakıtların kullanılması, sanayinin ve endüstrileşmenin plansız yapılması, volkanik hareketler ve doğal felaketler neticesinde dış ortam havasında yüksek miktarlarda bulunabilmektedir. Bu havayı kirletici parametrelerin soluduğumuz havada yüksek miktarda bulunması insan ve diğer canlıların sağlıklı yaşamalarını engelleyebilmektedir. Bu çalışmada Kahramanmaraş ve Hatay merkezli iki büyük depremin neden olduğu büyük yıkım ve bu yıkıma bağlı olarak yıkılan binaların ve diğer yapıların enkazlarının kaldırılması çalışmaları sırasında dış ortam havasındaki değişiklikler incelenmiştir. Kahramanmaraş Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonundaki PM₁₀ verilerindeki yükselmelerin enkaz kaldırma çalışmalarında çok fazla sayıda iş makinesi kullanımı ve fosil yakıt kullanan araç trafiğinin deprem nedeniyle artması kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan veriler Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı'ndan alınmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Hava Kirliliği, Partikül Madde, Kükürt Dioksit, Hatay, Kahramanmaraş, Deprem*

ABSTRACT

Air pollution can be defined as the presence of air pollutants, such as Sulfur Dioxide, Particulate Matter, Nitrous Oxides, Carbon Monoxide, Ozone and Hydrocarbons in the atmosphere above the limit values. These polluting parameters can be found in high amounts in the outdoor air as a result of the rapid increase in population, the use of fossil fuels for heating and energy needs, unplanned industry and industrialization, volcanic movements and natural disasters. The high amount of these air-polluting parameters in the air we breathe can prevent people and other living things from living a healthy life. In this study, the great destruction caused by two major earthquakes in Kahramanmaraş and Hatay and the changes in the outdoor air during the works to remove the debris of the collapsed buildings and other structures due to this destruction were investigated. It is thought that the increase in PM₁₀ data at Kahramanmaraş Onikişubat air quality measurement station may be due to the use of too many heavy equipment in debris removal works and the increase in vehicle traffic using fossil fuels due to the earthquake. The

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: oren.serkan@beun.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7699-517X>)

Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Devrek Meslek Yüksekokulu, Zonguldak, Türkiye

content used in the study was sourced from the National Air Quality Monitoring Network of the Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change.

Keywords- Air Pollution, Particulate Matter, Sulfur Dioxide, Hatay, Kahramanmaraş, Earthquake

I.GİRİŞ

Hava kirliliği, havayı kirletici parametrelerin çevreye ve insana zarar verecek miktarda atmosfere karışması şeklinde tanımlanabilmektedir [1]. Genel olarak havayı kirletici parametreler SO₂ (Kükürt dioksit), CO₂ (Karbon dioksit), O₃ (Ozon), HC (Hidrokarbonlar), NO_x (Azot Oksitler), PM (Partikül Maddeler) ve CO (Karbonmonoksit) olarak sıralanabilmektedir [2]. Şehirlerdeki hava kalitesi parametreleri o şehirdeki yaşam kalitesinin dolayısıyla sağlıklı bir yaşam sürmenin göstergelerindedir. 2016 yılında Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı dış ortam hava kirliliğini grup 1 karsinojen sınıfı olarak belirtmiştir. Dış ortam havasında asılı halde durabilen Partikül Maddeler (PM) de grup 1 karsinojen madde olarak sınıflandırılmıştır [3]. Partikül maddeler (PM₁₀) dış ortam havasında asılı kalabildiklerinden ve solunum yolu ile canlı yaşamını tehdit etmesinden dolayı aerosol kirleticilerin en tehlikeli olanıdır. Çapı 10 µm'den küçük olan kaba solunabilir partiküller PM₁₀ şeklinde iade edilmektedir [4].

Dış ortam havası, özellikle fosil yakıtların kullanılması sırasında ve diğer insani aktiviteler sırasında kirlenmektedir. Bununla birlikte, volkanik aktiviteler, orman yangınları ve doğal felaketler de hava kirliliğine sebep gösterilebilmektedir. Fosil yakıtların kullanılmasına örnek ise endüstriyel faaliyetler, ulaşım ve ısınma kaynaklı kullanımlar gösterilebilmektedir [5]. Dış ortam havasını konu alan bazı çalışmalar ise;

Gümrükçüoğlu ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları çalışmada, 17 Ağustos 1999 yılı Depremini ele almışlar ve Depremde yapıların çökmeleri anında çok fazla miktarda partikül madde ve tozun havaya karıştığını, ayrıca hasarlı binaların yıkılması esnasında ve enkazların kaldırılması esnasında da çok fazla bu maddelerden havaya karıştığını, bu durumun bölgede bulunan insan ve diğer canlılar için olumsuzluk oluşturduğunu belirtmişlerdir [6].

Zeydan 2020 yılında yapmış olduğu çalışmada 2019 yılı Türkiye'deki PM₁₀ kirliliği değerlerini incelemiş ve bu değerlendirmede Hatay ili yıllık ortalama da PM₁₀ değeri en düşük (13,26±8,09) illerden çıkmasına rağmen Kahramanmaraş ili ise PM₁₀ kirliliği en yüksek (87,06±67,19) 10 il arasında yer aldığını belirtmiştir [7].

Tepe ve Doğan 2019 yılında yaptıkları çalışmada Türkiye'nin güney sahillerinde yer alan 4 şehrin hava kalitelerini incelemiş ve bu 4 şehirden birisi olan Hatay'ın PM₁₀ değeri (74±48,5) olarak belirlemişlerdir [8].

İnandı ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları çalışmalarında Hatay ilinde 2007-2017 yılları arasında PM₁₀ ve SO₂ düzeylerini incelemişler ve Antakya ilçesinde PM₁₀ değerinin İskenderun ilçesinde de SO₂ değerinin daha yüksek olduğu sonucunu bulmuşlardır [9].

Santoso ve arkadaşları 2020 yılında ele aldıkları araştırma makalelerinde 2010-2017 yılları arasında Endonezya'nın 16 büyük şehrinde kentsel hava kalitesi üzerine çalışma yapmışlar ve bu yıllar arasında rutin durumlarda ve orman yangınları, trafik yoğunlukları, volkanik aktiviteler gibi rutin olmayan durumlarda hava kalitesi parametrelerini incelemişlerdir. 2006 yılında Endonezya'da temiz ve sağlıklı kentsel hava projesi başlatılmış ve 2020 yılında hava kalitesinde büyük iyileşmeler hedeflenmiştir. Doğal felaket durumlarında bütün şehirlerdeki hava kalitesi verilerinin yüksek çıktığı, proje neticesinde rutin hallerde ise genel olarak 16 büyük şehirde hava kalitesi verilerinde iyileşmeler olduğunu gözlemlemişlerdir [10].

Chauhan ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları araştırmalarında Hindistan'ın Uttarakhand eyaletinde yer alan Dehradun şehrinde Covid-19 salgını sırasında ve öncesindeki hava kalitesi değerlerini incelemişler ve salgına bağlı karantina sürecinde şehirdeki partikül madde ve kükürt dioksit değerlerinin düştüğünü belirlemişlerdir [11].

Degrendele ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları araştırmalarında Çek Cumhuriyeti'nin Brno şehrinde ulaşım ve enerji odaklı dört politika önleminin hava kalitesi üzerine olumlu bir etkisinin olup olmadığını araştırmışlar ve uygulanan politikaların hava kirletici emisyonların azaltımına katkı sağladığını vurgulamışlardır [12].

Bu çalışmanın yapıldığı illerde doğal bir afet olan depremin neden olduğu yıkımların enkazlarının kaldırılması işlemlerinde kullanılan iş makineleri ve kamyonlar, panikle trafikteki motorlu kara taşıtı sayılarındaki artış, doğal gaz akışının belli sürelerde kapalı kalması ve kurulan çadır kentlerde ısınma amaçlı olarak kullanılan kömür vb yakıtlar, bu illerdeki hava kalitesi değerlerinde değişikliklere neden olabileceği düşünülmektedir. Ülkemizde yaşanması muhtemel depremlerde bölgelerde yaşayan insanların sağlıklarının koruyabilmek için yerel yönetimler ve genel idarelerin uygulayacağı politikalarında bu konuların ele alınmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan veriler Hatay'ın İskenderun ve İskenderun Merkez isimli hava kalitesi izleme istasyonundan alınmıştır. Ayrıca Kahramanmaraş ilindeki veriler ise Elbistan ilçesi ve Onikişubat ilçesindeki hava kalitesi izleme istasyonlarından alınmıştır. Çalışmada kullanılan veriler T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağında halka açık olarak paylaşıldığından dolayı etik izne ihtiyaç duyulmamıştır.

Çalışmada 2022-2023 yılları arasında Kahramanmaraş Elbistan ve Onikişubat ilçesindeki ve Hatay'ın İskenderun ve İskenderun Merkez ilçelerdeki istasyonlardan alınan 1 yıllık en düşük, en yüksek ve ortalama PM₁₀ ve SO₂ değerleri incelenmiştir. Ayrıca büyük felaketin yaşandığı 6 Şubat 2023 tarihine kadar olan veriler de incelenmiş ve deprem sonucu yaşanan büyük yıkımın PM₁₀ ve SO₂ konsantrasyonlarında ne gibi değişikliklere sebep olduğu araştırılmıştır. T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından yayınlanan PM₁₀ ve SO₂ Hava kirleticilerine ait sınır değerleri Tablo-1 de gösterilmiştir

T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının 5 Mart 2023 tarihli verilerinde 11 ilde hasar tespit çalışmalarının sürdüğü, bu illerde toplam 227 bin 27 binanın yıkılmış ya da ağır hasarlı olduğu, Kahramanmaraş'ta ise 48 bin 873 binanın yıkılmış ya da ağır hasarlı olduğunun tespit edildiği belirtilmiştir [13]. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının ve AFAD'ın raporları incelendiğinde Kahramanmaraş ve Hatay illerinde çok fazla binanın yıkıldığı veya yıkılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu yıkım sonucu ve hasarlı binaların yıkılması durumunda hava kalitesi değerlerinin etkileneceği düşünülmektedir.

Tablo 1. Hava kirletici Parametrelere ait sınır değerleri [14].

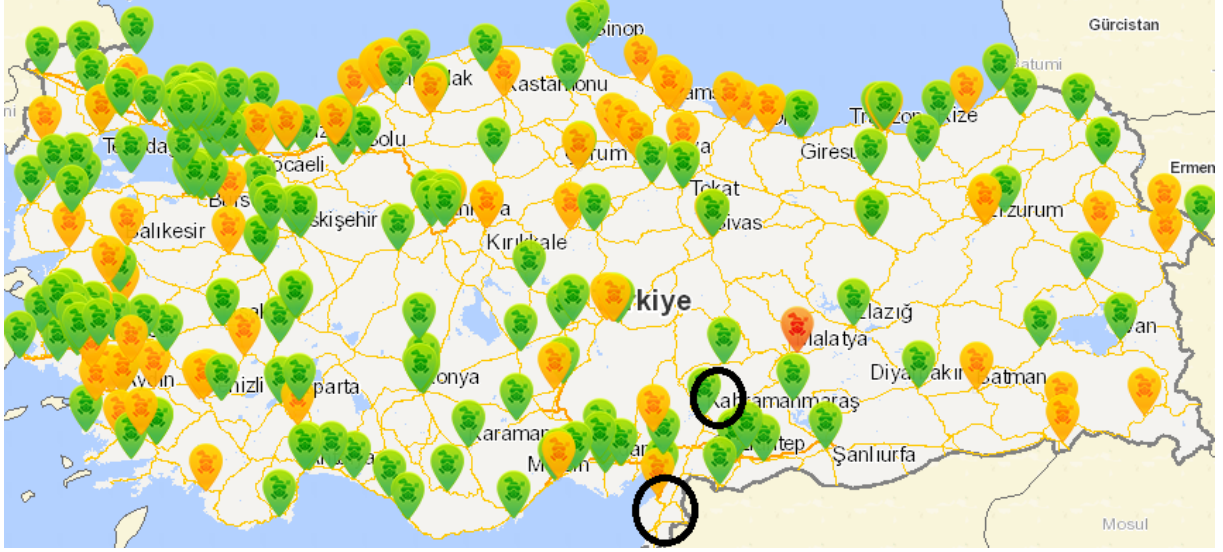
Kirletici Parametreler	Ölçüm Periyodu	Sınır Değerler				Uyum Takvimi
		Ülkemizde (2017 yılı)	Uygulanan	AB Üye Ülkelerinde Uygulanan		
Kükürt dioksit SO ₂ (µg/m ³)	Saatlik	410		350		
	Günlük	175		125		
	Saatlik Aşım Sayısı	-		24/yıl	1.1.2019	
	Günlük Aşım Sayısı	-		3/yıl		
	Yıllık Aşım Sayısı	20		20	1.1.2014	
Partikül Madde PM ₁₀ (µg/m ³)	Günlük	70		50		
	Yıllık	48		40	1.1.2019	
	Günlük Aşım Sayısı	-		35/yıl		

III. BULGULAR

Kahramanmaraş ilindeki hava kalitesi izleme istasyonlarındaki veriler Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonlarından alınmıştır. İstasyonların veri yayınlamadığı günler hesaplamalara dâhil edilmemiştir. Kahramanmaraş ilindeki iki istasyondan alınan SO₂ ve PM₁₀ parametrelerinin 2022 yılına ait verileri Tablo-2 ve Tablo-3'de gösterilmiştir. Tablo-4 ve Tablo-5 te ise 1 Ocak 2023 ile 6 Şubat 2023 tarihleri arasındaki veriler ve Tablo-6 ve Tablo-7' de felaketin yaşandığı 6 Şubat 2023 ile 7 Mart 2023 tarihleri arasındaki veriler gösterilmiştir.

Hatay ilindeki hava kalitesi izleme istasyonlarındaki veriler İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonlarından alınmıştır. İstasyonların veri yayınlamadığı günler hesaplamalara dâhil edilmemiştir. Hatay ilindeki iki istasyondan alınan SO₂ ve PM₁₀ parametrelerinin 2022 yılına ait verileri Tablo-8 ve Tablo-9'de gösterilmiştir. Tablo-10 ve Tablo-11 da ise 1 Ocak 2023 ile 6 Şubat 2023 tarihleri arasındaki veriler ve Tablo-12 ve Tablo-13' de felaketin yaşandığı 6 Şubat 2023 ile 7 Mart 2023 tarihleri arasındaki veriler gösterilmiştir. Ölçüm sonuçlarının alındığı istasyon merkezleri Şekil-1 de gösterilmiştir.

Tablolarda sunulan veriler aynı zamanda Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 1. Kahramanmaraş ve Hatay hava kalitesi izleme istasyonları [15].

Tablo 2. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2022 yılına ait yıllık ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³) Standart Sapma ±	Günlük Aşım Sayısı Türkiye	Günlük Aşım Sayısı AB üyeleri	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
				Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	-	-	-	70	50	48	40	-	35
Onikişubat	49,23±35,67	28	68	70	50	48	40	-	35

Tablo 3. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2022 yılına ait yıllık ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³) Standart Sapma ±	Günlük Aşım Sayısı Türkiye	Günlük Aşım Sayısı AB üyeleri	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
				Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	26,75±30,67	2	3	175	125	20	20	-	3
Onikişubat	34,29±27,24	-	5	175	125	20	20	-	3

Tablo 4. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 1 Ocak- 6 Şubat arasında ait ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³) Standart Sapma ±	Günlük Aşım Sayısı Türkiye	Günlük Aşım Sayısı AB üyeleri	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
				Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	-	-	-	70	50	48	40	-	35
Onikişubat	73,28±46,08	13	17	70	50	48	40	-	35

Tablo 5. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 1 Ocak- 6 Şubat arasında ait ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³) Standart Sapma ±	Günlük Aşım Sayısı Türkiye	Günlük Aşım Sayısı AB üyeleri	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
				Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	23,36±8,06	-	-	175	125	20	20	-	3
Onikişubat	47,95±34,54	-	1	175	125	20	20	-	3

Tablo 6. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 6 Şubat – 7 Mart arasında ait ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
	± Standart Sapma			Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	-	-	-	70	50	48	40	-	35
Onikişubat	111,38±69,81	16	21						

Tablo 7. Kahramanmaraş ili Elbistan ve Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 6 Şubat – 7 Mart arasında ait ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
	± Standart Sapma			Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
Elbistan	9,40±4,93	-	-	175	125	20	20	-	3
Onikişubat	9,63±5,41	-	-						

Tablo 8. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2022 yılına ait yıllık ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
	± Standart Sapma			Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	29,89±21,56	12	23	70	50	48	40	-	35
İskenderun Merkez	-	-	-						

Tablo 9. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2022 yılına ait yıllık ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
	± Standart Sapma			Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	15,19±10,71	-	-	175	125	20	20	-	3
İskenderun Merkez	9,47±5,61	-	-						

Tablo 10. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 1 Ocak- 6 Şubat arasında ait ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
	±			Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
	Standart Sapma	Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	11,19±5,04	-	-	70	50	48	40	-	35
İskenderun Merkez	-	-	-						

Tablo 11. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 1 Ocak- 6 Şubat arasında ait ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
	±			Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
	Standart Sapma	Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	9,57±5,26	-	-	175	125	20	20	-	3
İskenderun Merkez	12,07±5,56	-	-						

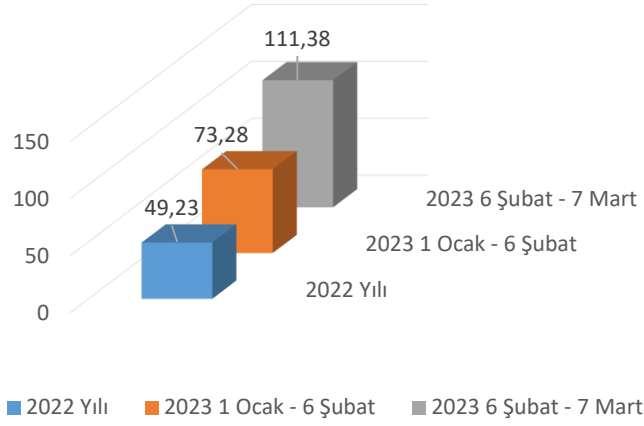
Tablo 12. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 6 Şubat- 7 Mart arasında ait ortalama PM₁₀ değerleri

İstasyon Merkezleri	PM ₁₀ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer		Günlük Aşım Sayısı	
	±			Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
	Standart Sapma	Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	14,06±13,83	-	-	70	50	48	40	-	35
İskenderun Merkez	-	-	-						

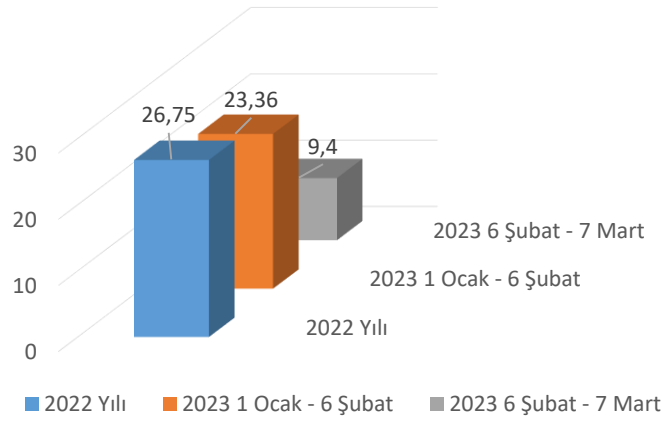
Tablo 13. Hatay ili İskenderun ve İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonları 2023 yılı 6 Şubat – 7 Mart arasında ait ortalama SO₂ değerleri

İstasyon Merkezleri	SO ₂ (µg/m ³)	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Aşım Sayısı	Günlük Sınır Değer		Yıllık Sınır Değer (ekosistem)		Günlük Aşım Sayısı	
	±			Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
	Standart Sapma	Türkiye	AB üyeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri	Ülkemiz	AB üye ülkeleri
İskenderun	6,42±3,99	-	-	175	125	20	20	-	3
İskenderun Merkez	10,50±5,63	-	-						

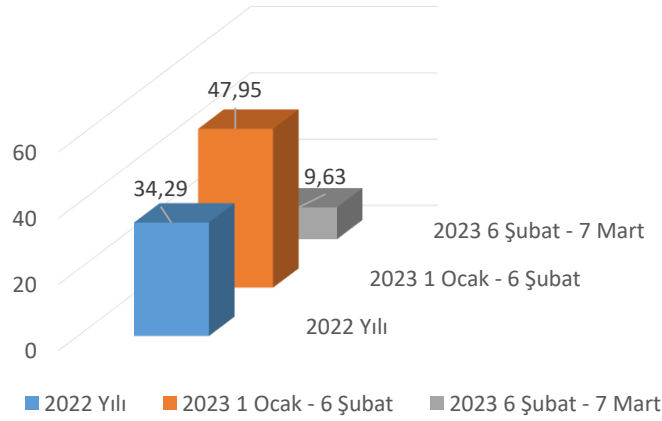
A. Kahramanmaraş Onikişubat İstasyonu PM₁₀ Ortalamaları (µg/m³)



B. Kahramanmaraş Elbistan İstasyonu SO₂ Ortalamaları (µg/m³)



C. Kahramanmaraş Onikişubat İstasyonu SO₂ Ortalamaları (µg/m³)

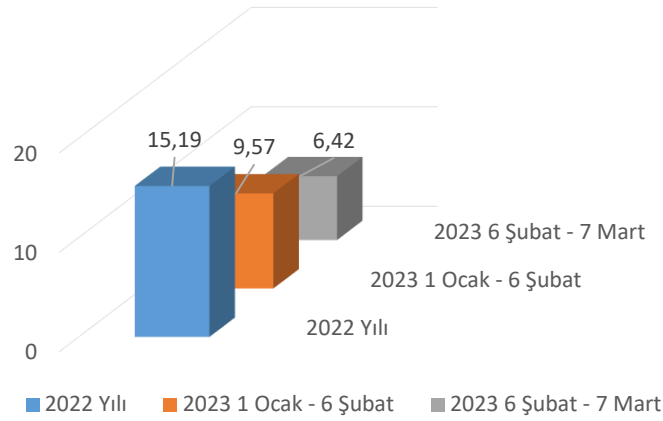


Şekil 2. (A-C) Çeşitli merkezlere ait SO₂ ve PM₁₀ değerleri

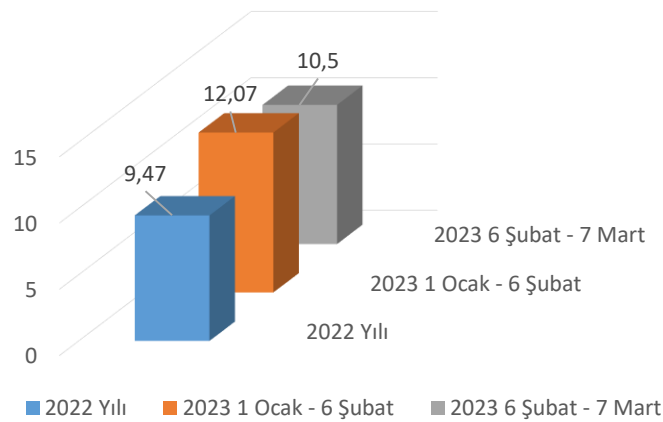
D. Hatay İskenderun İstasyonu PM₁₀ Ortalamaları (µg/m³)



E. Hatay İskenderun İstasyonu SO₂ Ortalamaları (µg/m³)



F. Hatay İskenderun Merkez İstasyonu SO₂ Ortalamaları (µg/m³)



Şekil 3. (D-F) Çeşitli merkezlere ait SO₂ ve PM₁₀ değerleri

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo 2’deki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise yıllık ortalama PM₁₀ değerinin (49,23±35,67) hesaplandığı görülmektedir. Yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından yılın 327 günü veri alınabildiği ve bunun 28 günü yasal sınır değerlerimizi aştığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 327 günlük veri takviminin 68 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde AB üye ülkelerin günlük aşım sayısı sınırı olan 35 sayısının aşıldığı görülmektedir.

Tablo 3’teki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan alınan SO₂ yıllık ortalamalarının (26,75±30,67) olduğu görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise yıllık ortalama SO₂ değerinin (34,29±27,24) hesaplandığı görülmektedir. Elbistan ilçesindeki yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından yılın 360 günü veri alınabildiği ve bunun 2 günü yasal sınır değerlerimizi aştığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 360 günlük veri takviminin 3 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir. Onikişubat ilçesindeki sonuçlara bakıldığında ise yılın 319 günü okuma yapılabildiği ve bunun AB üye ülkeleri sınır değerlerine göre 5 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde AB üye ülkelerin günlük aşım sayısı sınırı olan 3 sayısının aşıldığı görülmektedir.

Tablo 4’teki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise 1 Ocak – 6 Şubat arası ortalama PM₁₀ değerinin (73,28±46,08) hesaplandığı görülmektedir. Günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından 38 günlük zaman diliminin 23 günü veri alınabildiği ve bunun 13 günü yasal sınır değerlerimizi aştığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 38 günlük veri takviminin 17 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir.

Tablo 5’teki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan alınan SO₂ parametresinin 1 Ocak – 6 Şubat 2023 tarihleri arasındaki ortalama değeri (23,36±8,06) olduğu görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise 1 Ocak – 6 Şubat 2023 tarihleri arasındaki ortalama SO₂ değerinin (47,95±34,54) hesaplandığı görülmektedir. Elbistan ilçesindeki günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki ve AB üye ülkelerindeki sınır değerler açısından 1 Ocak – 6 Şubat tarihleri arasında 36 gün veri alınabildiği ve bunun hiçbirinin yasal sınır değerlerimizi aşmadığı görülmüştür. Onikişubat ilçesindeki sonuçlara bakıldığında ise 38 günlük zaman takviminin 29 günü veri okuması yapılabildiği ve bunun AB üye ülkeleri sınır değerlerine şu ana kadar 1 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir.

Tablo 6’daki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise 6 Şubat – 7 Mart arası ortalama PM₁₀ değerinin (111,38±69,81) hesaplandığı görülmektedir. Bu değer yıllık sınır değeri hem ülkemizde hem de AB üye ülkeleri sınır değerlerini aştığı görülmektedir. Günlük veriler incelendiğinde ise ülkemizdeki sınır değerler açısından 32 günlük zaman diliminin 23 günü veri alınabildiği ve bunun 16 günü yasal sınır değerlerimizi aştığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 32 günlük veri takviminin 21 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir.

Tablo 7’deki veriler incelendiğinde, Kahramanmaraş ili Elbistan ilçesindeki istasyondan alınan SO₂ parametresinin 6 Şubat – 7 Mart 2023 tarihleri arasındaki ortalama değeri (9,40±4,93) olduğu görülmektedir. Onikişubat ilçesinde ise 6 Şubat – 7 Mart 2023 tarihleri arasındaki ortalama SO₂ değerinin (9,63±5,41) hesaplandığı görülmektedir. Onikişubat ilçesinde 32 günlük zaman diliminde 23 gün ölçüm alındığı ve değerlerin sınır değerleri aşmadığı görülmüştür. Elbistan ilçesinde ise 32 günlük zaman diliminin 18 günü ölçüm sonucu alındığı ve bu zaman diliminde de değerlerin sınır değerlerin altında kaldığı görülmektedir.

Tablo 8’deki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise yıllık ortalama PM₁₀ değerinin (29,89±21,56) hesaplandığı görülmektedir. Yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından yılın 317 günü veri alınabildiği ve bunun 12 günü yasal sınır değerlerimizi aştığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 317 günlük veri takviminin 23 günü sınır değerleri aştığı görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde AB üye ülkelerin günlük aşım sayısı sınırı olan 35 sayısının aşılmadığı görülmektedir.

Tablo 9’daki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan SO₂ yıllık ortalamalarının (9,47±5,61) olduğu görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise yıllık ortalama SO₂ değerinin (15,19±10,71) hesaplandığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonundaki yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından yılın 230 günü veri alınabildiği ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 230 günlük veri takviminin sınır değerleri aşmadığı görülmektedir. İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundaki sonuçlara bakıldığında ise yılın 347 günü okuma yapılabildiği ve bunun AB üye ülkeleri sınır değerlerini ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı görülmektedir.

Tablo 10'daki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise 1 Ocak – 6 Şubat arası ortalama PM₁₀ değerinin (11,19±5,04) hesaplandığı görülmektedir. Günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından 38 günlük zaman diliminin 36 günü veri alınabildiği ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 36 günlük veri takviminde sınır değerin aşılmadığı görülmektedir.

Tablo 11'deki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan SO₂ yıllık ortalamalarının (12,07±5,56) olduğu görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise yıllık ortalama SO₂ değerinin (9,57±5,26) hesaplandığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonundaki yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından 2023 yılının 38 günlük takviminin 35 günü veri alınabildiği ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 35 günlük veri takviminin sınır değerleri aşmadığı görülmektedir. İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundaki sonuçlara bakıldığında ise 2023 yılının 38 günlük takviminde 33 gün okuma yapılabildiği ve bunun AB üye ülkeleri sınır değerlerini ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı görülmektedir.

Tablo 12'deki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan PM₁₀ verilerinin alınmadığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise 6 Şubat – 7 Mart arası ortalama PM₁₀ değerinin (14,06±13,83) hesaplandığı görülmektedir. Günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından 28 günlük zaman diliminin tamamında veri alınabildiği ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 28 günlük veri takviminde sınır değerin aşılmadığı görülmektedir.

Tablo 13'teki veriler incelendiğinde, Hatay ili İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundan SO₂ yıllık ortalamalarının (6,42±3,99) olduğu görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonunda ise yıllık ortalama SO₂ değerinin (10,50±5,63) hesaplandığı görülmektedir. İskenderun hava kalitesi ölçüm istasyonundaki yıllık ve günlük veriler incelendiğinde ülkemizdeki sınır değerler açısından deprem felaketi sonrası 28 günlük takviminin 22 günü veri alınabildiği ve yasal sınır değerlerimizi aşmadığı belirlenmiştir. AB üye ülkeleri sınır değerleri ile bakıldığında 22 günlük veri takviminin sınır değerleri aşmadığı görülmektedir. İskenderun Merkez hava kalitesi ölçüm istasyonundaki sonuçlara bakıldığında ise deprem felaketi sonrası 28 günlük takvimde 10 gün okuma yapılabildiği ve bunun AB üye ülkeleri ve yasal sınır değerleri aşmadığı görülmektedir.

Bütün tablolar incelendiğinde özellikle Kahramanmaraş ilinde PM₁₀ verisi alınabilen Onikişubat hava kalitesi ölçüm istasyonunda PM₁₀ değerlerinde gözle görülür bir yükselme olduğu 2022 yılı içerisinde ve 2023 yılı deprem tarihine kadar hiç 200 µg/m³ değerler okunmadığı özellikle 10. 11 ve 12 Şubat 2023 tarihinde 200 µg/m³ nin üzerinde değerler okunduğu görülmektedir. Diğer merkezlerde SO₂ ve PM₁₀ değerlerinde dikkate değer bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] İmal, M., Karapinar, Ç., Doğan, O. (2014). Hava kalitesine doğalgazın etkisi: Kahramanmaraş örnek çalışması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 22-28.
- [2] Ünal, C., Özel, G. (2022) Bolu İli Hava Kirlileti Maddeler ile Meteorolojik Faktörler Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 12(2), 194-206.
- [3] <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/> (13.03.2023).
- [4] Kim, K. H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment international*, 74, 136-143.
- [5] Yazıcı, H., Çay, Y., & Sekmen, Y. (2010). Hava Kirliliğinin Doğal Gaz Kullanımı İle Değişimi, Denizli İli Örneği. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 9(3), 205-215.
- [6] Gümrükçüoğlu, M., & Seyfettinoğlu, O. (2000) A. Adapazarı'nda 17 Ağustos depremi sonrası çevre etki değerlendirmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1-2), 1-6.
- [7] Zeydan, Ö. (2021). 2019 Yılında Türkiye'deki Partikül Madde (PM10) Kirliliğinin Değerlendirilmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(1), 106-118.
- [8] Doğan, G. (2019). Türkiye'nin güney sahilinde yer alan dört şehrin hava kalitelerinin incelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 7(3), 585-595.
- [9] Azboy, N., İnandı, T., & Eltaş, M. C. Hatay'da PM10 ve SO2 Düzeyi ve Değişimleri, 2007-2017. *The Medical Journal of Mustafa Kemal University*, 11(39), 18-25.
- [10] Santoso, M., Lestiani, D. D., Kurniawati, S., Damastuti, E., Kusmartini, I., Atmodjo, D. P. D., ... & Suprayadi, L. S. (2020). Assessment of urban air quality in Indonesia. *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 2142-2158.
- [11] Chauhan, A., Sharma, P., & Gupta, A. (2021). Impact Of Covid-19 On Air Quality Of Dehradun City Of Uttarakhand, India. *Ilkogretim Online*, 20(2), 2551-2562.

- [12] Degrendele, C., Mikes, O., Harnych, J., Friedrich, R., Kontic, D., Lammel, G., ... & Klanova, J. (2022). Influence of four policy measures on the emissions of atmospheric pollutants and greenhouse gases for a central European city. *Fresenius Environmental Bulletin*.
- [13] <https://sim.csb.gov.tr/Home/HKI?baslik=HAVZA%20%C4%B0ZLEME%20S%C4%B0STEM%C4%B0> (13.03.2023).
- [14] <https://www.csb.gov.tr/bakan-kurum-2-ay-icerisinde-11-ilimizin-tamaminda-toplam-309-bin-bagimsiz-bolumun-insa-surecini-baslatmis-olacagiz-bakanlik-faaliyetleri-38466> (13.03.2023).
- [15] <https://www.havaizleme.gov.tr/> (13.03.2023).



Araştırma Makalesi - Research Article

Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde PROMETHEE Yaklaşımı ile Uygun Anot Elektrodu Modifikasyonunun Belirlenmesi

Determination of Appropriate Anode Electrode Modification in Microbial Fuel Cells by the PROMETHEE Approach

Elif Durna Pişkin^{1*}, Nevim Genç²

Geliş / Received: 20/03/2023

Revize / Revised: 21/08/2023

Kabul / Accepted: 06/09/2023

ÖZ

İklim değişikliği ve artan küresel enerji talebi, önemli derecede bilimsel ve teknolojik gelişmeler gerektiren bir sürdürülebilirlik sorunudur. Son zamanlarda, mikrobiyal yakıt hücresinin (MYH) bu konudaki önemi, eşzamanlı olarak atık arıtma ve elektrik enerjisi üretimi yeteneği nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmada MYH sistemlerinin performansını etkileyen en önemli unsurlardan olan geleneksel anot elektrodunun modifikasyon alternatifleri değerlendirilmiştir. Modifikasyon yöntemleri arasında öne çıkan yaklaşımlar geleneksel anot materyalinin nanometal, iletken polimer ve nanokarbon yapı malzemeler ile kaplanmasıdır. Belirlenen bu modifikasyon alternatifleri güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama materyalinin maliyeti, elektriksel iletkenliği, yüzey alanı ve biyo-uyumluluğu kriterleri açısından değerlendirilmiştir. Alternatiflerin kriter değerleri literatür araştırması ile belirlenmiştir. Alternatif modifikasyon yöntemleri düşük maliyet ve yüksek güç/akım yoğunluğu, elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve biyo-uyumluluk kriterlerine göre PROMETHEE yaklaşımı kullanılarak sıralanmıştır. PROMETHEE II’de alternatiflerin tercih sıralaması metal bazlı nanomateryal ile kaplama>karbon bazlı nanomateryal ile kaplama>iletken polimer ile kaplama şeklinde belirlenmiştir. Rainbow analizi ile metal bazlı nanomateryal kaplama alternatifinin seçiminde güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama materyalinin iletkenliği ve maliyeti kriterlerinin pozitif etki, biyo-uyumluluk ve kaplama materyalinin yüzey alanı kriterlerinin ise negatif yönde etki gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Anot, Mikrobiyal Yakıt Hücresi, Modifikasyon, PROMETHEE Yaklaşımı

ABSTRACT

Climate change and increasing global energy demand is a sustainability issue that requires significant scientific and technological developments. Recently, the importance of microbial fuel cell (MFC) in this regard has attracted a lot of attention due to its ability to simultaneously treat waste and generate electricity. In this study, the modification alternatives of the conventional anode electrode, which is one of the most important factors affecting the performance of MFC systems, were evaluated. Among the modification methods, the prominent approaches are coating the conventional anode material with nanometal, conductive polymer and nano-carbon materials. These modification alternatives were evaluated in terms of increase in power/current density, cost of coating material, electrical conductivity, surface area and biocompatibility criteria. Alternative modification methods were ranked

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: elif.durna@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4478-2967>)

Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli, Türkiye

²İletişim: ngenc@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6185-1090>)

Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli, Türkiye

according to low cost and high power/current density, electrical conductivity, surface area and biocompatibility criteria using the PROMETHEE approach. Criterion values were determined by literature research. In PROMETHEE II, the order of preference of the alternatives was determined as coating with metal-based nanomaterial>coating with carbon-based nanomaterial>coating with conductive polymer. By Rainbow analysis, it was determined that the increase in power/current density, conductivity and cost of the coating material had a positive effect in the selection of metal-based nanomaterial coating alternative, while the criteria of biocompatibility and surface area of the coating material had a negative effect.

Keywords- Anode, Microbial Fuel Cell, Modification, PROMETHEE Approach

I. GİRİŞ

Günümüzde su ve enerji kıtlığı toplumun karşı karşıya olduğu en büyük sürdürülebilirlik sorunudur. Güneş, rüzgar ve biyoenerji gibi kaynaklar minimum karbon ayak izine sahip olsalar da, yüksek kurulum maliyeti, düşük verimlilik ve karmaşık işletim sistemleri gibi sınırlamaları mevcuttur [1]. Son yıllarda atık suyun arıtımı için alternatif sürdürülebilir yollar arasında mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) dikkat çekmektedir [2]. MYH atık içeriğindeki organik maddede bulunan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen biyokimyasal bir teknolojidir. MYH ana avantajı olan elektrik üretimi yanı sıra düşük işletme maliyeti, düşük çamur oluşumu, basit sistem tasarımı, çeşitli organik kirleticiler ve biyokütle ile atık suya uyarlanabilmesi gibi avantajlara sahiptir [2,3]. Özellikle atık su arıtımı için öne çıkan MYH, organik atıkların destabilizasyonu için umut verici bir yöntemdir [4]. Bu yöntemin en önemli özelliği, biyo-katalizör olarak görev gören bakterilerin anodik odadaki anaerobik oksidasyon sürecini katalize ederek organik substratların kimyasal enerjisini elektrige dönüştürme kabiliyetidir. Bu durum bakteriler elektronları doğrudan bir elektron alıcısı yerine bir elektroda aktardığında elde edilir. MYH'lerin teknik fizibiliteyi yakın zamanda kanıtlanmıştır ve elektrik üretmek için evsel ve endüstriyel atıkları kullanarak bir "yeşil elektrik" kaynağı sağlanabileceği düşünülmektedir [3]. Bir MYH'de, organik madde oksidasyonu mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilirken, metabolizmalarından kaynaklanan elektronlar bir anot elektroduna aktarılır ve anottan katoda doğru harici bir elektrik devresinden geçer [5]. Oksijen en yaygın kullanılan elektron alıcısıdır. Elektron alıcısı indirgenmediğinde, yarı geçirgen bir membrandan su oluşturmak üzere geçen protonlarla birleşir.

MYH sistemlerine etki eden parametreler arasında elektrot materyali en etkili parametrelerden biridir. Anot ve katot bölmelerinde kullanılan elektrot materyallerinin belirli özellikler göstermesi beklenir. Katot elektrodunun yüzeyinde bir katalizör varlığında elektronlar, protonlar ve oksijen arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Bu nedenle katot elektrodu yüksek redoks potansiyeline sahip olmalı ve membrandan geçen protonları kolayca yakalayabilmelidir [6]. Anot bölmesinde kullanılan elektrot materyalinin ise biyo-uyumlu, mikrobiyal bağlanmayı desteklemesi ve elektron transferine yardımcı olması istenir. Ayrıca kimyasal olarak inert olmalı, düşük direnç, geniş yüzey alanı, iyi elektriksel iletkenliğe sahip olmalı, korozyona ve bozunmaya dayanıklı olmalıdır. Bunlara ek olarak gerçekleştirilecek modifikasyonların ulaşılabilir ve karşılanabilir maliyetli olması MYH sistemlerinin ticarileşmesine katkı sağlayacaktır [1].

Anot bölmesinde okside olan substratın niteliği, kullanılan aşı kaynağı, elektrot materyali gibi unsurlar MYH'nin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Elektrot materyalinin özelliklerinin geliştirilmesi ile performansın artırılması üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [7-13]. Optimum anot elektrodunun sahip olması beklenen bazı özellikler aşağıda açıklanmıştır [7];

-Biyo-uyumluluk: MYH'lerin güç eldesinde belirleyici rol oynar. Elektroaktif mikroorganizmaların yapışması ve biyofilmin oluşumu MYH'lerin etkin işletilmesinde en önemli faktördür. Bu yüzden bağlı mikroorganizmalar üzerinde sitotoksik etkiye sahip olan ve elektroaktif biofilmin gelişimini sınırlayan anot malzemelerin kullanımından kaçınılmalıdır. Azotlu maddeler veya doğal polimerler ile modifikasyon stratejileri genel olarak tercih edilmektedir [9].

-Yüzey alanı ve porozite: Elektroaktif biofilmin oluşumu için anot malzemesinin yüzey alanı ve gözenekliliği kritik öneme sahiptir. Pürüzlü yapılar mikroroganizma bağlanmasını artırır. Porozitedeki artış ohmik kayıpları da azaltabilir. Çok yüksek porozite ise iletkenliği azaltacağından tercih edilmez [14].

-Kararlılık ve Dayanıklılık: Anot elektrodu anot bölmesinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonları nedeni ile çok iyi bir fizikokimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. Uzun süre su ortamında bulunması dolayısı ile istenmeyen dekompozisyon ve şişme gibi durumlar gözlemlenebilir, bunu önlemek için belirli bir hidrofobik bileşenlere sahip olması önerilmektedir [7].

-Elektriksel iletkenlik: İyi bir iletkenliğe sahip anot materyali mikroorganizmaların metabolik yollardan oluşan elektronları etkili bir şekilde dış devreye transfer eder [14].

Günümüzde karbonlu malzemeler MYH sistemleri için iyi biyo-uyumluluk ve iletkenlik göstermektedir. Buna ek olarak nispeten ucuz olduklarından yaygın olarak kullanılmaktadırlar [3]. Karbon anot elektrotların yüzeyi biyofilm oluşumu için uygundur ve elektron transferini artırır. Karbon malzemeler düz, fırça veya köpük gibi farklı şekillerde bulunabilir. Karbon keçe, çubuk, elyaf, kumaş, ağ, kağıt, aktif karbon kumaş, camsi karbon, fırçalar, ağsı camsi karbon ve grafit (blok, keçe, 3D grafit) gibi bazı yaygın karbon bazlı malzemeler literatürde incelenmiştir [3]. Karbon malzemeler, iyi mekanik özellikleri, biyouyumlulukları, kimyasal kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak anot malzemeleri olarak kullanılırlar. Ancak elektroaktif bakterilerin hızlı büyümesi sonucu geleneksel karbonlu malzemelerin gözenekleri kolayca tıkanabilir ve bu durum substrat difüzyonunu ve yararlı biyofilm oluşumunu engeller [1]. Son zamanlarda grafenin bir elektrot malzemesi olarak MYH'lerde kullanımı büyük ilgi görmüştür [14,15]. Grafit malzemeler oldukça iletken ve yüksek yüzey alanına sahiptir, ancak düşük gözeneklilikleri karbon keçe malzemelere kıyasla daha az güç sağlar [6].

Chaudhuri ve Lovley (2013), çeşitli grafit elektrotların MYH'lerde elektrik üretimi üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. Grafit keçeden oluşan elektrotların grafit çubukla karşılaştırıldığında üç kat daha fazla elektrik ürettiği belirlenmiştir [16]. Logan ve diğ. (2007) geliştirdikleri bir titanyum tel etrafına sarılmış grafit fiber fırçadan oluşan elektrot ile anot yüzey alanını artırarak mikrobiyal tutunmayı arttırmışlardır. Grafit fırça ile gerçekleştirdikleri çalışmada maksimum güç yoğunluğu karbon kağıda göre yaklaşık dört kat daha yüksek olan 2400 mW/m² güç yoğunluğu elde etmişlerdir [17]. Karbon kumaş kullanılan benzer bir çalışma ile 483 mW/m²'ye kadar maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir [18].

MYH'nin işletme maliyetini azaltmak için elektrot malzemesi olarak metallerde kullanılabilir. Nispeten ucuzdurlar ve korozyona dirençli oldukları bildirilmiştir. Paslanmaz çelik ağ ve paslanmaz çelik fiber keçe gibi metaller, üç boyutlu destek sağlarken aynı zamanda anodik akım toplayıcısı olarak işlev görürler [19]. Metaller çok daha yüksek iletkenliğe sahiptir, ancak yüzey özellikleri biyofilm oluşumuna izin vermez ve mikroorganizmalar için toksiktir [20].

Paslanmaz çelik malzemelerin karbonlu malzemeler (karbon nanotüp (CNT), grafen (GR) gibi) ile modifikasyonu büyük ölçüde geliştirilmiş güç çıkışı sağlayabilir. Ancak bu tip modifikasyonlar MYH'nin işletme maliyetini yükselteceğinden büyük ölçekli uygulamaları elverişsiz hale getirir [21]. Sun ve ark. (2010) altın ile modifiye edilmiş anotun kullanılması ile MYH'lerde anodun elektrokimyasal performansının geliştiğini ve hızlı biyofilmin büyümesinin gerçekleştiğini belirlemişlerdir [22].

MYH'nin yüksek güç üretim potansiyeline sahip olması için elektrot materyalinin yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek biyo-uyumluluğa ve geniş yüzey alanına sahip olması arzu edilmektedir. Ancak mevcut geleneksel materyallerin fizikokimyasal özellikleri bunu kısıtlamaktadır [23]. Bu yüzden çeşitli modifikasyon yöntemleri ile konvansiyonel malzemelerin özellikleri geliştirilmiştir [21]. MYH'lerinin performansının geliştirilmesinde en çok kabul gören yaklaşım, geleneksel anot elektrodunun modifikasyonudur. Anot elektrodunun modifikasyonu, anodik aktivasyon aşırı potansiyelini etkili bir şekilde azaltarak ve elektron iletim mekanizmasını geliştirebilir ve MYH'lerin güç üretim performansını artırabilir [24].

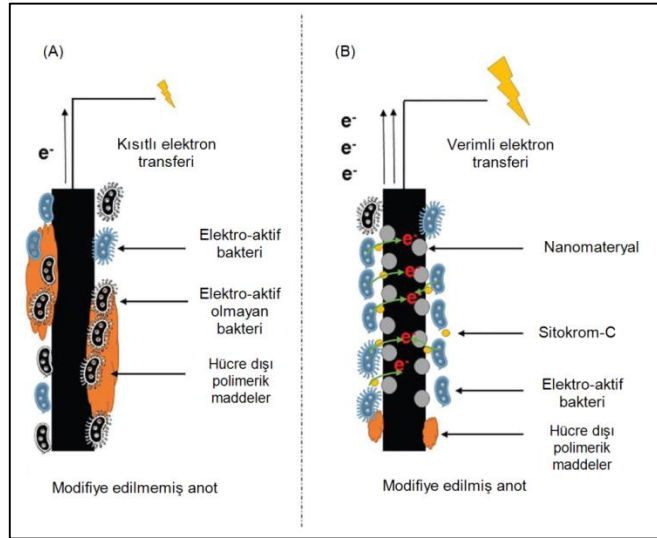
Modifikasyon metodlarında elektrodun karbon bazlı materyaller, metal bazlı materyaller ve iletken polimer maddeler ile kaplanması en çok üzerinde çalışılan konular olmuştur. Tek materyal veya birden fazla materyal ile kaplama yaygın olarak uygulanmaktadır. Geleneksel elektrotların kaplanması ile elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve mikroorganizmaların bağlanması geliştirilmekte, bunun sonucu olarak güç/akım yoğunluğunda artış elde edilmektedir. Ancak bu süreçte kaplama materyalinin maliyeti de önem arz etmektedir. Bu nedenle uygun kaplama materyali seçimi önemlidir.

II. ANOT YÜZEY KAPLAMA

Medyatörlerin kullanıldığı MYH sistemlerinde elektron taşınımı medyatörler aracılığı ile gerçekleşmektedir. Medyatör içermeyen MYH'lerde ise elektronlar elektroaktif bakteriler aracılığı ile taşınır. Bu bakteriler oksitlenen organik madde tarafından salınan elektronları yakalayıp direkt elektron taşınım mekanizmaları ile anoda taşırlar. Mikroorganizmadan anot materyaline elektron transferinin azalması ile oluşan enerji kayıplarının minimum seviyeye düşürülmesi için hücre membranından anot yüzeyine elektron taşınımını artırmak gereklidir. Bu amaçla medyatörlerin ilave edilmesi, elektrot yüzey alanının artırılması, anot üzerinde elektrojenik biyofilmin zenginleştirilmesi gibi çeşitli stratejiler önerilmektedir [2]. Anotun modifikasyonunda nanomalzemelerin kullanılması bu stratejilerden birisidir. Nanomateryaller elektroaktif bakterilerin oluşumunu kolaylaştırır ve elektron transferini teşvik eder [25]. Şekil 1'de nanomateryaller ile modifiye olmuş ve olmamış anot materyalinde elektron transfer mekanizması gösterilmiştir.

MYH'nin performansında elektrot materyal seçimi önemli rol oynar. Düşük yüzey alanı ve yüksek iç direnç gibi özelliğe sahip iki boyutlu elektrot materyalleri ile performansın düşük kalması sonucu üç boyutlu materyaller geliştirilmeye başlanmıştır. Üç boyutlu anot materyalleri bakteri topluluklarının etkili bir koloni oluşturması ve anot materyaline etkili yapışmasını sağlamak için yüksek yüzey alanı sunarlar ve böylece anotta solunum yapan bakterilere substrat transferi artırılmış olur [26].

Geleneksel karbon malzemelerinin nispeten düşük güç yoğunluğu ve zayıf enerji dönüşüm verimliliği, bakteri ve elektrot arasında yavaş elektron transferine neden olarak MYH'lerin pratik uygulamalarını sınırlandırır [27]. Buna karşın kompozit malzemelerin geniş yüzey alanı ve mükemmel iletkenliği, bakteri ve anot malzemesi arasında kararlı ilişkiler için elverişli bir ortam sunar [14]. Yüzey kaplama işlemleri anotun elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile yüksek performanslı modifiye ajanların ilavesine dayanmaktadır [10]. Polimerler, kompozit malzemeler, karbon ve metal bazlı nanomalzemeler ile çeşitli modifikasyon yaklaşımları mevcuttur [21]. Karbon bazlı elektrotlar, metal veya metal oksitler, iletken polimerler, kompozit malzemeler ve nano yapısal malzemeler ile modifiye edilebilirler [14].



Şekil 1. Modifiye olmuş ve olmamış elektrotun elektron iletimi [25]

A. Karbon Bazlı Nanomalzemeler ile Kaplama

Karbon malzemeler anot elektrotlarında en fazla kullanılan malzemelerdir. MYH sistemlerinin ticarileştirilmesinde en büyük engel düşük güç yoğunluğu olduğundan bu tip malzemelerin nano ölçekte kullanımı önerilmektedir [28]. Nanomalzemeler, olağanüstü büyük yüzey-hacim oranlarının yanı sıra organik madde ile güçlü yük etkileşimleri gibi benzersiz elektrokimyasal özellikler sunar [19]. Karbon nanotüp (CNT), karbon nano lifler (CNF'ler), grafen (GF) ve grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) gibi çeşitli malzemeler ve bunların kompozitleri, MYH'lerde elektrotlar olarak etkili bir şekilde kullanılır [21]. CNT düzensiz yapıda, yüksek mekanik güce ve çok iyi iletkenliğe sahip bir nanomalzemedir. CNT'in elektrot yapısına katılması ile elektron transferi artar ve elektrot üzerinde mikrobiyal büyüme gelişir [10]. Bazı araştırmacılar CNT'lerin mikroorganizmalara toksik etki

yapabileceğini ifade etmektedirler. Belirli iletken materyaller ile entegrasyon veya bazı fonksiyonel grupların bağlanması ile biyo-toksisitenin kontrol edilebileceğini ifade etmişlerdir [7].

Karbon allotropları olan karbon nanotüplerin (CNT'ler), benzersiz elektriksel iletkenlikleri, kimyasal kararlılıkları, biyo-uyumlulukları, yüksek spesifik alanları ve katalitik özellikleri nedeniyle MYH elektrotları için umut verici alternatif malzemeler olduğu gösterilmiştir. CNT'lerin güçlü hücre yapışması, hücre bağlanması ve büyüme özelliklerine sahip olduğu bildirilmektedir [18]. Örneğin, çok duvarlı CNT'ler, elektrotların elektrik iletkenliğini ve yüzey alanını artırmak için basit daldırma yöntemleri kullanılarak karbon kumaşa veya kağıtlara tutturulduğunda güç yoğunluğunda %20-150'lik bir artış sağlanmaktadır [29]. Liang ve ark. [11] biyofilm oluşumunu artırarak MYH performansını artırmak için CNT tozu ile karbon kumaşı modifiye etmişlerdir. Modifiye elektrot ile çalıştırılan MYH'nin 180 Ω iç dirence sahip olduğu, bu değer ise CNT tozu eklenmeden çalıştırılan MYH'den (540 Ω) önemli ölçüde daha düşük olduğu belirlenmiştir [11]. Bununla birlikte, atık su arıtımı için CNT'lerin uygulanmasını engelleyen bazı tıkanma sorunları hala mevcuttur. CNT üretiminin yüksek maliyeti ve karmaşıklığı büyük ölçekli ticari üretimlerini sınırlarken hücrel toksite içeren CNT'ler inhibisyona ve hücre ölümüne yol açarak MYH sisteminin kararsızlığına neden olur [30].

Son yıllarda grafen bazlı elektrotlar, yüksek spesifik yüzey alanı, aktif bakteri-elektrot-elektrolit etkileşimi ve yüksek elektron transfer verimliliği nedeniyle dikkat çekmektedirler [31]. Grafen oksit, indirgenmiş grafen ve grafen türevleri MYH'lerde anot modifikasyonu için kullanılmıştır. Zhang ve ark. (2011) çalışmalarında grafen ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik ile modifiye edilmemiş anottan 18 kat ve politetrafloroetilen ile modifiye elde edilen anottan 17 kat daha fazla olan maksimum 2668 mW/m² güç yoğunluğu elde etmişlerdir [32]. Karbon kumaşın iletkenliği ve biyofilm oluşumu, karbon kumaş anodunun indirgenmiş grafen oksit ile değiştirilmesiyle önemli ölçüde artırılabilir. Mikroorganizmaların çoğu negatif yüklüdür, dolayısıyla Guo ve ark. pozitif yüklü grafenle modifiye edilmiş karbon kağıt elektrotların elektroda bağlanan mikroorganizmaların sayısını büyük ölçüde artırdığını göstermişlerdir. Bu tip anot elektrotlarına dayalı MYH'nin maksimum güç yoğunluğu, modifikasyon yapılmamış elektrotlar ile işletilen MYH'den iki kat daha yüksek (368 mW/m²) değere ulaşmıştır [33].

Cui ve ark. (2015) çalışmalarında grafit keçe üzerine PANI ve CNT modifikasyonu gerçekleştirmişlerdir. Grafit keçenin yüzey hidrofobikliğini gösteren 113–120°'lik bir statik su temas açısı vardır. PANI ile modifikasyon sonrası ölçümde su damlası tamamen ve hızla PANI/grafit keçeye adsorbe olmuştur. Bu davranış, PANI filminden kaynaklı yüzeyin hidrofobikliğini doğrulamıştır. Bu şekilde suyun PANI/grafit keçe'nin hem makro gözeneklerine hem de mezo gözeneklerine geçişi sağlanmış olmuştur [8].

B. İletken Polimerler ile Kaplama

Anot materyaline mikrobiyal bağlanmayı geliştirmek için ekzoelektrojenler ile elektrostatik etkileşimin artırılması, uygun gözenek boyutunun yaratılması, spesifik direnç kullanımı öne çıkmaktadır. Bu şekilde elektrokimyasal reaksiyon hızı geliştirilebilir ve iç direnç azaltılabilir [21]. Kolay hazırlanabilmesi, çok iyi bir kaplama kimyasalı olması, yüksek elektroaktivitesi, mükemmel stabilitesinden ötürü polianilin (PANI) elektrokimyasal alanlarda geniş ölçüde uygulanmaktadır [7]. PANI pH>4'da elektrokimyasal olarak reaksiyona girer ve pH<4'da çözeltide elektriği iletir. Bu durum PANI'nin uygulamasını sınırlamaktadır [10].

PANI yanı sıra polipirol, politiyofen gibi iletken polimerler de yüksek iletkenlik özelliklerinden dolayı anot malzemeleri olarak kullanılabilir [14,21]. Mashkour ve ark., PANI'nin biyofilm büyümesi üzerindeki olumlu etkisine dikkat çekmişlerdir. Nitrojen katkılı CNT, PANI ve MnO₂ ile modifiye edilmiş karbon keçe anot, kaplanmamış anottan 2.76 kat daha yüksek hücre biyokütle içeriğine sahip olmuştur [12]. Karbon kumaş üzerine Au modifikasyonu MYH sisteminin güç yoğunluğunu düşürürken, PANI modifikasyonu ile güç yoğunluğu 552 mW/m²'ye ulaşmıştır. Bu durumun altın metalinin düşük biyo-uyumluluğundan kaynaklanabileceğini bildirilmiştir. Bunun yanı sıra Au/PANI ile modifiye edilmiş karbon kumaş (KK) anot, artan spesifik yüzey alanı ve elektrik iletkenliği nedeniyle daha yüksek elektrokimyasal aktivite göstermiştir. Au/PANI/KK anotta üretilen güç yoğunluğu, modifiye edilmemiş anot, PANI ile modifiye edilmiş ve Au ile modifiye edilmiş anottan sırasıyla 2.42, 1.45 ve 3.72 kat daha yüksek elde edilmiştir [34].

Kitosan, polianilin (PANI) ve polipirol gibi çeşitli polimerler CNT'ler üzerinde de katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Nitrojen katkılı CNT polianilin (CS-NCNT-PANI) anot ile çalıştırılan MYH ile 4200 W/m³

maksimum güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu güç polianilin-nitrojen katkılı CNT (PANI/NCNT) ve nitrojen katkılı CNT kullanılarak elde edilenden sırasıyla 1.6 ve 3 kat daha fazla olmuştur [14].

C. Metal Bazlı Nanomalzemeler ile Kaplama

Gümüş, altın, nikel, titanyum, altın, bakır ve bunların türevleri gibi metaller, mükemmel iletkenlikleri ve yüksek mekanik dayanımları nedeniyle genellikle anot elektrotlarını modifiye edici ajan olarak işlev görürler. Bu avantajların dışında, rutil gibi bazı metalik mineraller ve goetit ekzoelektrojenlerin büyümesini ve EET verimliliğini destekleyebilir [1].

Yapılan araştırmalar karbon malzeme bazlı anotun metal veya metal oksitlerle modifikasyonunun elektro-kimyasal davranışını değiştirebileceğini ve anotta zenginleştirilmiş mikrobiyal topluluğu etkileyebileceğini ortaya koymuştur. Metal ve metal kompleksli nanomateryel kompozitli anot modifikasyonu, iletkenliği artırıp, ohmik kayıpları azaltarak MYH'nin performansını artırır [10].

Elektrotların yarı iletken malzemelerle (ör. TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Cu_2O , CO , CeO_2 ve diğerleri) modifikasyonu, elektrot yüzeyinde gelişmiş oksidasyon süreçleri oluşturma yetenekleri nedeniyle ilgi çekmiştir [23]. Özellikle, mangan dioksit (MnO_2) düşük maliyetli ve çevre dostudur. Bununla birlikte, zayıf elektriksel iletkenlik (10^{-5} – 10^{-6} S cm^{-1}) ve uzun elektron/iyon taşıma mesafeleri nedeniyle, yüksek oranda MnO_2 kütle yüklemesi, düşük elektroaktif alanlara, yüksek direnç, yavaş kütle difüzyonuna ve iyon taşınımına neden olabilir [35]. Xu ve ark. (2018) MYH sistemlerinde karbon kumaş elektrotları MnO_2 , Pd ve Fe_3O_4 kullanarak modifiye etmişlerdir [36]. Pd, MnO_2 ve Fe_3O_4 modifiye anotlar için sırasıyla 824, 782 ve 728 mW/m^2 'lik bir maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Quan ve ark. (2015) çalışmalarında özel bir mikroorganizma ile biyolojik Pd üretmek için karbon kumaş anotunu modifiye etmişlerdir. Modifiye elektrot ile modifiye edilmemiş elektrottan %14 daha fazla güç yoğunluğu elde etmişlerdir [13]. Qiao ve ark. (2014), çalışmalarında karbon kumaş liflerinin yüzeyinde bir NiO nano katkısı kullanmışlardır. NiO/karbon kumaş anot, düz karbon kumaş anodunkinden ($303 \pm 25 \text{ mW/m}^2$) 3 kat daha yüksek olan, $1024 \pm 46 \text{ mW/m}^2$ maksimum güç yoğunluğu sağlamıştır [37].

Tablo 1'de geleneksel karbon materyalinin modifikasyonu ile güç yoğunluklarındaki artışları gösteren çalışmalar gösterilmektedir.

Tablo 1. Geleneksel karbon materyalleri üzerine gerçekleştirilen modifikasyon çalışmaları sonucu güç yoğunluklarındaki değişim

Modifiye edilmiş anot elektrodu	Aşı kaynağı	Substrat	Güç yoğunluğu (modifiye olmayan elektrot)	Güç yoğunluğu (modifiye elektrot)	Ref.
Bio-Pd/Karbon kumaş	Anaerobik çamur	Sentetik asetat çözeltisi	534 mW/m^2	605 mW/m^2	[13]
Nano TiO_2 / Karbon kumaş	Anaerobik çamur	Sentetik asetat çözeltisi	423 mW/m^3	690 mW/m^3	[38]
MnO_2 /Karbon keçe	Önceden işletilen MYH reaktörü çıkış suyu	Sentetik asetat çözeltisi	2870 mW/m^2	3580 mW/m^2	[39]
Karbon nanotüp / Karbon kumaş	Evsel atık su	Sentetik asetat çözeltisi	44 mW/m^2	65 mW/m^2	[40]
Grafen / Karbon kumaş	Anaerobik çamur	Sentetik glikoz çözeltisi ve metil oranj boyası	182 mW/m^2	368 mW/m^2	[33]
Karbon nanotüp/ Karbon kumaş	<i>Geobactersulfurreducens</i>	Sentetik asetat çözeltisi	225 mW/m^2	275 mW/m^2	[11]
NiO/ Karbon kumaş	<i>Shewanella putrefaciens</i>	Sentetik bakteri çözeltisi (Lizojenik su)	302 mW/m^2	1024 mW/m^2	[37]
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/KK	Anaerobik çamur	Sentetik asetat çözeltisi	0.35 W/m^2	0.79 W/m^2	[9]
PANI/grafit keçe	<i>Shewanella putrefaciens</i>	Sentetik asetat çözeltisi	49 mW/m^2	80 mW/m^2	[8]
Karbon nanotüp /PANI/grafit keçe	<i>Shewanella putrefaciens</i>	Sentetik asetat çözeltisi	42 mW/m^2	257 mW/m^2	[8]

Bu çalışmada anot modifikasyon/kaplama çalışmaları hakkında literatür bilgileri verilerek, bu bilgiler ve uzman görüşleri ışığında belirlenen kriterler ile en uygun anot kaplama materyali seçimi gerçekleştirilmiştir.

Alternatif kaplama yöntemleri, belirlenen kriterler (güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama materyalinin maliyeti, elektriksel iletkenliği, yüzey alanı ve biyo-uyumluluğu) ile PROMETHEE (The Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluation) yaklaşımı kullanılarak sıralanmıştır.

III. MALZEME VE YÖNTEM

A.PROMETHEE Yaklaşımı ile Geleneksel Anot Elektrodu Kaplama Materyali Seçimi

Çok kriterli karar verme yöntemlerinin içinde en çok tercih edilen sıralama yöntemlerinden biri PROMETHEE yöntemidir [41]. Brans ve Vincke tarafından geliştirilen PROMETHEE methodu daha sonra, karar problemini iki boyutlu bir düzlemde grafiksel olarak temsil etmeyi sağlayan bir geometrik analiz (GAIA) ile geliştirilmiştir [42]. PROMETHEE, alternatiflerin tercih derecelerine göre bir sıralama gerçekleştirir. Genel olarak çok kriterli karar verme yöntemlerinde karar süreci farklı karar vericilerin kendi tercihlerine göre problemi farklı şekillerde yorumlamalarından etkilenir. PROMETHEE'de tercih derecesi, bir eylemin başka bir eyleme karşı nasıl tercih edildiğinin ifadesidir [43]. Bu çalışmada, PROMETHEE methodu için Visual PROMETHEE yazılımı Academic Edition sürümü kullanılmıştır.

Bu çalışmada MYH sistemlerinde geleneksel karbon bazlı anot elektrotların modifikasyonu için uygulanan yöntemlerin seçimi için PROMETHEE metodu kullanılmıştır. Literatür araştırması ve uzman karar vericiler ışığında geleneksel karbon bazlı elektrotların modifikasyonu için belirlenen alternatifler; (I) karbon bazlı nanomalzemeler ile kaplama, (II) iletken polimer maddeler ile kaplama ve (III) metal bazlı nanomalzemeler ile kaplama şeklindedir. Geleneksel anot materyali olarak karbon kağıt seçilmiştir. Karbon kağıdın pürüzsüz yüzeyi oldukça ince ve kırılğan bir yapıda olduğundan mikroorganizmaların bağlanması ve büyümesi için uygun değildir [10]. Elektriksel iletkenliği 2 S/m olarak [44], maliyeti 756.55 dolar/m olarak bildirilmiştir [45].

Alternatif kaplama materyalleri olarak karbon bazlı nanomalzemeyi temsilen tek tabakalı CNT, iletken polimer malzeme için PANI, metal bazlı malzeme için ise Ni seçilmiştir. Belirlenen kaplama malzemesi alternatiflerinin değerlendirilmesinde kullanılacak kriterler ise güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama malzemesinin maliyeti, elektriksel iletkenliği ve yüzey alanı ve biyo-uyumluluğu olarak belirlenmiştir.

Elektrot materyalinin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda MYH sistemlerinin güç ve akım yoğunluğunun artırılması hedeflenmiştir. Bu çalışmalarda modifiye edilmiş elektrot performansları modifiye edilmemiş elektrot performansları ile karşılaştırılarak sunulmuştur. Ancak literatürde modifiye edilen elektrotların maliyeti, elektriksel iletkenliği, yüzey alanı, biyo-uyumluluğu gibi kriterler üzerine değerlendirmeler ve veriler çok sınırlı sayıdadır. Bu nedenle PROMETHEE yaklaşımında alternatifler değerlendirilirken modifiye edilmiş elektrodun nitelikleri yerine, kaplama malzemesinin literatürden elde edilen nitelikleri kullanılmıştır. Ham elektrot, kaplama materyali ile kaplandığında sinerjistik etki ile daha yüksek iletkenliğe sahip olmaktadır. Örneğin grafenin ve polipirolun elektriksel iletkenlikleri sırasıyla 0.22 S/cm ve 0.017 S/m iken grafenin polipirol ile kaplanması sonucu elde edilen elektrodun elektriksel iletkenliği 3.32 S/cm'dir [46].

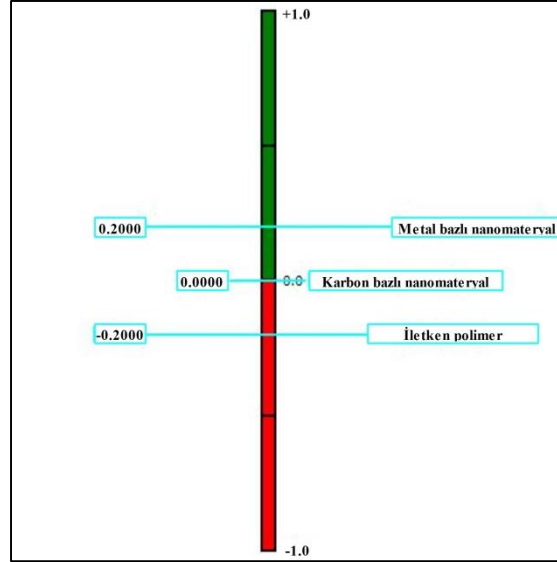
Literatürde modifiye edilmiş elektrot materyalinin biyo-uyumluluğu ile ilgili çok az veri bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar CNT'ün olası toksik etkileri olabileceğini ifade etmektedirler [30]. Pozitif yüklü PANI ve negatif yüklü bakteri arasında yüksek bir etkileşim olmaktadır. Karbon kağıdın bağlı aktif biyokütlesi $298 \pm 7.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ iken PANI-karbon kağıdın $1346.5 \pm 11.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olduğu belirlenmiştir [10]. Biyo-uyumluluk kriteri değerlendirilmesinde karar vericilerin dilsel değerlendirmeleri dikkate alınmıştır. Dilsel kriterlerin değerlendirilmesinde çok kötü, kötü, orta seviye, iyi ve çok iyi olmak üzere 5 noktalı ölçek kullanılmıştır. Tablo 2'de PROMETHEE için kullanılacak olan geleneksel karbon materyalinin ve modifikasyon alternatiflerinin kriterleri ve bu kriterlere ait özellikleri sunulmuştur. Değerlendirmede her bir kriter eşit önemde alınmıştır.

Tablo 2. PROMETHEE için belirlenen alternatifler, kriterler ve kriter özellikleri

Alternatifler	Kriterler				
	Güç/Akım yoğunluğundaki artış oranı (modifiye olmuş elektrot potansiyeli/modifiye olmamış elektrot potansiyeli)	Biyoyoumluluk	Kaplama materyalinin iletkenliği (S/m)	Kaplama materyalinin maliyeti (Euro/g)	Kaplama materyalinin yüzey alanı (m ² /g)
Karbon bazlı nanomateriyal ile kaplama (CNT)	29.44 [47]	Orta	10 ⁶ S/m [48]	1976 [49]	351.5 [50]
Metal bazlı nanomateriyal ile kaplama (Ni)	381.23 [44]	Kötü	1.43x10 ⁷ S/m [44]	11.2 [51]	28.1 [51]
İletken polimer ile kaplama (PANI)	6.1 [52]	İyi	200 S/m [53]	27.2 [49]	95.423 [54]

IV. BULGULAR

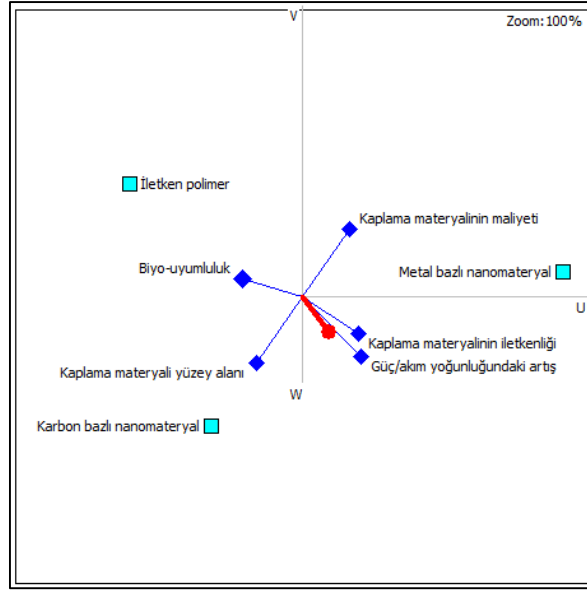
PROMETHEE yaklaşımı sonucu karbon kağıt geleneksel anot elektroduna uygulanacak en uygun kaplama materyali olarak metal bazlı nanomalzeme seçilmiştir. PROMETHEE II’de alternatiflerin net sıralaması verilmiştir (Şekil 2). Buna göre tercih sıralaması metal bazlı nanomateriyal ile kaplama>karbon bazlı nanomalzeme ile kaplama>iletken polimer ile kaplama şeklinde olmuştur.



Şekil 2. Alternatiflerin PROMETHEE II sıralaması

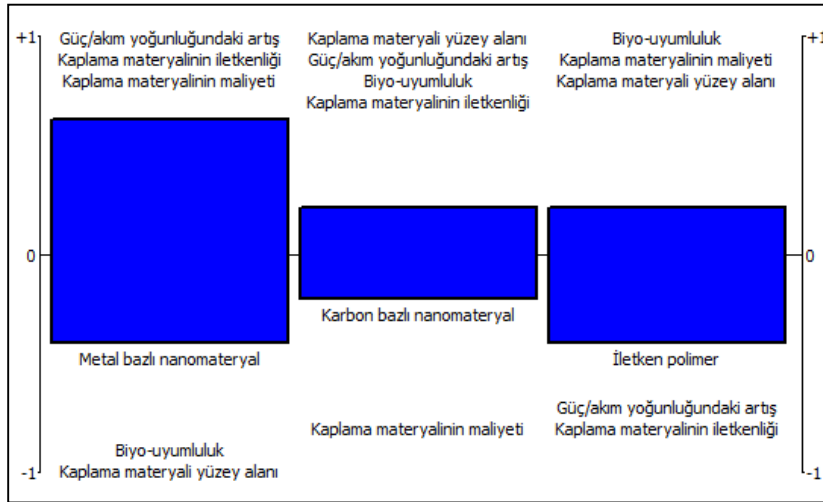
GAIA (Graphical Analysis for Interactive Assistance) analizinde alternatifler nokta, kriterler ise vektör olarak gösterilmiştir. Karar çubuğu düzlem üzerinde kırmızı vektör olarak verilmektedir. GAIA ile sonuçların bir düzlem üzerinde sunulması sağlanır ve alternatif ile kriterlerin pozisyonları hakkında bilgi sunulur. Şekil 3’te görüldüğü üzere karar çubuğu metal bazlı nano malzeme ile kaplama alternatifine daha yakın görülmektedir.

GAIA grafiğinde, eğer karar çubuğunun kısa olması kuvvetli bir karar gücü olmadığı, kriterlerin çeliştiği ve en uygun alternatifin seçiminin zorlaştığı anlamına gelmektedir [55]. Şekil 3’te karar vektörü kriter vektörlerine göre kısa olduğundan zayıf bir karar gücü olduğu söylenebilir. Kaplama materyalinin iletkenliği kriterinin vektör uzunluğu diğer vektörlerden daha kısa olduğu için, iletkenlik kriterinin ayrıştırma gücünün düşük seviyede olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 3. Alternatiflerin sıralamasında GAIA düzlemi

PROMETHEE Rainbow analizi Şekil 4’te verilmiştir. Bu analiz, her bir alternatif için hangi kriterlerin en önemli olduğunu ve kriterlerin alternatifin seçimini ne yönde (pozitif veya negatif) etkilediğini belirlemeye yardımcı olur. Şekil 4’te görüldüğü üzere metal bazlı nano malzeme ile kaplama alternatifinin pozitif yöndeki bölümü diğer iki alternatife göre çok daha yüksektir. [+1/0] üst kısımda yer alan güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama materyalinin iletkenliği ve maliyeti kriterleri, bu alternatifin seçiminde pozitif yönde etki etmiştir. [-1/0] alt kısımda yer alan biyo-uyumluluk ve kaplama materyalinin yüzey alanı kriterlerinin ise bu alternatifin seçiminde negatif yönde etki ettiği görülmektedir. Karbon bazlı nanomalzeme ile kaplama alternatifinde kaplama malzemesinin maliyeti, alternatifler arasındaki seçimde negatif etki göstermiştir, iletken polimerik maddeler ile kaplama alternatifi için ise malzemenin iletkenliği ve güç/akım yoğunluğundaki artış negatif yönde etki etmiştir.



Şekil 4. PROMETHEE Rainbow analizi

V. SONUÇLAR

MYH’lerde performansın geliştirilmesinde en kabul gören ve uygulanan yaklaşımlardan biri anot elektrodunun elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve biyo-uyumluluk gibi özelliklerinin geliştirilerek yüksek güç/akım yoğunluğunun elde edilmesidir. Anot elektrodunun uygulanabilir maliyetli çeşitli kaplama malzemeleri ile bu özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışmada geleneksel anot materyallerinden olan karbon kağıtın nanokarbon bazlı malzeme, iletken polimerik madde ve nanometal malzeme ile kaplanması sonucu anot elektrodundaki performans iyileşmeleri değerlendirilmiş ve PROMETHEE yaklaşımı ile en uygun kaplama alternatifi seçilmiştir. PROMETHEE analizinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- PROMETHEE II ile alternatiflerin net sıralaması metal bazlı nanomateryal ile kaplama>karbon bazlı nanomalzeme ile kaplama>iletken polimer ile kaplama şeklinde belirlenmiştir.
- GAIA analizinde karar çubuğuna en yakın alternatif metal bazlı nanomateryal ile kaplama olarak belirlenmiştir. İletkenlik kriterinin ayrıştırma gücünün düşük seviyede olduğu görülmüştür.
- Rainbow analizinde metal bazlı nanomalzeme ile kaplama alternatifi için güç/akım yoğunluğundaki artış, kaplama materyalinin iletkenliği ve maliyeti kriterleri, bu alternatifi seçiminde pozitif yönde etki etmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Rani, G., Jaswal, V., Yagalakshmi, K.N. (2022). Anode modification: An approach to improve power generation in microbial fuel cells (MFCs). *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*, 133-152
- [2] Dwivedi, K. A., Huang, S. J., & Wang, C. T. (2022). Integration of various technology-based approaches for enhancing the performance of microbial fuel cell technology: A review. *Chemosphere*, 287, 132248.
- [3] Hernández-Fernández, F. J., Pérez De Los Ríos, A., Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., Lozano-Blanco, L. J., Godínez, C., Tomás-Alonso, F., & Quesada-Medina, J. (2015). Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Processing Technology*, 138, 284–297.
- [4] Du, H., Li, F., Huang, K., Li, W., & Feng, C. (2017). Potato waste treatment by microbial fuel cell. evaluation based on electricity generation, organic matter removal and microbial structure. *Environment Protection Engineering*, 43(1), 5–18.
- [5] Li, Y., Wu, Y., Puranik, S., Lei, Y., Vadas, T., & Li, B. (2014). Metals as electron acceptors in single-chamber microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 269, 430–439.
- [6] Logan, B. E. (2008). *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [7] Zhu, Q., Hu, J., Liu, B., Hu, S., Liang, S., Xiao, K., Yang, J., & Hou, H. (2021). Recent Advances on the Development of Functional Materials in Microbial Fuel Cells: From Fundamentals to Challenges and Outlooks. *Energy & Environmental Materials*, 5(2), 401–426.
- [8] Cui, H. F., Du, L., Guo, P. B., Zhu, B., & Luong, J. H. T. (2015). Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, 283, 46–53.
- [9] Kang, Y. L., Ibrahim, S., & Pichiah, S. (2015). Synergetic effect of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with different structural configuration of anode for microbial fuel cell application. *Bioresource Technology*, 189, 364–369.
- [10] Kong, S., Zhao, J., Li, F., Chen, T., & Wang, Z. (2022). Advances in Anode Materials for Microbial Fuel Cells. *Energy Technology*, 10(12), 2200824.
- [11] Liang, P., Wang, H., Xia, X., Huang, X., Mo, Y., Cao, X., & Fan, M. (2011). Carbon nanotube powders as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6), 3000–3004.
- [12] Mashkour, M., Rahimnejad, M., Mashkour, M., & Soavi, F. (2020). Electro-polymerized polyaniline modified conductive bacterial cellulose anode for supercapacitive microbial fuel cells and studying the role of anodic biofilm in the capacitive behavior. *Journal of Power Sources*, 478, 228822.
- [13] Quan, X., Sun, B., & Xu, H. (2015). Anode decoration with biogenic Pd nanoparticles improved power generation in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 182, 815–820.
- [14] Yaqoob, A. A., Ibrahim, M. N. M., Rafatullah, M., Chua, Y. S., Ahmad, A., & Umar, K. (2020). Recent Advances in Anodes for Microbial Fuel Cells: An Overview. *Materials*, 13(9), 2078.
- [15] Ak, N., Orhan, A., Erensoy, A., & Çek, N. (2020). Sediment Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Bakır ve Grafit Katot Elektrotların Kullanımı. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 942-951.
- [16] Chaudhuri, S. K., & Lovley, D. R. (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 21(10), 1229–1232.
- [17] Logan, B., Cheng, S., Watson, V., & Estadt, G. (2007). Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3341–3346.
- [18] Mustakeem. (2015). Electrode materials for microbial fuel cells: Nanomaterial approach. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 4(4), 1–11.
- [19] Erbay, C., Pu, X., Choi, W., Choi, M. J., Ryu, Y., Hou, H., Lin, F., De Figueiredo, P., Yu, C., & Han, A. (2015). Control of geometrical properties of carbon nanotube electrodes towards high-performance microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 280, 347–354.
- [20] Dumitru, A., & Scott, K. (2016). Anode Materials for Microbial Fuel Cells. In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, 117–152.

- [21] Hindatu, Y., Annuar, M. S. M., & Gumel, A. M. (2017, June 1). Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- [22] Sun, M., Zhang, F., Tong, Z. H., Sheng, G. P., Chen, Y. Z., Zhao, Y., Chen, Y. P., Zhou, S. Y., Liu, G., Tian, Y. C., & Yu, H. Q. (2010). A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(2), 338–343.
- [23] Bahamonde Soria, R., Chinchin, B. D., Arboleda, D., Zhao, Y., Bonilla, P., Van der Bruggen, B., & Luis, P. (2022). Effect of the bio-inspired modification of low-cost membranes with TiO₂:ZnO as microbial fuel cell membranes. *Chemosphere*, 291, 132840.
- [24] Ma, J., Zhang, J., Zhang, Y., Guo, Q., Hu, T., Xiao, H., Lu, W., Jia, J. (2023). Progress on anodic modification materials and future development directions in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 556 232486.
- [25] Savla, N., Anand, R., Pandit, S., & Prasad, R. (2020). Utilization of Nanomaterials as Anode Modifiers for Improving Microbial Fuel Cells Performance. *Journal of Renewable Materials*, 8(12), 1581–1605.
- [26] Sonawane, J. M., Yadav, A., Ghosh, P. C., & Adeloju, S. B. (2017). Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 90, 558–576.
- [27] Ci, S., Cai, P., Wen, Z., & Li, J. (2015). Graphene-based electrode materials for microbial fuel cells. *Science China Materials*, 58(6).
- [28] Wilberforce, T., Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Olabi, A. G., & Sayed, E. T. (2022). Role of carbon-based nanomaterials in improving the performance of microbial fuel cells. *Energy*, 240, 122478.
- [29] X. Xie, L. Hu, M. Pasta, G.F. Wells, D. Kong, C.S. Criddle, Y. Cui, Three-dimensional carbon nanotube-textile anode for high-performance microbial fuel cells, *Nano Letters*. 11 (2011) 291–296.
- [30] Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., & Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4427–4435.
- [31] Aghababae, M., Farhadian, M., Jeihanipour, A., & Biria, D. (2015). Effective factors on the performance of microbial fuel cells in wastewater treatment – a review. *Environmental Technology Reviews*, 4(1), 71–89.
- [32] Zhang, Y., Mo, G., Li, X., Zhang, W., Zhang, J., Ye, J., Huang, X., & Yu, C. (2011). A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(13), 5402–5407.
- [33] Guo, W., Cui, Y., Song, H., & Sun, J. (2014). Layer-by-layer construction of graphene-based microbial fuel cell for improved power generation and methyl orange removal. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37(9), 1749–1758.
- [34] Kirubakaran, C.J., Kumar, G.G., Sha, C., Zhou, D., Yang, H., Nahm, K.S., Raj, B.S., Zhang, Y., Yong, Y.C. (2019). Facile fabrication of Au@polyaniline core-shell nanocomposite as efficient anodic catalyst for microbial fuel cells, *Electrochimica Acta*, 328, 135136.
- [35] Lyu, L., Seong, K. dong, Kim, J. M., Zhang, W., Jin, X., Kim, D. K., Jeon, Y., Kang, J., & Piao, Y. (2019). CNT/High Mass Loading MnO₂/Graphene-Grafted Carbon Cloth Electrodes for High-Energy Asymmetric Supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, 11(1), 1–12.
- [36] Xu, H., Quan, X., Xiao, Z., & Chen, L. (2018). Effect of anodes decoration with metal and metal oxides nanoparticles on pharmaceutically active compounds removal and power generation in microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 335, 539–547.
- [37] Qiao, Y., Wu, X. S., & Li, C. M. (2014). Interfacial electron transfer of *Shewanella putrefaciens* enhanced by nanoflaky nickel oxide array in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 266, 226–231.
- [38] Yin, T., Lin, Z., Su, L., Yuan, C., & Fu, D. (2015). Preparation of vertically oriented TiO₂ nanosheets modified carbon paper electrode and its enhancement to the performance of MFCs. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(1), 400–408.
- [39] Zhang, C., Liang, P., Jiang, Y., & Huang, X. (2015). Enhanced power generation of microbial fuel cell using manganese dioxide-coated anode in flow-through mode. *Journal of Power Sources*, 273, 580–583.
- [40] Tsai, H. Y., Wu, C. C., Lee, C. Y., & Shih, E. P. (2009). Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes. *Journal of Power Sources*, 194(1), 199–205.
- [41] Dağdeviren, M. (2008). Decision making in equipment selection: an integrated approach with AHP and PROMETHEE. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 4(19), 397–406.
- [42] Brans, J. P., Vincke, P., & Mareschal, B. (1986). How to select and how to rank projects: The Promethee method. *European Journal of Operational Research*, 24(2), 228–238.
- [43] Morfoulaki, M., & Papathanasiou, J. (2021). Use of PROMETHEE MCDA Method for Ranking Alternative Measures of Sustainable Urban Mobility Planning. *Mathematics*, 9(6),602.
- [44] Mateo, S., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., & Fernandez-Morales, F. J. (2018). Driving force of the better performance of metal-doped carbonaceous anodes in microbial fuel cells. *Applied Energy*, 225, 52–59.
- [45] Fuel Cell Store, (y.y.). <https://www.fuelcellstore.com/> (erişim 15 Mart 2023).
- [46] Liu, J. H., Zhang, S. L., Yu, M., An, J. W., & Li, S. M. (2013). Synthesis and Capacitance Characteristics of the Graphene Grafted Polypyrrole Composites. *Journal of Inorganic Materials*, 28(4), 408.

- [47] Liu, X. W., Chen, J. J., Huang, Y. X., Sun, X. F., Sheng, G. P., Li, D. B., Xiong, L., Zhang, Y. Y., Zhao, F., & Yu, H. Q. (2014). Experimental and theoretical demonstrations for the mechanism behind enhanced microbial electron transfer by CNT network. *Scientific Reports*, 4.
- [48] Gude, G. G. (2018). *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook* -. Cambridge: ELSEVIER.
- [49] Merck | Life Science Products & Service Solutions. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en> (Erişim tarihi: 14 Mart 2023).
- [50] Y.C. Song, T.S. Choi, J.H. Woo, K. Yoo, J.W. Chung, C.Y. Lee, B.G. Kim, Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 42 (2012) 391–398.
- [51] Nanografi Türkiye, (y.y.). <https://shop.nanografi.com.tr/> (erişim 14 Mart 2023).
- [52] Song, Y. C., Choi, T. S., Woo, J. H., Yoo, K., Chung, J. W., Lee, C. Y., & Kim, B. G. (2012). Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(6), 391–398.
- [53] Nosek, D., Jachimowicz, P., & Cydzik-Kwiatkowska, A. (2020). Anode Modification as an Alternative Approach to Improve Electricity Generation in Microbial Fuel Cells. *Energies*, 13(24), 6596.
- [54] Muhammad, A., Shah, A. ul H. A., & Bilal, S. (2019). Comparative Study of the Adsorption of Acid Blue 40 on Polyaniline, Magnetic Oxide and Their Composites: Synthesis, *Characterization and Application. Materials*, 12(18), 2854.
- [55] Genç, T. (2013). PROMETHEE Yöntemi ve GAIA Düzlemi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 15(1), 133–154.



Araştırma Makalesi - Research Article

Topluluk Öğrenmesi Algoritmaları Kullanarak Amazon Yemek Yorumları Üzerine Duygu Analizi

Sentiment Analysis on Amazon Food Reviews Using Ensemble Learning Algorithms

Adem Hilmi Bozkurt¹, Nesibe Yalçın^{2*}

Geliş / Received: 23/05/2023

Revize / Revised: 22/07/2023

Kabul / Accepted: 29/08/2023

ÖZ

Günümüzde kullanıcılar satın aldıkları ürün ve/veya hizmetler ile ilgili görüş, öneri ve şikayetlerini e-ticaret sitelerinde paylaşmayı daha çok tercih etmekte veya diğer kullanıcıların yazdıkları yorumları dikkate alarak satın alma işlemine karar verebilmektedir. Duygu analizi, kullanıcıların ürünlere karşı tutumlarını belirlemede oldukça yararlıdır. Bu çalışmada, topluluk öğrenmesi tabanlı duygu analizi yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak Amazon yemek yorum verileri üzerinde veri ön işleme adımları gerçekleştirilmiş, metin ön işleme yapılmış ve öznelik mühendisliği ile veriler öğrenme modelleri için istenilen formata getirilmiştir. Daha sonra Rastgele Orman, CatBoost ve XGBoost topluluk öğrenmesi modelleri kullanılarak olumlu, olumsuz ve tarafsız (nötr) duygular şeklinde sınıflandırma yapılmıştır. Eğitim ve test doğruluğu, kesinlik, duyarlılık ve F1-skor metrikleri açısından sonuçlar değerlendirilmiştir. En yüksek %90,22 test doğruluk değerine Rasgele Orman ve CountVectorizer tekniğinin kullanıldığı sınıflandırmada ulaşılmıştır. Ayrıca web kazıma ile oluşturulan yeni bir veri seti üzerinde modeller test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar işletmenin ürün ve hizmetleri ile ilgili bir öngörü sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler- Topluluk Öğrenmesi, Doğal Dil İşleme, Duygu Analizi, Öznelik Mühendisliği, Web Kazıma

ABSTRACT

Nowadays, users prefer to share their opinions, suggestions, and complaints about the products and/or services they buy more on e-commerce sites, or they can decide to buy based on the comments written by other users. Sentiment analysis is very useful in determining their attitudes towards them. This study aims to perform ensemble learning-based sentiment analysis. For this purpose, firstly, data pre-processing was implemented on Amazon meal review data, the text was preprocessed, and the data was brought into a format suitable for learning models with feature engineering. Then the text has been classified according to whether it contained positive, negative, or neutral sentiments using Random Forest (RF), CatBoost, and XGBoost ensemble learning models. The obtained results have been evaluated in terms of training and test accuracy, precision, recall, and F1-score metrics. The highest test accuracy of 90.22% has been achieved in the classification using RF and CountVectorizer technique.

¹İletişim: 1030520343@erciyes.edu.tr (<https://orcid.org/0009-0004-1330-3569>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

^{2*}Sorumlu yazar iletişimi: nesibeyalcin@erciyes.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0324-9111>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

In addition, the models have been tested on a new dataset created with web scraping. The results obtained provide insight into the company's products and services.

Keywords- Ensemble Learning, Natural Language Processing, Sentiment Analysis, Feature Engineering, Web Scraping

I. GİRİŞ

Birçok ticari web sitesi kullanıcılarını satın aldıkları ürün ve hizmetler ile ilgili görüşlerini bildirmeye, aldıkları ürün ve hizmet hakkında yorum yapmaya ve geri bildirimde bulunmaya teşvik etmektedir. Bu geri bildirimler, müşterilerin ürün ve hizmetten memnun olup olmadığını ortaya koyan bir veri kaynağı olarak, diğer müşterilerin ürünü satın al(ma)ma hakkında daha kolay karar verebilmesinde, beklentilerini karşılayacak olan doğru ürünü seçebilmesinde, satıcının veya hizmet verenin tercih edilip edilmemesinde ve müşteri/kullanıcı beklentileri doğrultusunda satıcının yönlendirilmesinde (hizmet iyileştirme, ürün geliştirme, pazar araştırması yapma, reklam stratejisi belirleme, marka itibarı artırma gibi) oldukça önemli hale gelmiştir. Kullanıcı sayısı, yorum sayısı, ürün/hizmet sayısı ve çeşitliliği göz önüne alındığında yorumların analizinin hızlı ve otomatik yapılması ihtiyacı ise her geçen gün artmaktadır.

Doğal Dil İşleme (Natural Language Processing, NLP), bilgisayarların insan dilini okumasını, yorumlamasını, anlam çıkarmasını ve yine insanların anladığı dilde iletmesini sağlayan yapay zeka alanıdır [1]. Veri setinden bilgisayarların anlayabileceği anlamların çıkarılmasına imkan tanır. Böylece, bilgisayarlardan faydalanarak daha hızlı ve daha doğru analizler gerçekleştirilebilmektedir [2]. Bir NLP yöntemi olan duyu analizi veya fikir madenciliği, bir yazar tarafından yazılmış bir metni ya da belgeyi analiz ederek o metinde gömülü olan duyu veya hissin belirlenmesini, duyu kategorisinin ve polaritesinin tanımlanmasını sağlar [3-5]. Her dilin dil bilgisi (yapısı) belli başlı kurallar içerir. Bu kurallar doğrultusunda isim, nesne, sıfat, isim fiil vs. gibi cümlenin öğelerinin her birinin cümleye kattığı duygular vardır. Duyu analizi ile bu duyguların olumluluk, olumsuzluk ve tarafsızlık puanları belirlenerek cümleye skor tayin edilmektedir. Duyu analizine yönelik ilk çalışmalar, metinleri olumlu veya olumsuz duyu içermesi şeklinde ayırma üzerine olmuştur. Günümüzde dil biliminde, pazar araştırmasında, sosyal medya izlemelerinde, kamuoyu yoklamalarında, ürün ve hizmet deneyiminde, müşteri sesi (Voice of the Customer, VoC) ve çalışan sesi (Voice of the Employee, VoE) analizinde, kullanıcı eğilimlerini anlamada, reklam ve önerileri özelleştirmede fayda sağlamaktadır. Bununla birlikte ürün yorumları, müşteri sesi, sosyal medya gönderileri, blog yazıları, anket verileri ve kullanıcılar tarafından oluşturulan diğer çevrimiçi içerikler duyu analizi için veri kaynaklarıdır.

Bu çalışmada, Amazon yemek yorumları, yorumun olumlu, olumsuz veya tarafsız (nötr) duyu içerip içermediğini belirlemek için analiz edilmiştir. Analiz aşaması veri temizleme ile başlamış ve temizlenen veri seti, makine öğrenmesi algoritmaları için NLP yaklaşımları ile uygulanabilir bir formata (vektörlere) dönüştürülmüştür. Rastgele Orman (Random Forest, RF), Ekstrem Gradyan Yükseltme (eXtreme Gradient Boosting, XGBoost) ve Kategorik Yükseltme (Category Boosting, CatBoost) topluluk makine öğrenmesi algoritmaları ile sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve farklı vektörleştirme tekniklerinde başarıyı karşılaştırılmıştır. RF ile CountVectorizer (sayı vektörleştirici) tekniğinde en başarılı sınıflandırma sonuçları elde edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca Amazon web sitesinden web kazıma ile veri toplanmış ve yeni bir veri seti oluşturulmuştur.

II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Duyu analizi, birçok sektörde çeşitli ürünlere, hizmetlere, olaylara ve durumlara ilişkin mevcut yorumlara (görüşlere) göre yorumların etkinliğini ölçmek, verilen puanlarla yapılan yorumlar arasındaki ilişkiyi anlamak, yorumlardan ihtiyaç duyulan bilgiyi çıkarmak gibi çok çeşitli kullanım amaçlarına sahiptir. Makine öğrenme algoritmaları ile duyu analizi, ilk olarak Pang vd. tarafından [2, 6] sinema film yorumları üzerinde olumlu ve olumsuz sınıflandırma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sosyal medya, pazarlama, politika, piyasalar, müşteri hizmetleri gibi birçok alanda uygulama alanı bulmuştur. Örneğin, sosyal medya akışından duyu analizi konulu bir çalışmada [7], Twitter web sitesinden politik bir olaya ilişkin alınan veriler kullanılmış, veri setine normalleştirme, köklendirme ve engellenmiş sözcükleri kaldırma ön işleme adımları uygulanmış, NLP yaklaşımı ile veriler uygulanabilir bir formata dönüştürülmüştür. Kelime torbası (Bag of Words, BoW), Terim Frekansı-Ters Doküman Frekansı (Term Frequency - Inverse Document Frequency, TF-IDF), Word2Vec metin özellikleri kullanılarak veri seti vektörleştirilmiştir. Lojistik Regresyon (Logistic Regression, LR), Destek Vektör Makinesi (Support Vector Machine, SVM), RF makine öğrenmesi ve derin öğrenme algoritmaları kullanılarak sosyal medya verileri olumlu veya olumsuz olarak etiketlenilmiştir. Derin öğrenme algoritmaları ile daha yüksek doğruluk (accuracy) elde edildiği gözlenmiştir. Twitter duyu analizine odaklanan bir başka çalışmada [8], Multinomial Naïve Bayes (NB), SVM, RF ve LR öğrenme algoritmaları ile birlikte Değerlik Farkındalıklı Sözlük ve Duygu Akıl Yürütücü (Valence Aware Dictionary and sEntiment Reasoner, VADER) aracı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında ayrıca Etki Alanı Tabanlı Sözlük (Domain Based Lexicon) yaklaşımı geliştirilmiştir.

Geliştirilen yaklaşım ile olumlu ve olumsuz duygu şeklinde yapılan sınıflandırma sonucunda en yüksek %89,43 doğruluk elde edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda duygular sadece olumlu ve/veya olumsuz olarak sınıflandırılmakla kalmayıp mutluluk, şaşkınlık, kızgınlık gibi metinde ifade edilmek istenen duygu belirlenmeye çalışılmıştır. Örneğin Topçuoğlu vd., TREMO veri seti kullanılarak yaptıkları Türkçe metinlerde duygu analizi çalışmasında [9], 6 duygu kategorisi (mutluluk, üzüntü, korku, şaşırma, öfke ve tikslenme) üzerine odaklanmış ve çeşitli makine öğrenmesi algoritmaları ile sınıflandırma gerçekleştirmiştir. Sınıflandırmada Yapay Sinir Ağı (Artificial Neural Network, ANN) en başarılı sonuçları vermiştir.

Müşteri hizmetleri yönetimi, şirketlerin müşterilerin ihtiyaçlarına odaklanmasını ve müşteri geri bildirimlerine göre daha hızlı aksiyon almasını sağlar. Duygu analizi, çevrimiçi müşteri geri bildirimlerini daha iyi analiz edebilmek için büyük bir avantajdır. Örneğin, Seyfioğlu ve Demirezen tarafından özel bir havayolu şirketine ilişkin müşteri değerlendirme verileri ele alınmış ve bu verilere yönelik yapılan bir duygu analizi ve kategorizasyonu çalışması [10] yapılmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak, veri karmaşıklığını azaltmak için veri ön işleme yapılmış, daha sonra Word2Vec ve TF-IDF gibi teknikler ile özellik çıkarımı gerçekleştirilmiş ve XGBoost sınıflandırıcısı ile eğitilmiştir. Olumlu ve olumsuz olmak üzere ikili sınıflandırma yapılmış ve daha sonra olumsuz duyguların daha fazla kategorize edilmesi için Doc2Vec yaklaşımını kullanan bir sınıflandırma modeli önerilmiştir. Çalışma sonucunda %71,16 doğruluk elde edilmiştir. Restoranlar için önerilen özellik tabanlı bir duygu analizi çalışmasında [3], Yelp yorumları kullanılmış ve ambiyans, fiyat, hizmet ve yemek kalitesi özelliklerine göre sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırma sonucunda en yüksek doğruluk %79,12 ile NB ile elde edilmiştir. Restoran (Yelp), film (IMDB) ve ürün (Amazon) yorumları içeren farklı veri setleri ve bu veri setlerinin birleştirilmiş versiyonu üzerinde yapılan bir duygu analizi çalışmasında [2], sınıflandırma için K-En Yakın Komşu (K-Nearest Neighbor, KNN), NB, SVM, Karar Ağacı (Decision Tree, DT) ve RF algoritmaları kullanılmıştır. Sınıflandırma sonucunda SVM algoritmasının diğer algoritmalara kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Amazon yemek yorumları üzerine yapılan analiz çalışmasında [11], veri üzerinde ilk olarak lematizasyon (lemmatization, anlamsal köke inme) ve kök bulma (stemming) belirli ön işleme adımları uygulanmış ve bazı metin kodlama (text encoding) tekniklerinden yararlanılmıştır. LR ve SVM algoritmaları kullanılarak ikili sınıflandırma gerçekleştirilmiş ve sırasıyla %91,42 ve %93,11 test doğruluğu elde edilmiştir. Ayrıca ortalama Word2Vec metin kodlama tekniğinin daha yararlı olduğu tespit edilmiştir. Amazon yemek yorumları üzerine yapılan bir başka çalışmada [12], BoW ve TF-IDF metotları kullanılmış. Yorumlar, Multinomial NB algoritması ile pozitif ve negatif şeklinde ikili sınıflandırılmıştır. TF-IDF ile %88,65 ve BoW ile %85,75 doğruluk oranı elde edilmiştir. [13], kullanıcıların yemekten memnun kalıp kalmadığını doğru bir şekilde tahmin edebilmek için Evrişimli Sinir Ağı (Convolutional Neural Network, CNN)'na dayalı bir sınıflandırma modeli önermiştir. Önerilen model ile %86 üzerinde kesinlik (precision), duyarlılık (recall) ve F1-skor (F1-score) değerleri elde edilmiştir. [4] ise SVM, RF, NB ve KNN gibi makine öğrenmesi algoritmaları kullanarak yorumları, olumlu veya olumsuz olarak sınıflandırmıştır. Tüm algoritmalar arasında yaklaşık %94 doğruluk ile en iyi sonuçları SVM vermiştir. Kazmaier ve Van Vuuren tarafından duygu analizinde topluluk öğrenmesinin performans üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada [1], bireysel modellere göre yaklaşık %5,53 ortalama performans iyileştirmeleri elde edilmiştir. Uzavcı yüksek lisans tezinde [14], Twitter sosyal medya verileri üzerinde makine öğrenmesi ve topluluk öğrenmesi algoritmalarını kullanarak duygu analizi gerçekleştirmiştir. Ayrıca, uzman olmayan kişilerin de analiz yapabilmesine imkan tanıyan bir sanal asistan tasarlamıştır. Sanal asistan ile kullanıcıya, Twitter verisinin toplanması, işlenmesi ve analiz edilmesi aşamalarının öğretilmesi amaçlanmıştır.

Topluluk öğrenmesi algoritmaları, çoklu öğrenme algoritmalarının tahminlerini birleştirerek DT, SVM ve LR gibi temel öğrenme algoritmalarından daha yüksek sınıflandırma/tahmin performansı elde etmeyi amaçlar. Ayrıca yeterli veri olmaması veya sınırlı veri olması durumlarında umut verici sonuçlar verebilmektedir [1, 15-17]. Genelleştirme yeteneği daha yüksek olan modeller üretmeyi amaçlayan topluluk öğrenmesi algoritmalarına artan bir ilgi vardır, ancak duygu analizinde kullanımı hala sınırlıdır [1]. Bu çalışmada, duygu analizini daha yüksek başarımla gerçekleştirmek için topluluk öğrenme algoritmalarından RF, XGBoost ve CatBoost kullanılmıştır.

III. MATERYAL VE METOT

A. Veri Seti

Büyük ölçekli şirketler, milyonlarca kullanıcısı olan e-ticaret siteleri müşterilerinden/kullanıcılarından ürün ve hizmetleri ile ilgili deneyimlerine ilişkin günlük on binleri aşan geri bildirim (yorum, puan vb.) almaktadır. Bu web sitelerinden biri de Amazon'dur. Bu çalışmada, Kaggle'daki Amazon'un yemek hizmetine yapılan yorumların yer aldığı bir veri seti [18] kullanılmıştır. Veri seti, Ekim 1999 ve Ekim 2012 tarihlerine ait 256,059 kullanıcı tarafından 74,258 ürün hakkında yapılan toplamda 568,454 yorum içermektedir. Ayrıca 260 kullanıcıya ilişkin 50'den fazla yorum yer almaktadır. Veri setinin kısa bir örneği Şekil 1'de verilmiştir.

algoritmaları, RF'nin temelini oluşturan bir topluluk öğrenmesi yöntemidir. Orijinal eğitim veri setinden yinelemeli olarak tekrar yerine koyacak şekilde rastgele alt kümeler oluşturur (önyükleme). Her bir alt kümedeki örnek sayısı, veri setindeki örnek sayısına eşittir. Bazı örnekler alt kümelere yer almaz, bazıları ise iki veya daha fazla yer alır ve böylece orijinal veri setindeki örnek sayısına ulaşılmış olur. Daha sonra alt kümeler ile bireysel/temel öğrenme algoritması eğitilir. Oluşturulan her model birbirinden bağımsızdır, paralel olarak çalışır ve daha sonra modellerin çıktıları aritmetik ortalama veya çoğunluk oylama ile birleştirilir. Torbalamada aynı öğrenme algoritması kullanılır, bu yüzden homojen topluluk olarak kabul edilir. Yükseltme algoritmalarında, torbalama yönteminde olduğu gibi farklı dağıtılmış alt kümelere göre eğitim gerçekleşir, ancak süreç, sıralı ve bağımlıdır [1]. Orijinal veri setinden oluşturulan ve eşit sınıf dağılımına (ağırlığa) sahip alt küme ile birinci bireysel öğrenme algoritması eğitilir, model oluşturulur. Yanlış sınıflandırılan sınıflara daha fazla ağırlık verilecek şekilde veri dağılımı ayarlanır. İkinci model bu dağılıma göre eğitilir ve bir önceki modelin zayıflıkları ele alınarak tahmin hataları giderilmeye çalışılır. Süreç belirli sayıda tekrarlanarak tek bir güçlü öğrenme modeline ulaşmak amaçlanır. Bu çalışmada, RF (torbalama), XGBoost ve CatBoost (yükseltme) topluluk öğrenmesi algoritmaları kullanılmıştır.

1) Rastgele Orman (Random Forest, RF)

RF algoritması, sınıflandırma ve regresyon amaçlı kullanılabilir [8, 24]. Veri setinden seçtiği rastgele örneklerle dayalı olarak çok sayıda DT oluşturur, kök düğümü bulma ve düğümleri bölme işlemlerini rastgele gerçekleştirir. Model doğruluğunu artırmak için her bir DT tarafından döndürülen tahmin sonuçlarına göre ağırlıklandırma yapar. Sınıflandırma probleminde ağırlıklandırma yaklaşımı, her bir tahmin sonucu için oylama (çoğunluk/ağırlıklı) yapılarak, regresyon probleminde ise sonuçların ortalaması (aritmetik/ağırlıklı) alınarak gerçekleşir. Elde edilen sonuç, nihai tahmin sonucu olarak sunulur ve böylece en yüksek doğrulukla tahmin amaçlanır. RF içinde oluşturulacak ağaç sayısı ($n_{estimators}$), ağaç oluşturulurken dikkate alınacak maksimum özellik sayısı ($max_features$), ağacın maksimum derinliği (max_depth) ve bir düğümü bölmek için gereken minimum örnek sayısı gibi ($min_samples_split$) gibi hiperparametreleri için en uygun değerler seçilerek başarılı sonuçlara ulaşılmaya çalışılır.

2) XGBoost

Gradyan Yükseltme ve DT'ye dayalı bir topluluk öğrenmesi yöntemidir. Kısa zamanda çok fazla veriyi analiz etme, aşırı öğrenmeyi ve tahmin yanlılığını azaltma, yüksek doğrulukla tahmin, daha hızlı sınıflandırma gibi avantajlar sunabilmektedir [25]. Paralel çalışır ve ağaç oluştururken max_depth değerini kullanır. RF'deki ağaç oluşturma parametrelerine ek olarak aşırı öğrenmeyi önlemek için 0 ile 1 aralığında değer alan öğrenme oranı ($learning_rate$) ve eğitim örneklerinin alt örneklem oranı ($subsample$) gibi parametreleri de ayarlanabilmektedir. Dengesiz sınıflandırma problemleri için $scale_pos_weight$ (genellikle, negatif örnek sayısının pozitif örnek sayısına oranı) parametre ayarı yapılabilir [26].

3) CatBoost

Daha iyi tahmin çıktıları üretmek için önceki hatalarından ders alan gradyan yükseltme tabanlı bir sıralı yükseltme topluluk öğrenmesi algoritmasıdır. Regresyon ve sınıflandırma problemlerine yüksek doğrulukla çözüm sunmakla birlikte çok fazla hiperparametre ayarına ihtiyaç duymamaktadır. CatBoost algoritması ayrıca kategorik değişken desteği sunmaktadır. Başka bir ifade ile kategorik değişkenler üzerinde ek bir ön işlem gerektirmeden çalışabilme özelliğine sahiptir. Veri setindeki kategorik değişkenleri, çeşitli istatistiksel bilgileri kullanarak sayısala dönüştürür ve başarılı bir şekilde işler [25, 27].

D. Başarım Kriterleri

Topluluk öğrenmesi algoritmalarının başarımını değerlendirmek için Tablo 1'de detayları verilen doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1-skor kriterleri [28] kullanılmıştır. Her bir kriter, Doğru Pozitif (True Positive, TP), Doğru Negatif (True Negative, TN), Yanlış Pozitif (False Positive, FP) ve Yanlış Negatif (False Negative, FN) terimleri kullanılarak hesaplanır. Bu terimler, veri setindeki her bir Pozitif/Negatif etiketli örneğin doğru veya yanlış sınıflandırılmasını/tahmin edilmesini ifade eder.

Tablo 1. Başarım kriterleri.

Kriter	Açıklama	Formül
Doğruluk	Doğru tahminlerin tüm örneklere oranı	$\frac{TP + TN}{TP + FP + TN + FN}$
Kesinlik	Doğru pozitif tahminlerin tüm pozitif tahminlere oranı	$\frac{TP}{TP + FP}$
Duyarlılık	Doğru pozitif tahminlerin toplam pozitif örneklere oranı	$\frac{TP}{TP + FN}$
F1-skor	Kesinlik ve duyarlılık değerlerinin harmonik ortalaması	$2 \times \frac{Kesinlik \times Duyarlılık}{Kesinlik + Duyarlılık}$

E. Kütüphaneler

Yemek yorumları üzerinde duygu analizi için Jupyter Lab, Chrome, Splash, Anaconda Environment ve Windows Command Line Interface platformlarından yararlanılmıştır. Uygulama Python 3.8 ve Markdown Language programlama dilleri ile gerçekleştirilmiş ve Tablo 2’de sunulan kütüphaneler kullanılmıştır.

Tablo 2. Kullanılan kütüphaneler.

Kullanım amacı	Kütüphane
Veri Ön İşleme	numpy pandas
Metin Ön İşleme	re textblob nltk nltk.corpus/stopwords nltk.stem.porter nltk.chunk/ne_chunk, word_tokenize nltk/pos_tag wordcloud/WordCloud
Öznetelik Mühendisliği	nltk.sentiment.vader/SentimentIntensityAnalyzer sklearn.feature_extraction.text/TfidfVectorizer, CountVectorizer
Topluluk Öğrenmesi	sklearn.preprocessing sklearn.ensemble sklearn.model_selection sklearn.model_selection/train_test_split sklearn.model_selection/GridSearchCV, cross_val_score xgboost/XGBClassifier catboost/CatBoostClassifier sklearn.ensemble/RandomForestClassifier sklearn.ensemble/BaggingClassifier sklearn.metrics/accuracy_score
Web Kazıma	bs4/BeautifulSoup requests
Görselleştirme	seaborn matplotlib.pyplot

IV. UYGULAMA

Çalışmada NLP’nin bir parçası olarak çeşitli ön işleme yöntemleri benimsenmiştir. Topluluk öğrenmesi algoritmaları ile daha iyi sonuç elde edebilmek için tokenizasyon (tokenization), kök bulma ve lematizasyon metin ön işleme yapılmış ve veri setindeki etkisiz kelimeler (stopwords), HTML etiketleri (tags) gibi gürültülü veriler kaldırılmıştır. Veri setinin sadeleştirilmesinden sonra sayısal olarak temsil edilebilmesi için TF-IDF, CountVectorizer ve n-gram yöntemleri kullanılmıştır. Vektörleştirme işlemlerinin detayları açıklanmış ve uygulama adımları tek tek gösterilmiştir. Her bir vektörleştirme elemanı (count, n-gram, word, char) ayrı ayrı değerlendirilmiş ve topluluk öğrenmesi algoritmaları tarafından koşulmuştur.

A. Veri Ön İşleme

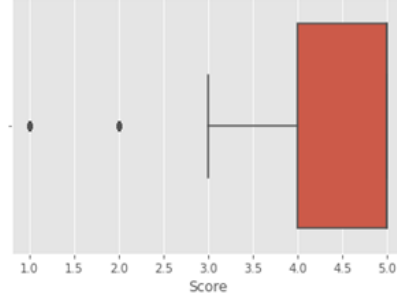
Veri ön işleme, veri setindeki aykırı ve eksik gözlemlerin tespit edilmesi, izlenmesi, görselleştirilmesi ve bir hareket konusunda yargıya varılması işlemidir. Birçok makine öğrenmesi algoritması eksik veriyi desteklememektedir. Bu nedenle, eğitim öncesi bu eksik değerlere sahip verilerin işlenmesi gerekmektedir. Topluluk öğrenme modellerinin geliştirilmesi için kullanılan veri seti, 568.454 satır ve 10 sütundan oluşmaktadır. Veri tipleri incelenmiş, eksik gözlem analizi yapılmış ve Şekil 3’te gösterildiği “Profile Name” ve “Summary” sütunlarında sırasıyla 16 ve 27 eksik gözlem olduğu tespit edilmiştir. Ancak çalışmada bu eksik veriler, uygulanacak yöntemleri etkilememektedir.

```
df.isnull().any()
Id                False
ProductId        False
UserId           False
ProfileName      True
HelpfulnessNumerator  False
HelpfulnessDenominator  False
Score            False
Time            False
Summary         True
Text            False
dtype: bool

df.isnull().sum()
Id                0
ProductId        0
UserId           0
ProfileName      16
HelpfulnessNumerator  0
HelpfulnessDenominator  0
Score            0
Time            0
Summary         27
Text            0
dtype: int64
totally 43 NaN values
```

Şekil 4. Eksik gözlem analizi sonuçları.

Eksik gözlem analizinden sonra aykırı (uç) ve çoklu gözlem analizi yapılmıştır. Böylece yanıltıcı yorumlara neden olabilecek verilerin temizlenmesi amaçlanmıştır. Aykırı gözlemler, model normaline uymayan ve modeli bozan; çoklu gözlemler ise tekrar eden, dolayısıyla yararsız olan, verilerdir (aynı değerlere sahip satırlardır). Şekil 5'te görüldüğü üzere puanların çoğunluğu 4-5'tir ve 1-2 puanları ise azınlıktadır. Puan ortalaması 4,2'dir ve puanlamada aykırılık söz konusu değildir.



Şekil 5. Aykırı ve çoklu gözlemler.

Web kazıma ile oluşturulan veri seti ise 5.248 satır ve 2 sütundan oluşmaktadır. Eksik ve çoklu gözlem analizi sonucu sadece puan içeren (boş yorum) 22 adet ve tekrarlı yorum bulunan 506 adet satır silinmiştir. Ön işleme sonucu veri setinde toplamda 4,720 adet yorum ve puan bilgisi yer almaktadır. Puan ortalaması 3,95 ve standart sapması 1,52'dir.

B. Metin Önışleme

Verilerden anlam çıkarmak amacıyla verilerin makine öğrenmesi tarafından işlenebilir hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, yorumlar küçük harflere çevrilmiş ve yorumlarda yer alan HTML etiketleri, noktalama işaretleri ve sayısal veriler silinmiştir. Anlamda değişiklik yapmayan başka bir ifadeyle duygu skoruna katkısı olmayan kelimeler (stopwords: i, you, the, ...) yorumdan çıkartılmıştır. Ayrıca diğer yorumlarda ortak olmayan ve dilde az geçen (nadir) kelimeler de temizlenmiştir. Son olarak lematizasyon (kelimenin çekimli biçimlerini yalın haline dönüştürme) işlemi [29] yapılmış ve yorumların son haline ilişkin bir kesit Şekil 6'da verilmiştir.

```
lemmatized = reviews["Text"].apply(lambda x: " ".join([Word(i).lemmatize() for i in x.split()]))
lemmatized.head()
0    bought several vitality canned dog food produc...
1    product arrived labeled jumbo salted peanutsth...
2    confection around century light pillowy citrus...
3    looking secret ingredient robittussin believe f...
4    great taffy great price wide assortment yummy ...
Name: Text, dtype: object
```

Şekil 6. Lematizasyon.

C. Öznitelik Mühendisliği

Bir öğrenme modelinin performansı yalnızca modelin yapısına ve hiperparametrelerine değil, aynı zamanda farklı türdeki nitelikleri nasıl işlediğine ve modele nasıl beslendiğine de bağlıdır. Çoğu makine öğrenmesi algoritması, yalnızca sayısal değişkenleri kabul etmektedir, bu nedenle kategorik değişkenlerin ön işlenmesi gerekli bir adım haline gelir. Modelin değerli bilgileri anlayabilmesi ve anlam çıkarabilmesi için bu kategorik değişkenler sayısallaştırılarak temsil edilmelidir. Öznitelik mühendisliği ile model için gerekli olan en önemli öznitelikler seçilmektedir. Bu aşamada, kelimelerin kökleri ve cümlenin öğeleri analiz edilmiştir. Yorum verileri sayısallaştırılmış ve n-gram (n-kelime sayısı), kelime (word) ve karakter (char) seviyesinde vektörleştirme yapılmıştır. Böylece topluluk öğrenmesi için giriş verileri oluşturulmuştur.

1) VADER Duygu Skorlama

VADER, metinde ifade edilen duyguları tahmin etmek için özel olarak geliştirilmiş, sözlük ve kural tabanlı bir duyarlılık analizi aracıdır [8]. Metnin ne kadar olumlu veya olumsuz duyguya sahip olduğunu (duygu yoğunluğunu) ölçmek için kullanılır. Veri setindeki örneklere ilişkin skorların VADER kullanılarak elde edilme işlemi Şekil 7'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi veri setindeki ilk yorum cümlesi; %48,3 olumlu (pos), %51,7 tarafsız (neu) ve %0 olumsuz (neg) olarak derecelendirilmiştir ve birleşik (compound) puanı 0,914'tür. Duygu sınıflarına göre skor dağılımları ise Şekil 8'de sunulmuştur. VADER ile üretilen 5 duygu ölçümünden, olumlu örneklerin çoğunlukla 5 ve olumsuz örneklerin de yoğun olarak 1'de toplandığı görülmüştür.

```
vader = reviews["Text"].apply(lambda x: sia.polarity_scores(x))

vader.head()

0   {'neg': 0.0, 'neu': 0.517, 'pos': 0.483, 'comp...
1   {'neg': 0.129, 'neu': 0.762, 'pos': 0.11, 'com...
2   {'neg': 0.13, 'neu': 0.584, 'pos': 0.286, 'com...
3   {'neg': 0.0, 'neu': 0.868, 'pos': 0.132, 'comp...
4   {'neg': 0.0, 'neu': 0.369, 'pos': 0.631, 'comp...
Name: Text, dtype: object

vaderDf = pd.DataFrame()
vaderDf["neg"] = vader.apply(lambda x: x.get("neg"))
vaderDf["neu"] = vader.apply(lambda x: x.get("neu"))
vaderDf["pos"] = vader.apply(lambda x: x.get("pos"))
vaderDf["compound"] = vader.apply(lambda x: x.get("compound"))

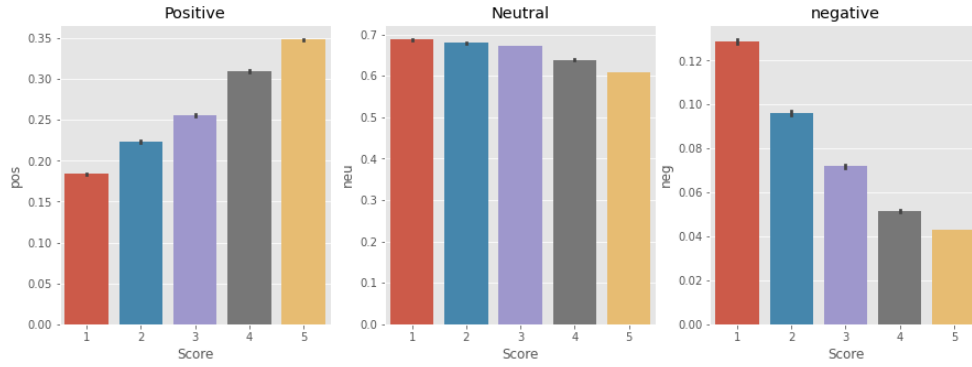
vaderDf.head()

   neg  neu  pos  compound
0  0.000  0.517  0.483   0.9413
1  0.129  0.762  0.110  -0.1027
2  0.130  0.584  0.286   0.8624
3  0.000  0.868  0.132   0.4404
4  0.000  0.369  0.631   0.9468

vaderDf.reset_index()

***
```

Şekil 7. VADER skorlamasının tüm veri setine uygulanması.



Şekil 8. VADER görselleştirme.

2) Kodlama (Encoding)

VADER skorlama ile elde edilen 5 dereceli duygu skorları, SScoring yardımı ile 0 (olumsuz), 1 (tarafsız) ve 2 (olumlu) olacak şekilde normalize edilmiştir. Şekil 9'da sunulduğu gibi birleşik puanı -0,5'den küçük olanlar olumsuz, -0,5 büyük eşit ve 0,5 küçük eşit olanlar tarafsız, 0,5'den büyük olanlar olumlu olarak etiketlenmiştir.

```
vaders["SScoring"] = vaders["compound"].apply(lambda x: 0 if x < -0.5 else 1 if (x >= -0.5 and x <= 0.5) else 2)
```

Şekil 9. Kodlama.

3) Vektörleştirme

Yorum verileri, CountVectorizer ve TfidfVectorizer fonksiyonları kullanılarak vektörlere dönüştürülmüştür. TF-IDF dönüşümü ile elde edilmiş veri setinde n-gram ile öznitelik seçimi yapılmıştır. N-gram modeli, kelime gruplarını öznitelik olarak kullanarak BoW modeline kıyasla bilgi kaybını azaltmaktadır [25]. Çalışmada, ikili ve üçlü kelime grupları içeren n-gram (Şekil 10) ile karakter ve kelime düzeyinde öznitelikler kullanılmıştır. Özellikler, kelime düzeyinde kelimeler ile karakter düzeyinde ise kelimeleri oluşturan karakterler ve karakter grupları ile temsil edilmektedir.

```

tf_idf_ngram_vectorizer = TfidfVectorizer(ngram_range = (2,3))
tf_idf_ngram_vectorizer.fit(x_train)

TfidfVectorizer
TfidfVectorizer(ngram_range=(2, 3))

tf_idf_ngram_vectorizer.get_feature_names()[10:15]

['_ instead water_',
 '_ this',
 '_ this bit',
 '_ variety',
 '_ variety calculated']

x_train_tf_idf_ngram = tf_idf_ngram_vectorizer.transform(x_train)
x_test_tf_idf_ngram = tf_idf_ngram_vectorizer.transform(x_test)

```

Şekil 10. İkili ve üçlü kelime düzeyinde öznitelikler.

V. SONUÇLAR

Veri seti, %75'i eğitim ve %25'i test amaçlı kullanılmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Duygu analizi için üç farklı topluluk öğrenmesi algoritması (RF, XGBoost ve Catboost) kullanılmış ve olumlu, olumsuz ve tarafsız duygu sınıflandırması yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda algoritmalar için belirlenen en uygun hiperparametre değerleri Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Parametre optimizasyonu.

Algoritma	Hiperparametreler
RF	max_depth = 8 min_samples_split = 5 max_features = 8 n_estimators = 1000
XGBoost	min_samples_split = 2 subsample = 0,6 max_depth = 6 learning_rate = 0,001 n_estimators = 1000
CatBoost	max_depth = 5 learning_rate = 0,03

Her bir algoritma için 10 katlı çapraz-doğrulama (10 fold cross-validation) uygulanmıştır. Farklı seviyede kelime grupları kullanılarak analizler yapılmış ve analizler sonucunda Tablo 4'te verilen eğitim doğruluğu ile test verisine ilişkin elde edilen doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1-skor değerlerine ulaşılmıştır.

Tablo 4. Sınıflandırma sonuçları.

Algoritma	Vektörleştirme Yöntemi	Eğitim Doğruluğu (%)	Test Doğruluğu (%)	Kesinlik	Duyarlılık	F1-skor	
RF	Count vector	99,99	90,22	0,9343	0,9990	0,9656	
	TF-IDF vector	n-gram	99,99	88,91	0,9592	0,9999	0,9791
		kelime düzeyi	99,99	89,79	0,9362	0,9991	0,9666
		karakter düzeyi	99,99	89,04	0,9795	0,9999	0,9896
XGBoost	Count vector	90,18	89,41	0,8437	0,9761	0,9051	
	TF-IDF vector	n-gram	90,53	89,57	0,8545	0,9733	0,9100
		kelime düzeyi	90,54	89,52	0,8529	0,9778	0,9111
		karakter düzeyi	90,02	88,29	0,8915	0,9824	0,9347
CatBoost	Count vector	89,76	89,43	0,8302	0,9745	0,8966	
	TF-IDF vector	n-gram	89,81	89,54	0,8408	0,9742	0,9026
		kelime düzeyi	90,05	89,63	0,8369	0,9778	0,9019
		karakter düzeyi	86,98	86,46	0,8539	0,9729	0,9095

Tabloda görüleceği üzere doğruluk değerleri açısından en yüksek performans RF algoritması ile elde edilmiştir. En yüksek doğruluk değerlerine ise RF ve CountVectorizer yöntemi birlikteliğinde ulaşılmıştır. RF yöntemi ile eğitim setinde %99,99 ve test setinde %88,91 ve üzeri doğrulukla sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. XGBoost yöntemi ile %90 ve üzeri, CatBoost yöntemi ile yaklaşık %87 ve üzeri doğrulukla eğitimler gerçekleştirilmiştir. Yükseltme yöntemleri ile ulaşılan kesinlik değerleri, RF yöntemine nazaran daha düşüktür.

Farklı vektörleştirme işlemleri sonucu elde edilen duyarlılık değerlerinin öğrenme yöntemi bazında birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Karakter düzeyinde vektörleştirme yapıldığında elde edilen kesinlik ve F1-skor değerlerinin, diğer vektörleştirme yöntemleri kullanılarak elde edilenlere göre daha yüksek olduğu görülebilir. XGBoost ve CatBoost yöntemleri, RF yöntemine kıyasla daha düşük doğruluk oranlarında sınıflandırma gerçekleştirmiştir (Tablo 4). Buna gerekçe olarak veri setindeki duygu sınıflarının dengesiz dağılımı verilebilir. Yükseltme öğrenme modellerinin eğitiminde sınıf dengesizliği ile mücadele etmek için `scale_pos_weight` parametresi ayarlanabilir. Ayrıca sınıf bazında performans analizi yapılarak daha doğru sınıf tanımlama için daha gelişmiş tekniklere (SMOTE [30], MSMOTE gibi örnekleme yöntemlerine) başvurulabilir.

Literatürde aynı veri seti üzerine yapılmış çalışmalar ile incelendiğinde (Tablo 5), “olumlu” veya “olumsuz” olmak üzere ikili sınıflandırma yapıldığı görülmüştür. LR ve SVM algoritmaları kullanılarak yapılan sınıflandırmada [11], sırasıyla %91,42 ve %93,11 test doğrulukları elde edilmiştir. Multinomial NB algoritması ile yapılan sınıflandırma çalışmasında [12], en yüksek %88,65 doğruluk oranına ulaşılmıştır. SVM, RF, NB ve KNN algoritmalarının kullanıldığı çalışmada [4] ise yaklaşık %94 sınıflandırma ile en iyi sonuçları SVM vermiştir. Bu çalışmada, topluluk öğrenme yöntemlerinin duygu analizinde etkinliği araştırılmıştır. Tablo 5 incelendiğinde literatürdeki çalışmalardan farklı olarak “olumlu”, “tarafsız” veya “olumsuz” şeklinde sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, %99,99 eğitim ve %90,22 test doğruluğu ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. TF-IDF vektörleştirme yöntemini kullanan ve ikili sınıflandırma gerçekleştiren [11] ve [12] çalışmalardan daha yüksek başarımlar elde edilmiştir. Ayrıca RF ve TF-IDF birlikteliği ile yaklaşık %89 oranında test doğruluğuna da ulaşılmıştır.

Tablo 5. Literatür karşılaştırması.

Referans	Açıklama	Yöntem	En Yüksek Başarım (%)
[4]	Olumlu ve olumsuz duygu sınıflandırma	SVM ve TF-IDF	~94
		RF ve TF-IDF	~92
		KNN ve Average Word2Vec	~88
[11]	Olumlu ve olumsuz duygu sınıflandırma	LR ve Average Word2Vec	91,42
		LR ve TF-IDF	89,15
		LR ve BoW	90,03
		SVM ve Average Word2Vec	93,11
		SVM ve TF-IDF	89,45
[12]	Olumlu ve olumsuz duygu sınıflandırma	SVM ve BoW	90,89
		Multinomial NB ve TF-IDF	88,65
		Multinomial NB ve BoW (Count vector)	85,75
Bu çalışma	Olumlu, olumsuz ve tarafsız duygu sınıflandırma	RF ve Count vector	90,22
		XGBoost ve TF-IDF	89,57
		CatBoost ve TF-IDF	89,54

Topluluk öğrenme modelleri ayrıca web kazıma yöntemi ile elde edilen özel (custom) bir veri seti üzerinde test edilmiştir ve performans sonuçları Tablo 6’da sunulmuştur. Bütün modeller ile kesinlik, duyarlılık ve F1-skor açısından başarılı sonuçlar elde edilmiştir. En başarılı sınıflandırma ise XGBoost ve CountVectorizer birlikteliği sonucu %86,10 doğruluk oranı ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6. Web kazıma ile oluşturulan veri seti için modellerin performansı.

Algoritma	Vektörleştirme Yöntemi	Doğruluk (%)	Kesinlik	Duyarlılık	F1-skor	
RF	Count vector	83,81	0,9215	0,9950	0,9568	
	TF-IDF vector	n-gram	81,86	0,9105	0,9975	0,9520
		kelime düzeyi	83,30	0,9171	0,9975	0,9556
XGBoost	Count vector	karakter düzeyi	77,11	0,9199	1,0000	0,9583
		86,10	0,9196	0,9786	0,9482	
		TF-IDF vector	n-gram	83,81	0,9269	0,9878
CatBoost	Count vector	kelime düzeyi	84,40	0,9229	0,9850	0,9529
		karakter düzeyi	80,08	0,9136	0,9946	0,9524
		84,57	0,9081	0,9881	0,9464	
TF-IDF vector	n-gram	83,98	0,9233	0,9808	0,9512	
	kelime düzeyi	84,15	0,9229	0,9929	0,9566	
	karakter düzeyi	80,76	0,9144	0,9973	0,9541	

VI. DEĞERLENDİRME

Günümüzde bir şeyler satın almak için insanlar e-ticaret sitelerini daha çok tercih etmektedir. Ürün satın almadan önce çevrimiçi yorumları gözden geçirme yaygınlaşmakta ve ürünlere ilişkin yorumların önemi daha da artmaktadır. Bu çalışmada, Amazon yemek yorumlarının olumlu, olumsuz veya tarafsız olup olmadığını analiz

etmek için RF, XGBoost ve CatBoost topluluk öğrenmesi algoritmaları kullanılmıştır. En yüksek doğruluk değerlerini elde etmek için çeşitli ön işleme adımları ve öz nitelik mühendisliği yöntemleri uygulanmıştır. En başarılı tahmin sonuçları (%99,99 eğitim ve %90,22 test doğrulukları) RF ile Count Vectorizer yönteminde elde edilmiştir. RF yönteminin dengesiz veri seti için daha sağlam olduğu görülmüştür. XGBoost ve CatBoost ile en yüksek test doğruluk değerleri kelime ve n-gram düzeyinde sunulmuştur ve bu iki yükseltme algoritmaları için elde edilen doğruluk değerleri ise sırasıyla %90,54 (kelime) - %90,53 (n-gram) ve %90,05 (kelime) - %89,81 (n-gram)'dir. Çalışmanın özellikle müşteri hizmetleri yönetimi, müşteri memnuniyeti, kullanıcı eğilimleri, ürün geliştirme, pazar araştırması gibi alanlarda e-ticaret şirketlerine ve hizmet sağlayıcılara katkı sunması beklenmektedir. Ayrıca gerçek zamanlı hedef bir ürün bazında duygu analizi yapılırsa ürüne ilişkin iyileştirme ve reklam stratejisini daha doğru belirleme hususlarında şirket yöneticilerini de destekleyebilir. Bir sonraki çalışmada, geliştirilen topluluk öğrenmesi modelleri Amazon e-ticaret sitesinden web kazıma ile yemeklere ilişkin elde edilen gerçek zamanlı veriler üzerinde test edilecektir.

Gelecek çalışmalarda, noktalama işaretleri veya etkisiz kelimeler nitelik olarak bırakılabilir ve performans üzerinde etkisi analiz edilebilir. Ayrıca öz niteliklerin belirlenmesinde istatistiksel yöntemler (bilgi kazancı, χ^2 gibi) tercih edilebilir, farklı skorlama (örneğin; Roberta, Bert) ve vektörleştirme yöntemleri (örneğin; Word2Vec, BoW) kullanılarak sınıflandırma gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kazmaier, J. & Van Vuuren, J. H. (2022). The Power of Ensemble Learning in Sentiment Analysis. *Expert Systems with Applications*, 187, 115819.
- [2] Çelik, E., Dal, D., & Aydın, T. (2021). Duygu Analizi İçin Veri Madenciliği Sınıflandırma Algoritmalarının Karşılaştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 27, 880-889.
- [3] Hemalatha S., & Ramathmika, R. (2019). Sentiment Analysis of Yelp Reviews by Machine Learning. *Proceedings of the International Conference on Intelligent Computing and Control Systems (ICICCS 2019)*, IEEE, Madurai, Hindistan, 700-704.
- [4] Yarkareddy, S., Sasikala, T., & Santhanalakshmi, S. (2022). Sentiment Analysis of Amazon Fine Food Reviews. *2022 IEEE 4th International Conference on Smart Systems and Inventive Technology (ICSSIT)*, 20-22 Ocak 2022, Tirunelveli, Hindistan, 1242-1247.
- [5] Tokcaer, S. (2021). Türkçe Metinlerde Duygu Analizi. *Yaşar Üniversitesi E-Dergisi*, 16 (63), 1514-1534.
- [6] Pang, B., Lee, L., & Vaithyanathan, S. (2002). Thumbs Up? Sentiment Classification using Machine Learning Techniques. *Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (EMNLP 2002)*, 6-7 Temmuz 2002, Philadelphia, ABD, 79-86.
- [7] Demirci, G. M., Keskin, Ş. R., & Doğan, G. (2019). Sentiment Analysis in Turkish with Deep Learning. *2019 IEEE International Conference on Big Data (Big Data)*, 09-12 Aralık 2019, Los Angeles, ABD, 2215-2221.
- [8] B. Engülü. 2018. *Twitter Sentiment Analysis*, Bahçeşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 62s, İstanbul.
- [9] Toçoğlu, M. A., Çelikten, A, Aygün, İ., & Alpkoçak, A. 2019. Türkçe Metinlerde Duygu Analizi için Farklı Makine Öğrenmesi Yöntemlerinin Karşılaştırılması. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 21 (63), 719-25.
- [10] Seyfioglu, M., & Demirezen. M. (2017). A Hierarchical Approach for Sentiment Analysis and Categorization of Turkish Written Customer Relationship Management Data. *2017 IEEE Federated Conference on Computer Science and Information Systems*, 03-06 Eylül 2017, Prag, Çek Cumhuriyeti, 361-365.
- [11] Das, M., Roy, S., & Saha, R. (2020). Sentiment Analysis on Amazon Fine Food Reviews by using Linear Machine Learning Models. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 8 (IX), 675-678.
- [12] Kumar, P. (2018). *Kaggle - Amazon Fine Food Reviews Analysis - Naive Bayes*, <https://www.kaggle.com/code/premvardhan/amazon-fine-food-reviews-analysis-naive-bayes> (14.01.2023).
- [13] Lasne, K. S., Nandrekar, S. S., Khan, A. A., & Ghorpade, T. (2021). Food Reviews Classification using Multi-Label Convolutional Neural Network Text Classifier. *ITM Web of Conferences (ICACC-2021)*, 14-15 Temmuz 2021, Navi Mumbai, Hindistan, 40, 01009 (1-5).
- [14] Uzavcı, M. (2022). *Türkçe Sosyal Medya İçeriklerinin Analizi İçin Sanal Asistan Tasarımı*, Sakarya Üniversitesi, İşletme Entitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, Sakarya.
- [15] Onan, A. (2018). An Ensemble Scheme Based on Language Function Analysis and Feature Engineering for Text Genre Classification. *Journal of Information Science*, 44(1), 28-47.
- [16] Kuş, İ., Bozkurt Keser, S., & Yolaçan, E. N. (2021). Saldırı Tespit Sistemlerinde Topluluk Öğrenme Yöntemlerinin Kıyaslanması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (31), 725-734.
- [17] Akcan, F., & Sertbaş, A. (2021). Topluluk Öğrenmesi Yöntemleri ile Göğüs Kanseri Teşhisi. *Turkish Studies*, 16(2), 511-527.
- [18] Kaggle. (2017). *Amazon Fine Food Reviews*, <https://www.kaggle.com/datasets/snap/amazon-fine-food-reviews> (12.11.2022).

- [19] Castellano, R. (2016). *Exploratory Data visualization of Amazon fine food reviews*, <https://nycdatasience.com/blog/student-works/exploratory-data-visualization-of-amazon-fine-food-reviews/> (20.07.2023)
- [20] Ahmetoğlu, H., & Daş, R. (2020). Türkçe Otel Yorumlarıyla Eğitilen Kelime Vektörü Modellerinin Duygu Analizi ile İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24 (2), 455-463.
- [21] Bozkurt, A. H. (2023). *Kaggle – Amazon Snacks & Sweets Reviews*, <https://www.kaggle.com/datasets/ademhilmibozkurt/newdata?select=5reviews.csv> (20.07.2023)
- [22] Bozkurt, A. H. & Yalçın, N. (2023). Web Kazıma ve Makine Öğrenme Yöntemleri ile Duygu Analizi, *III. Uluslararası Yapay Zeka ve Veri Bilimi Kongresi (ICADA 2023)*, 28 Temmuz 2023, İzmir, Türkiye, 13.
- [23] Rokach, L. (2010). Pattern Classification Using Ensemble Methods. *World Scientific*, 75, 244s.
- [24] Ünalı, S., & Yalçın, N. (2022). Hava Kirliliğinin Makine Öğrenmesi Tabanlı Tahmini: Başakşehir Örneği. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, 4 (1), 35-44.
- [25] Yıldırım, E. (2022). *Hızlandırılmış Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Türkçe Sahte Haber Tespiti*, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69 s, Karabük.
- [26] dmlc XGBoost. (2022). *XGBoost Parameters*, <https://xgboost.readthedocs.io/en/stable/parameter.html> (20.07.2023)
- [27] Wattanakitrunroj, N., Pinpo, N., & Tongman, S. (2021). Sentiment Polarity Classification using Minimal Feature Vectors and Machine Learning Algorithms, *12th International Conference on Advances in Information Technology (IAIT2021)*, 29 Haziran - 1 Temmuz 2021, Bangkok, Thailand, 18, 1-8.
- [28] Yalçın, N., & Ünalı, S. (2022). Symptom Based COVID-19 Prediction Using Machine Learning and Deep Learning Algorithms. *Journal of Emerging Computer Technologies*, 2(1), 22-29.
- [29] Tahiroğlu, B. T. (2021). Lematizasyon ve Türkçe için bir Lematizasyon Uygulaması: elemanTR. *RumeliDE Dil ve Edebiyat Araştırmaları Dergisi*, (24), 475-486.
- [30] Al-Azani, S., & El-Alfy, E. S. M. (2017). Using Word Embedding and Ensemble Learning for Highly Imbalanced Data Sentiment Analysis in Short Arabic Text. *Procedia Computer Science*, 109, 359-366.



Araştırma Makalesi - Research Article

Down Sendromlu Çocukların Eğitimi İçin İnsansı Robot Destekli Türkçe Diyalog Uygulaması

Humanoid Robot-Assisted Turkish Dialogue Application for the Education of Children with Down Syndrome

Kadir Tohma^{1*}, Yakup Kutlu²

Geliş / Received: 20/05/2023

Reviz / Revised: 28/07/2023

Kabul / Accepted: 03/08/2023

ÖZ

Eğitim teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte, eğitim alanında robot kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Dünya çapında, öğrencilerin bilişsel ve sosyal becerilerini geliştiren robotik etkinlikler ve eğitim programları düzenlenmektedir. Ancak, özel eğitime ihtiyaç duyan öğrencilere yönelik robot destekli eğitim çalışmaları ve uygulamaları ne yazık ki kısıtlıdır. Bu araştırma, down sendromlu çocuklara yönelik insansı robot destekli bir öğrenme ortamı sunmayı amaçlamaktadır. Bu çalışmada, Türkçe doğal dil işleme teknikleri kullanılarak down sendromlu çocuklar için özgün bir veriseti oluşturulmuştur. Bu veriseti, çocukların bilişsel ve sosyal becerilerini geliştirmeye yardımcı olacak özel senaryolar ve bir soru-cevap veri seti içermektedir. Çalışmada İskenderun Teknik Üniversitesi envanterinde bulunan NAO insansı robot, çocuklarla etkileşim sağlamak ve bu özel verisetini kullanmak üzere hazırlanmıştır. Bu özgün yöntem ve veriseti, down sendromlu çocuklarla karşılıklı sohbet ortamı oluşturmayı ve onların odaklanma, dikkat, konsantrasyon ve iletişim becerilerini geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu, literatürde Türkçe insansı robot destekli eğitim uygulamalarının bir örneği olarak önemli bir adımdır. Araştırmamızın sonraki aşamaları, down sendromlu çocuklarla bu özgün yöntem ve verisetinin kullanılması ve etkilerinin incelenmesi olacaktır. Özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların iletişim becerilerinin geliştirilmesi açısından önemli bir eğitim materyali olması beklenen bu çalışma, Türkçe olması nedeniyle ulusal düzeyde önem taşımaktadır ve ülkemizdeki özel eğitime önemli katkılar sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler- Eğitim teknolojileri, Türkçe doğal dil işleme, Türkçe sohbet robotu, Nao robot, Down Sendromu

ABSTRACT

With the advancements in educational technologies, the use of robots in education is becoming increasingly widespread. Around the world, robotic activities and educational programs are being organized to enhance students' cognitive and social skills. However, unfortunately, robot-assisted educational studies and applications for students requiring special education are limited. This research aims to present a humanoid robot-assisted learning environment for children with Down syndrome. In this study, an original dataset for children with Down syndrome has been generated using Turkish natural language processing techniques. This dataset includes special scenarios and a question-answer dataset to assist in improving the cognitive and social skills of the children. The

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: kadir.tohma@iste.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2631-7810>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun, Hatay, Türkiye

²İletişim: yakup.kutlu@iste.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9853-2878>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun, Hatay, Türkiye

NAO humanoid robot, part of the inventory of Iskenderun Technical University, is prepared to interact with children and use this special dataset. This unique method and dataset aim to create a reciprocal chat environment with children with Down syndrome and improve their focus, attention, concentration, and communication skills. This is an important step as an example of Turkish humanoid robot-assisted education applications in the literature. The next stages of our research will involve using this unique method and dataset with more children with Down syndrome and examining its impacts. This study, which is expected to be an important educational material in terms of improving the communication skills of children who need special education, carries national importance due to being in Turkish and will make significant contributions to special education in our country.

Keywords- *Educational technology, Turkish Natural Language processing, Turkish Chatbot, Nao Robot, Down Syndrome*

I. GİRİŞ

Öğrenme, bireyler arasında farklı yöntemlerle gerçekleşir ve geçmiş deneyimler, duygular, bilgi birikimi, çevresel faktörler, aile ve kültür gibi unsurlar öğrenmeyi doğrudan etkileyebilir. Normal gelişim gösteren çocuklar, eğitim olanaklarından ve çevrelerindeki kişilerden öğrenirken, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için planlı ve özel düzenlemelere sahip eğitimler gereklidir [1]. Hızla gelişen teknoloji sayesinde, bireylerin çok çeşitli öğrenme yollarına erişimi bulunmaktadır. Eğitim teknolojileri, öğrenmeyi kolaylaştırmayı ve sistemleştirmeyi amaçlar; fakat bu teknolojiler genellikle normal bireylere yönelik hazırlanır ve özel eğitime ihtiyaç duyanlar için sınırlıdır [2]. Özel eğitime ihtiyaç duyan öğrencilere yönelik uygulamalar, genellikle yazı, görsel kartlar ve şekil içerikli materyaller gibi geleneksel yöntemleri kullanır; günümüz teknolojileri ise bu eğitimde henüz yaygınlaşmamıştır [3]. Bu durumda geliştirilen ürünler, "yardımcı teknolojiler" olarak adlandırılır. Down sendromu, erken çocukluk döneminde ortaya çıkan ve bireylerin iletişim becerilerini ve davranışlarını etkileyen bir durumdur. Down sendromlu bireylerde konuşma ve göz teması sorunları yaşanabilir ve öfke nöbetleri görülebilir. Tedavi ve eğitim programları, down sendromlu bireylerin olumsuz davranışlarını azaltmaya, sosyal iletişim becerilerini geliştirmeye ve bağımsız yaşama becerileri kazanmaya yardımcı olabilir. Bu bağlamda, down sendromlu çocuklar ve aileleri için sosyal yardımcı robotlar ve eğitim avantajları üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır [4,5].

Eğitim teknolojileri ve yardımcı teknolojilerin özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için yaygınlaştırılması, fırsat eşitliğinin sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, eğitimciler ve araştırmacılar, özel eğitim alanındaki teknolojik gelişmeleri desteklemeli ve bu yöndeki araştırmalara öncelik vermelidir. Down sendromlu çocuklar için geliştirilen sosyal yardımcı robotlar, bu alandaki somut örneklerden biridir ve bu teknolojilerin kullanımıyla, çocukların sosyal iletişim becerileri, özgüveni ve bağımsız yaşama becerileri üzerinde önemli gelişmeler kaydedilebilir.

Bu çalışma kapsamında, down sendromlu çocuklar için insansı robot (NaO robot) destekli yeni bir Türkçe diyalog uygulaması geliştirilmiştir. Bu uygulama, özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların iletişim becerilerini geliştirmeye odaklanmaktadır. Çalışmada, özgün ve çocuklara özel bir Türkçe diyalog veri seti hazırlanmış ve doğal dil işleme teknikleri ile kural tabanlı bir Türkçe soru-cevaplama sistemi geliştirilmiştir. Bu çalışma, down sendromlu çocuklarla etkileşim kurmayı ve onların odaklanma, dikkat, konsantrasyon ve iletişim becerilerini geliştirmeyi hedeflemektedir. Çalışmanın yöntem bölümünde, doğal dil işleme teknikleri, kurallar ve kurallara bağlı oluşturulmuş konseptler detaylı olarak ele alınmaktadır. Bu özgün yöntem ve veriseti, literatürde Türkçe insansı robot destekli eğitim uygulamalarının bir örneği olarak önemli bir adımdır. Araştırmamızın sonraki aşamaları, down sendromlu çocuklarla bu özgün yöntem ve verisetinin kullanılması ve etkilerinin incelenmesi olacaktır. Bu çalışmanın, Türkiye'deki özel eğitime yönelik eğitim teknolojileri alanındaki önemli bir eksikliği gidermeye önemli katkılar sunacağı düşünülmektedir.

II. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Down sendromlu ve özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar, eğitim süreçlerinde konsantrasyon eksikliği, aşırı endişe ve sürekli olumsuz düşüncelere kapılma gibi sorunlarla karşılaşabilirler. Bu bağlamda, son zamanlarda birçok uluslararası çalışma yapılmıştır. Özellikle konsantrasyon kaybını önlemek ve endişeyi gidermek önemli bir hedef olarak görülmektedir. İnsansı robotlarla gerçekleştirilen çalışmalar, bu tür sorunlara çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Eğitici robotlarla ilgili uluslararası çalışmalar incelendiğinde, genellikle belirli bir senaryo üzerinde odaklanan basit düzeyde diyalog sistemleri bulunmaktadır. Örneğin, "Bandit" adlı robot, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için hem oyun arkadaşı hem de terapist olarak tasarlanmış ve insansı formda geliştirilmiştir [6]. Bu robot, karmaşık yüz animasyonları ve hareketler sergilemesine rağmen, özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların tüm tepkilerine doğru ve uygun cevaplar verebilecek şekilde karmaşık kararlar alabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Eğitim teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte, eğitim alanında robot kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Dünya çapında, öğrencilerin bilişsel ve sosyal becerilerini geliştiren robotik etkinlikler ve eğitim programları düzenlenmektedir [7,8]. Bununla birlikte, özel eğitime ihtiyaç duyan öğrencilere yönelik robot destekli eğitim çalışmaları ve uygulamaları ne yazık ki kısıtlıdır [9]. Bu araştırma, down sendromlu çocuklara yönelik insansı robot destekli bir öğrenme ortamı sunmayı amaçlamaktadır.

Chalmers ve arkadaşları çalışmalarında insan biçimli robotların müfredatta kullanılması için yapılandırıcı bir sorgulama yaklaşımını savunmaktadır [8]. Keane ve arkadaşları çalışmalarında insan biçimli robotların öğrenci öğrenimi üzerindeki olumlu etkisini, robotların müfredatla bütünleşmesini ve öğrenci öğrenimini artıran ve genişleten pedagojik yaklaşımları belirtmişlerdir [10].

Özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar bazen başkalarıyla ilişki kurmakta, başkalarının duygularını algılamakta, çevrelerindeki insanlarla empati kurmakta ve kolektif eylemlerde bulunarak arkadaş edinmekte zorlanırlar [11]. Otistik çocukların parmaklarıyla işaret ederek ilgi alanlarını belirtme ve paylaşmama, göz teması kurmama gibi ilişkili özellikleri bulunmaktadır. Kendi dünyalarında hapsolmuş gibi görünürler ve kurallara uyarak birlikte oynamakta zorlanırlar [12]. Bu kapsamda incelenen popüler çalışmalara bakıldığında, otistik çocuklarla temel aktiviteleri paylaşabilen "Kaspar" [13] ve İngilizce eğitimi amacıyla "Robovie" [14] adlı robotların bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmaların amacı, aktiviteleri ve eğitimleri eğlenceli ve ilgi çekici kılarak uygulamaktır.

Özellikle kural tabanlı soru cevaplama sistemlerine bakılacak olursa çalışmaların genellikle diyalog sistemlerine entegrasi üzerine değil soru ve cevaplardan odak çıkarımı üzerine yapıldıkları görülmektedir [15-17]. Yine bu bağlamda Türkçe için yapılmış az sayıda çalışmanın olduğu da görülmektedir [18].

Türkçe eğitim materyalleri sayılı olmakla birlikte, mevcut çalışmalar genellikle bilgisayar, tablet, telefon gibi sanal ortamlarda gerçekleştirilen oyunlara odaklanmaktadır [19,20]. Bu kapsamda down sendromlu çocuklar için Türkçe ve insansı robot destekli bir diyalog çalışması mevcut değildir. Bu çalışma, çocukların iletişim becerilerini geliştirmeyi amaçlayan, insansı robot destekli, kural tabanlı, Türkçe bir sohbet/diyalog uygulaması sunmaktadır.

Çalışmanın hedefi, insansı robot desteği ile down sendromlu çocukların ilgisini çekerek konsantrasyon ve odaklanma kayıplarını en aza indirmek ve bu sayede iletişim becerilerini geliştirmektir. Bu çalışmanın önemi, down sendromlu çocukların eğitiminde ve iletişim becerilerinin geliştirilmesinde Türkçe, insansı robot destekli bir yaklaşım sunarak, konsantrasyon ve odaklanma kayıplarını azaltmayı hedeflemesidir. Bu amaçla, çalışma çerçevesinde özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için özelleştirilmiş senaryolar ve etkinlikler tasarlanmıştır. İncelenen çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, Türkçe ve insansı robot destekli bir diyalog çalışmasının down sendromlu çocukların eğitiminde önemli bir boşluğu doldurabileceği anlaşılmaktadır. Bu tür bir çalışma, özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların konsantrasyonlarını ve iletişim becerilerini artırmada etkili bir araç olarak kullanılabilir. Bu nedenle, eğitimciler ve araştırmacılar down sendromlu çocukların eğitimine yönelik insansı robot destekli Türkçe çalışmalara daha fazla önem vermelidir.

III. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Veri Seti Oluşturulması

Yapay zeka ve doğal dil işleme alanları, son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmekte ve bu ilginin odağındaki konulardan biri de soru-cevap sistemleridir. Araştırmacıların büyük bir kısmı, bu alanda kullanıcıların sorularını anlayacak ve doğru yanıtlar verecek, karmaşık algoritmalara dayalı sistemler geliştirmek üzerinde durmaktadır. Soru-cevap sistemlerine yönelik araştırmalar genellikle iki ana kategoriye ayrılır: genel kapsamlı ve özel kapsamlı.

Genel kapsamlı soru-cevap çalışmaları, herhangi bir konuda sorulan soruları yanıtlayabilecek bir yetkinlikte yöntem ve algoritmalar geliştirmeyi hedefler. Burada amaç, mümkün olduğunca geniş bir bilgi yelpazesine sahip, kapsamlı bir yanıt yeteneğine sahip bir sistem geliştirmektir. Ancak, bu tür çalışmalar genellikle belirli bir konu yelpazesine, örneğin sanat, spor, sağlık, gezi veya eğitim gibi alanlara odaklanır. Bu çalışmalar, geniş bir kapsama sahip belirli konular üzerinde yoğunlaşır ve genel kapsamlı olarak kabul edilir. Diğer yandan, genel kapsamlı sistemler konudan bağımsız soru-cevap sistemleri olarak da adlandırılabilir. Özel kapsamlı çalışmalar ise, belirli bir konu veya alt konuda sorulan sorulara odaklanır. Bu tür çalışmalar genellikle hava durumu, uçak bileti rezervasyonu veya otel rezervasyonu gibi belirli konulara odaklanır ve bu konulara özgü soru-cevap sistemleri olarak kabul edilir. Bu çalışmada, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için özgün bir genel kapsamlı Türkçe soru-cevap ve diyalog veri seti oluşturulmuştur [21]. Bu veri seti, diğerlerinden ayrılan ve bu alanda öncü bir yaklaşımı temsil eder. Soru sınıfı, tek kelime veya sohbetin sürekliliğini sağlayacak türden geniş bir cümle yelpazesini içerir. Cevap sınıfı da benzer bir çeşitlilik ve kapsamlılık gösterir. Bu veri seti, 21.140 adet

özgün Türkçe soru-cevap çiftinden oluşur ve toplamda 194.014 kelime içerir. Bu, veri setinin özgün ve geniş kapsamlı bir çalışma olduğunu gösterir. Veri setinden alınan örnekler Şekil 1'de sunulmuştur.

Bu veri seti, İskenderun Teknik Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümü'nden 200 gönüllü öğrenciyle birlikte hazırlanmıştır. Her bir soru-cevap çifti özenle oluşturulmuş ve duygu etiketleri ile etiketlenmiştir. Bu, ileriki çalışmalarda duygusal analiz ve anlama yeteneklerine sahip sistemlerin geliştirilmesine yardımcı olabilir. Ancak, bu çalışmada NAO insansı robotun yüz ifadesi yeteneklerinin olmaması nedeniyle, bu etiketler aktif olarak kullanılmamıştır. Bu Türkçe diyalog veri seti, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için özelleştirilmiş ve onların iletişim becerilerini geliştirmeye yönelik bir amaçla oluşturulmuştur. Bu özgün yaklaşım, çocukların bilişsel ve sosyal becerilerini geliştirmeye yardımcı olacak bir araç olarak görülürken, aynı zamanda Türkiye'nin özel eğitim alanındaki çalışmalarına önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu veri seti ve yöntemlerin özgünlüğü ve kapsamlılığı, onları literatürdeki benzer çalışmalardan ayıran önemli özelliklerdir. Özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için bu tür özelleştirilmiş araçların ve metodolojilerin geliştirilmesi, eğitim teknolojilerindeki gelişmelerin özel eğitim alanına nasıl uygulanabileceğini gösteren bir örnektir.

Sonuç olarak, bu özgün veri seti ve metodoloji, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için değerli bir kaynak oluştururken, aynı zamanda yapay zeka ve doğal dil işleme alanlarında ilerlemeyi teşvik etmekte ve bu alanlarda yeni fırsatlar yaratmaktadır. Bu çalışma, Türkiye'deki eğitim teknolojileri uygulamalarına önemli bir katkı sağlamakta ve global literatüre yeni bir bakış açısı sunmaktadır.

soru1	cevap1	1. Cevap olumlu mu? Cevap Olumsuz Mu? Seçiniz...
merhaba	merhaba	nötr
bugün nasılsın?	hiç iyi değilim.	olumsuz
hava	güneşli	olumlu
Oyun oynayalım mı	Evet	olumlu
Merhaba	Merhaba	olumlu
Bu günlerde kendini nasıl hissediyorsun	Hayattan soyutlanmış	şaşırılmış
Dinazor.	Dinazor bir oyuncaktır.	nötr
Çizgi film.	Önce benimle konuşmalısın.	olumlu
Nasılsın	Teşekkür ederim iyiyim sen nasılsın	olumlu
Bana şarkı söyler misin?	Evet ne söylememi istersin?	olumlu
Hiç arkadaşın var mı?	Hayır.Ama seninle arkadaş olabilirim.	olumsuz
Senin sacın yok mu?	Robotların sacı olmaz ki.	şaşırılmış
Sana dokunmak yasak mı ?	Hayır. İstersen dokunabilirsin.	nötr
Sen hiç araba gördün mü	Evet gördüm	olumlu
Bir, iki, üç, dört	Aa saymayı biliyor musun	şaşırılmış
oyun oynamayı sever misin	evet oyun oynamayı çok severim	olumlu
yemek yapabilir misin	hayır yapamam	olumsuz
Bitkileri sever misin ?	Bitkileri çok severim hepsinin tıpkı biz	olumlu
Biliyor musun ben okula başladım	Ooo çok güzel	olumlu
Tekerleme söylebiliyor musun ?	Bilmem bi deneyelim Adem madene	nötr
Merhaba adın ne?	Eren	nötr
Yüzmeyi sever misin?	Evet hatta yüzmede birinciyim.	olumlu
Kedileri sever misin?	Evet severim	olumlu
Merhaba ismin ne ?	Merhaba benim adım Robiste	olumlu
Resim yapmayı seviyor musun?	Evet çok severim	olumlu
Merhaba,senin adın ne?	Merhaba,benim adım Robiste.	nötr
Down SendromluU bir kişi üniversiteye gidebilir mi ?	Evet yapabilirler , genelde çoğu okul v	nötr
Sen kimsin ?	Ben İskenderun Teknik Üniversitemin	olumlu
En sevdiğin çizgifilm ne?	Şirinler, seninki?	olumlu
Yemek yiyor musun?	Hayır. Benim ağzım yok.	olumsuz

Şekil 1. Özgün Türkçe soru cevap çiftlerinden oluşan veri setimizden (ISTEQA veriseti) örnekler

B. Doğal Dil İşleme ve Soru Cevaplama Sistemleri

Doğal dil işleme (DDİ), yapay zeka, bilgisayar bilimi ve dil bilimi alanlarının kesişiminde yer alan bir disiplindir. Yapay zeka alanının bir alt dalı olan doğal dil işleme, dil bilimi ve makine öğrenmesi tekniklerini kullanarak konuşma veya yazılı metni işleyip anlamlı bilgiye dönüştürmeyi amaçlar. DDI sayesinde, bilgisayarların doğal dilleri anlamaları ve çeşitli görevleri yerine getirerek insanlar gibi etkileşimli diyaloglar kurmaları mümkün hale gelir. DDI teknikleri, birçok alan için çözümler sunmakta ve eğitim teknolojilerinde de aktif olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, down sendromlu bireylerin (özellikle çocukların) iletişim becerilerini geliştirmeye yönelik olarak (özellikle sosyal iletişim), doğal dil işleme tekniklerinden yararlanarak insansı robot destekli, kural tabanlı Türkçe sohbet/diyalog uygulaması geliştirilmiştir. Soru-cevap sistemleri, kullanıcıların belirli bir soru türü, soru dili, soru oluşturma kuralları ve belirli bir alana sınırlı kalmadan kendi doğal dilleriyle yapılandırılmış bir

veritabanı veya doğal dil belgelerini kullanarak sorguları otomatik olarak yanıtlayabilen sistemlerdir [22]. Bu çalışmada, hedef kitlenin sözcük dağarcığı dikkate alınarak kural tabanlı soru-cevap sistemi uygulanmıştır.

C. Kural Tabanlı Soru Cevaplama Sistemi ve Uygulaması

Bu çalışmada, down sendromlu bireylere (özellikle çocuklara) yönelik özgün ve 21140 adet Türkçe soru-cevap çiftinden oluşan sohbet veri seti kullanılmıştır. Geliştirilen uygulama, insansı robot (Nao Robot, Şekil 2) aracılığıyla eğitici bir deneyim sunmaktadır. Çalışma kapsamında kural tabanlı soru-cevap sistemi benimsenmiş olup, kullanılan kurallar Tablo 1'de, bu kurallara bağlı olarak oluşturulan konseptler ise Tablo 2'de gösterilmektedir. Tablo 1, çeşitli örnek kural isimleri ve bunlarla ilişkili örnek soru ve cevaplar sunmaktadır. Tabloya göre, farklı kuralların açıklamaları ve cevaplar aşağıdaki şekildedir:

Cümlelerin sağında ve solunda ne gelirse gelsin: Herhangi bir kelime veya ifadeyi kabul eden ve cümle içerisinde yerleştirilen cevaplar sağlar.

Cümlelerin sağında ne gelirse gelsin: Sorunun sağ tarafında herhangi bir kelime veya ifadeyle eşleşen ve cevap sağlayan kural.

Cümlelerin solunda ne gelirse gelsin: Sorunun sol tarafında herhangi bir kelime veya ifadeyle eşleşen ve cevap sağlayan kural.

Tam eşleşme: Soru ve cevabın tam olarak eşleştiği durumlar.

Konsept ilişkilendirmesi: Soru içerisinde belirli bir konseptle ilişkili cevaplar sunar.

Hafızadaki sorulara cevaplar: Daha önce sorulan sorulara ilişkin hafızadaki cevapları sağlar.

Ağırlıklandırmaya göre cevaplar: Belirli bir ağırlığa göre cevap veren kural.

Alt kurallar: Birden fazla alt kurala dayalı cevaplar sunar.

Rastgele seçimli: Rastgele seçilen cevapları sağlar.

Öğrenilmiş cevaplar: Daha önce gerçekleşen konuşmalardan öğrenilen bilgilere dayalı cevaplar sunar.

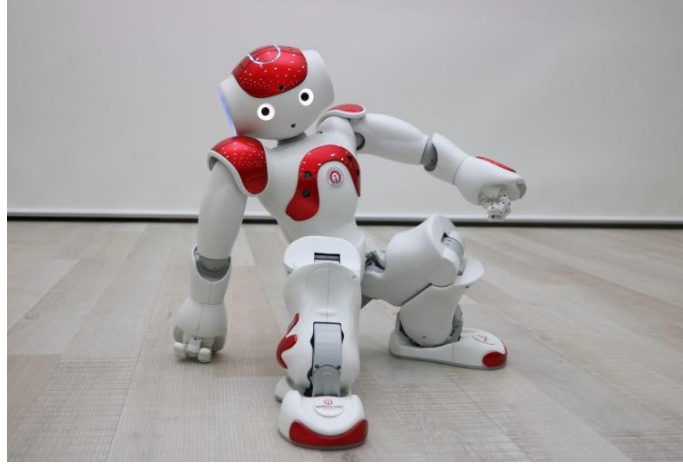
Tablo 1. Çalışmada kullanılan örnek kurallar

Örnek kural isimleri	Örnek öğrenciden gelebilecek sorular	Örnek robot cevapları
Cümlelerin Sağına ne soluna ne gelirse gelsin	“* Nasılsın *”	“İyiyim sen nasılsın?”
Cümlelerin sağna ne gelirse gelsin	“Hangi şarkıları *”	“çocuk şarkıları severim. ”
Cümlelerin soluna ne gelirse gelsin	“* Merhaba *”	“Merhabalar/ Sana da merhaba”
Tam eşleşme	“Varlığının farkında mısın?”	“Seninle konuşuyorum o halde varım.”
Konsept ilişkilendirmesi	“Hangi “rengi” seversin”	“/rastgele konsept renk/ rengini severim”
Hafızadaki sorulara cevaplar	“Hangi konuda konuşuyorduk?”	“Biraz önce bana hava durumunu sormuştun.”
Ağırlıklandırmaya göre cevaplar	Çok komiksin.	Seni güldürmek güzel.
Alt kurallar	1-“Hangi takımısın” 2- Ben de 2- Ben Fenerbahçeliyim	1-“Beşiktaşlıyım. Sen?” 2- Süper 2-peki
Rastgele seçimli cevaplar	“Hangi tatlıyı seversin?”	“profiterolü/künefeyi/çikolatayı severim”
Öğrenilmiş/hafızadaki cevaplar	“Benim soyadımı hatırladın mı?”	“Tohma olduğunu söylemiştin.”

Tablo 2. Örnek Konseptler

Konsept İsimleri	Örnekler
Renkler	Mavi, Mor, Beyaz vb.
Sayılar	2,4,7,8,9 vb.
Hayvanlar	Kuş, Balık, Sincap vb.
İşler	Akademisyen, Terzi vb.
Diller	Türkçe, Fransızca vb.
Burçlar	Balık, Oğlak, Aslan vb.
İller	Mersin, Bilecik, Ankara vb.
Ülkeler	Fransa, Rusya, Brezilya vb.
İsimler	Cem, Cenk, Barış vb.

Tablo 2'deki oluşturulan konseptler sayesinde, sohbet sırasında konu dışına çıkılması engellenmektedir. Çocuklar tarafından robota yöneltilen sorular ve sohbet cümleleri, Tablo 1'deki kurallar doğrultusunda robot tarafından yanıtlanmaktadır. Sohbetin sürekliliğini korumak için önemli bir işlev gören konsept ilişkilendirmelerine dair örnekler Tablo 4'te sunulmuştur.

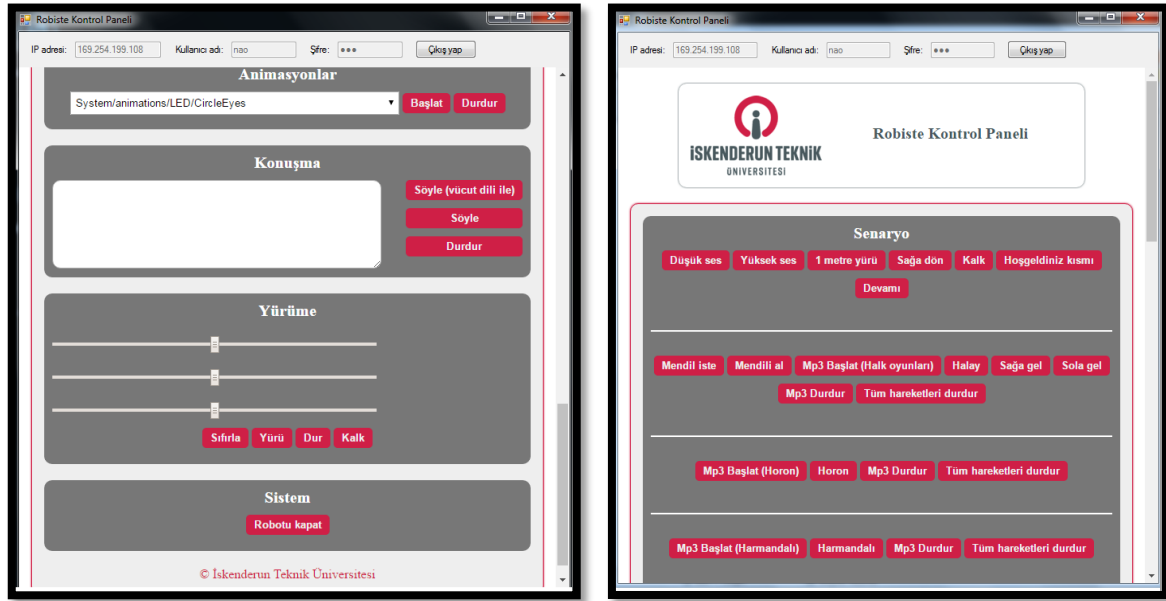


Şekil 2. Çalışmada kullanılan insansı robot (NaO Robot)

Ayrıca bu projenin eğitim amaçlı kullanılması nedeniyle, eğitimciler ve öğrenci velileri için Nao insansı robota özel bir arayüz tasarlanmıştır (Şekil 3). Bu arayüz, özel animasyonlar ve gösterilerle zenginleştirilmiştir, böylece robot kolayca kontrol edilebilir ve otonom diyalogun yetersiz kaldığı durumlarda manuel müdahale imkanı da sağlanmaktadır.

Tablo 4. Örnek konsept-diyalog ilişkilendirme tablosu

Konsept İsimleri	Örnekler	Konsept İlişkilendirmesi	Örnek Cevap
Renkler	Kırmızı, sarı, siyah	En sevdiğin "renk" nedir?	/rastgele konsept renk/ rengini çok severim.
Sayılar	1,2,3,4,5	"Sayılar" arasında bir seçim yap	/rastgele konsept sayı/ sayısını seçtim.
Hayvanlar	Kedi, köpek, kuş	"Hayvan" beslemek istersen hangisini seçersin?	/rastgele konsept hayvan/ hayvanımı beslemek isterim.
İşler	Öğretmen, polis	Hangi "meslek" ile ilgili bir şey öğrenmek isterdin?	/rastgele konsept iş/ mesleği hakkında öğrenmek isterim.
Diller	Türkçe, İngilizce	Hangi "dil" ile iletişim kurmak isterdin?	/rastgele konsept dil/ dilinde konuşmak isterim.
Burçlar	Koç, Terazi, Boğa	Hangi "burç" ile arkadaş olmak isterdin?	/rastgele konsept burç/ burcundan biriyle arkadaş olmak isterim.
İller	Adana, Hatay, İstanbul	Hangi "il"de yaşamak istersin?	/rastgele konsept il/ ilinde yaşamak isterim.
Ülkeler	Türkiye, Almanya, Hollanda	Hangi "ülke"yi ziyaret etmek istersin?	/rastgele konsept ülke/ ülkesini ziyaret etmek isterim.
İsimler	Mehmet, Ahmet, Caner	Hangi "ismi" seversin?	/rastgele konsept isim/ ismini severim.



Şekil 3. Down sendromlu çocukların öğretmenleri ve velileri için uygulama arayüzü

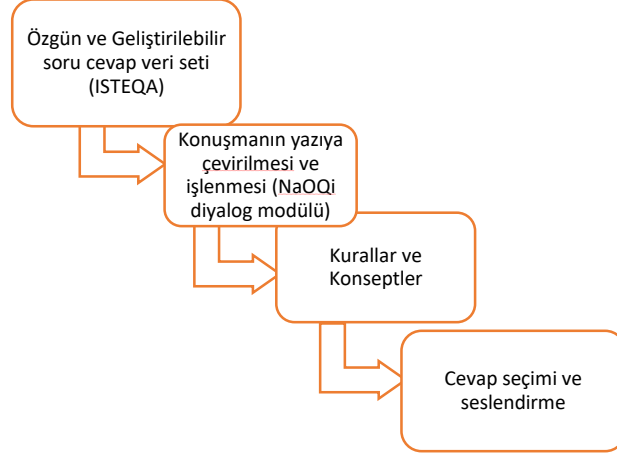
Konuşmanın yazıya dönüştürülmesi ve işlenmesi sürecinde, Python programlama dili ve bu dilin kütüphanesi olan 'pyNaoQi' kullanılmıştır. Bu süreç, Nao robotunda bulunan 'NaOQi diyalog modülü' ile gerçekleştirilmiştir. Modül, geniş bir yetenek setine sahip olup, konuşmayı metne çevirme, doğal dil işleme ve çeşitli konuşma sentezleme işlemlerini gerçekleştirme yeteneğine sahiptir.

PyNaoQi, konuşmayı yazıya dökme ve diğer doğal dil işleme görevlerini gerçekleştirmek için Nao robotu ile etkileşim kurmamızı sağlar. NaOQi diyalog modülünün "syntax"i Python programlama dili ile uyumlu olup,

bu sayede konuşmayı yazıya dökme ve doğal dil işleme işlemleri sırasında oluşabilecek hataları en aza indirebilmekteyiz.

Cevapların seçimi, belirlenen kurallara ve konseptlere uygun şekilde yapılmıştır. Kural tabanlı bir yaklaşımı tercih etmemizin sebebi, belirli bir durum seti ile ilgili olarak tutarlı ve öngörülebilir sonuçlar almak ve ayrıca sistemin genel karmaşıklığını azaltmaktır.

Çalışmanın genel sistem mimarisi, Şekil 4'te görsel olarak sunulmaktadır.



Şekil 4. Çalışmanın Genel Sistem Mimarisi

D. Çalışmada Kullanılan Yardımcı Teknolojiler

Bu çalışmada ve testlerimizde, İskenderun Teknik Üniversitesi envanterinde bulunan “NAO” insansı robot (Şekil 2) kullanılmıştır. “Aldebaran Robotics” tarafından geliştirilen “NaO” insansı robot 0.57 m uzunluğunda, 4.5 kg ağırlığındadır. 25 serbestlik derecesine, 500 MHz işlemciye, iki kameraya, dokunma sensörlerine ve sonar sensörlere sahiptir [23]. Bu özellikleri ile özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için ilgi çekici ve sempatik görünümüdür. Şekil 5’de insansı robot ve özel eğitime ihtiyaç duyan bir çocuğumuzun robota karşı olan ilgisine bakıldığı anın örnek görseli sunulmuştur. Öğrenci ile herhangi bir test yapılmamıştır ancak öğrencinin insansı robota karşı oldukça ilgili olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. Ön uygulanabilirlik görseli

Çalışmamızda, down sendromlu çocukların eğitiminde kullanılan teknolojilere farklı bir yaklaşım getirerek, bu alandaki uygulamaların çeşitliliğini ve etkinliğini artırmayı hedeflemekteyiz. Yeni yöntemimiz ve özgün diyalog veri setimiz, özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların, özellikle down sendromlu çocukların, iletişim becerilerini geliştirmede ve sosyal etkileşimlerini artırmada büyük bir potansiyele sahiptir. İnsansı robot teknolojisi ve doğal dil işleme teknikleri kullanılarak, çocukların sosyal ve bilişsel becerilerini geliştirmek için özgün bir yaklaşım sunmaktayız. Bu yaklaşımın, özel eğitime ihtiyaç duyan çocuklar için özelleştirilmiş, özgün ve çocuk merkezli bu diyalog veri seti üzerinden uygulanması, çocukların etkileşim ve iletişim becerilerini geliştirmelerine yardımcı olacaktır. Özellikle, down sendromlu çocuklara yönelik olarak geliştirilen bu özgün ve özelleştirilmiş diyalog veri seti, çocukların eğitim sürecine, sosyal etkileşimlerini artırmak ve bilişsel becerilerini geliştirmek için değerli bir katkı sağlar. Bu veri setinin ve yöntemin, özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların eğitim sürecinde kullanılan teknolojilere yeni bir boyut kazandırabileceğine inanmaktayız.

IV. SONUÇ

Çalışmamız, kural tabanlı bir yaklaşım ve özgün bir Türkçe diyalog veri seti kullanarak, özel eğitime ihtiyaç duyan öğrencilerle etkin bir iletişim kurulabilmesi için önemli bir temel oluşturmuştur. Yöntemimiz ve veri setimiz, insansı robotları özel eğitime yönelik bir araç olarak kullanmanın yollarını araştıran ve bu alanda yenilikçi çözümler sunmayı hedefleyen birçok araştırmacı için değerli bir kaynak olabilir. Özel eğitim okullarında hali hazırda kullanılan geleneksel yöntemler yerine, insansı robotların ve dijital teknolojilerin kullanıldığı bu yeni yaklaşım, Türkiye'deki özel eğitim sistemi için önemli bir örnek oluşturabilir. Ayrıca, bu çalışma, özel eğitim alanında kullanılacak yeni bir eğitim materyalini literatüre kazandırmıştır. Türkiye'de özel eğitime ihtiyaç duyan çocukların iletişim becerilerinin geliştirilmesi açısından, bu tür bir eğitim materyalinin önemi göz ardı edilemez. Bu çalışma, Down sendromlu çocukların sosyal ve bilişsel becerilerini geliştirirken, aynı zamanda eğitimciler ve özel eğitim uzmanları için de değerli bir kaynak oluşturmuştur. Özgün Türkçe veri seti ile hazırlanmış modelimiz, geliştirilebilir bir yapıya sahiptir. Bu sayede, yeni senaryolar ve hedef kitleler ile esnek bir şekilde kullanılabilir. Yöntemimiz ve veri setimiz, ileride yapmayı planladığımız çalışmalar için gerekli altyapıyı oluşturmuştur. Bu altyapı sayesinde, gelecekte daha kapsamlı ve ayrıntılı testler ve gözlemler yapılabilir. Bu pilot çalışmanın umut verici başarısı, özel eğitim ve rehabilitasyon okullarındaki çocuklarla daha geniş çaplı etkileşimlerin incelenebileceği ileriki çalışmalar için bir temel oluşturmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Povian, C. M., Gurza, V. G., & Dumitrescu, C. (2014). Special education tools, concepts and design for children in need. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 141, 996-1002.
- [2] Arpacık, Ö., Kurşun, E., & Gökteş, Y. (2013). Zihinsel engelli öğrencilere yönelik etkileşimli tahtalara uygun içerik geliştirme deneyimi: Bir durum çalışması. In *International Instructional Technologies & Teacher Education Symposium*, Karadeniz Technical University, Trabzon. 4(1), 332-343.
- [3] Özdemir, D., Karaman, S., Özgenel, C., & Özbolat, A. (2015). Zihinsel Engellilere Yönelik Robot Destekli Öğrenme Ortamlarında Etkileşim Alternatiflerinin Belirlenmesi. *Journal of Research in Education and Teaching*, 4(1), 2146-919.
- [4] McBride, N. (2020). Robot enhanced therapy for autistic children: *An ethical analysis. IEEE Technology and Society Magazine*, 39(1), 51-60.
- [5] Ramirez-Duque, A. A., Bastos, T., Munera, M., Cifuentes, C. A., & Frizera-Neto, A. (2020). Robot-Assisted Intervention for children with special needs: A comparative assessment for autism screening. *Robotics and Autonomous Systems*, 127, 103484.
- [6] Feil-Seifer, D., & Mataric, M. J. (2008, August). B 3 IA: A control architecture for autonomous robot-assisted behavior intervention for children with Autism Spectrum Disorders. In *RO-MAN 2008-the 17th IEEE international symposium on robot and human interactive communication*, 328-333.
- [7] Belpaeme, T., Kennedy, J., Ramachandran, A., Scassellati, B., & Tanaka, F. (2018). *Social robots for education: A review. Science robotics*, 3(21), eaat5954.
- [8] Chalmers, C., Keane, T., Boden, M., & Williams, M. (2022). Humanoid robots go to school. *Education and Information Technologies*, 27(6), 7563-7581.
- [9] Conti, D., Di Nuovo, S., Buono, S., & Di Nuovo, A. (2017). Robots in education and care of children with developmental disabilities: a study on acceptance by experienced and future professionals. *International Journal of Social Robotics*, 9, 51-62.
- [10] Keane, T., Chalmers, C., Williams, M., & Boden, M. (2016). The impact of humanoid robots on students' computational thinking. In *Australian Council for Computers in Education 2016 Conference: Refereed Proceedings*, 93-102.
- [11] Cashin, A., & Barker, P. (2009). The triad of impairment in autism revisited. *Journal of Child and Adolescent Psychiatric Nursing*, 22(4), 189-193.

- [12] Wall, K. (2009). Autism and Early Years Practice: A Student Companion. *Autism and Early Years Practice*, 1-176.
- [13] Dautenhahn, K., Nehaniv, C. L., Walters, M. L., Robins, B., Kose-Bagci, H., Assif, N., & Blow, M. (2009). KASPAR—a minimally expressive humanoid robot for human–robot interaction research. *Applied Bionics and Biomechanics*, 6(3, 4), 369-397.
- [14] Kanda, T., Hirano, T., Eaton, D., & Ishiguro, H. (2004). Interactive robots as social partners and peer tutors for children: A field trial. *Human–Computer Interaction*, 19(1-2), 61-84.
- [15] Alwaneen, T. H., Azmi, A. M., Aboalsamh, H. A., Cambria, E., & Hussain, A. (2022). Arabic question answering system: a survey. *Artificial Intelligence Review*, 1-47.
- [16] Zaib, M., Zhang, W. E., Sheng, Q. Z., Mahmood, A., & Zhang, Y. (2022). Conversational question answering: A survey. *Knowledge and Information Systems*, 64(12), 3151-3195.
- [17] Heilman, M., & Smith, N. A. (2010, June). Good question! statistical ranking for question generation. In *Human language technologies: The 2010 annual conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics*, 609-617.
- [18] Derici, C., Çelik, K., Özgür, A., Güngör, T., Kutbay, E., Aydın, Y., & Kartal, G. (2014, April). Rule-based focus extraction in Turkish question answering systems. In *2014 22nd Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1604-1607.
- [19] Caro, K., Encinas-Monroy, I. A., Amado-Sanchez, V. L., Islas-Cruz, O. I., Ahumada-Solorza, E. A., & Castro, L. A. (2020). Using a Gesture-based videogame to support eye-hand coordination and pre-literacy skills of children with down syndrome. *Multimedia Tools and Applications*, 79, 34101-34128.
- [20] Zdravkova, K. (2020). Educational Games for Children with Down Syndrome. In *Societal Challenges in the Smart Society* (pp. 109-118). Universidad de La Rioja.
- [21] Tohma, K., Okur, H. I., Kutlu, Y., & Sertbas, A. (2023). Sentiment Analysis in Turkish Question Answering Systems: An application of Human-Robot Interaction. *IEEE Access*.
- [22] Yiğit, G., & Amasyalı, F. (2021). Soru Cevaplama Sistemleri Üzerine Detaylı Bir Çalışma: Veri Kümeleri, Yöntemler ve Açık Araştırma Alanları. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, 14(3), 239-254.
- [23] Pot, E., Monceaux, J., Gelin, R., & Maisonnier, B. (2009, September). Choregraphe: a graphical tool for humanoid robot programming. In *RO-MAN 2009-The 18th IEEE International Symposium on Robot and Human Interactive Communication*, 46-51.



Araştırma Makalesi - Research Article

Nano-CrO_x Enkapsüle Edilmiş Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması

Electrochemical Synthesis and Supercapacitor Application of Nano-CrO_x Encapsulated Polypyrrole

Erhan Karaca^{1*}

Geliş / Received: 27/05/2023

Revize / Revised: 05/08/2023

Kabul / Accepted: 07/08/2023

ÖZ

Süperkapasitör anot aktif malzemesi olarak nano boyutlu PPy/CrO_x kompoziti çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemiyle grafit folyo (GF) yüzeyine pirol ve Cr(BF₄)₃ içeren asetonitril/HBF₄/LiBF₄ çözeltisinde PPy ve CrO_x'in eş zamanlı sentezi ile biriktirildi. Kompozitin elektrokimyasal özellikleri Li₂SO₄ çözeltisinde CV ve EIS yöntemleri kullanılarak ve spektroskopik karakterizasyonu FESEM, EDX, TEM ve XPS teknikleri kullanılarak incelendi. Sulu ortamdan farklı olarak bu çalışmada gerçekleştirilen asetonitril ortamında Cr(II), Cr(III), Cr(VI) yükseltgenme basamaklarını içeren oksijen eksikliğine sahip CrO_x'in sentezlenebildiği ortaya konmuştur. Bileşenlerin eş zamanlı sentezi sayesinde kısmen yükseltgenmiş PPy kümelerinin içine %6 oranında CrO_x enkapsüle olmuştur. 4 mg cm⁻² kütle yüklemesinde PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun 50 mV s⁻¹'de C_m değeri 150 F g⁻¹ olup, PPy'e göre daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. Bu nedenle az miktarda nano CrO_x'in, kompozit spesifik kapasitansına psödokapasitif katkı sağladığı söylenebilir. Asimetrik süperkapasitör hücresi, PPy/CrO_x kompozit ve PVC/karbon kaplı GF elektrotlar kullanılarak polivinil alkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde hazırlandı. Hücre, 5 A g⁻¹'de 20,1 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 3,50 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu sergiledi.

Anahtar Kelimeler- Krom oksit, Polipirol, Kompozit, Elektrosentez, Süperkapasitör

ABSTRACT

Nano-sized PPy/CrO_x composite was deposited on a graphite foil (GF) surface using multi-cyclic voltammetry via simultaneous synthesis of PPy and CrO_x from an acetonitrile/HBF₄/LiBF₄/solution containing pyrrole and Cr(BF₄)₃. The electrochemical properties of the composite were examined using CV and EIS techniques in a Li₂SO₄ solution, and it was characterized by FESEM, EDX, TEM, and XPS methods. This study revealed that oxygen-deficient CrO_x containing Cr(II), Cr(III), and Cr(VI) oxidation states could be synthesized in acetonitrile, unlike in aqueous medium. CrO_x with a 6% ratio was encapsulated within the partially oxidized PPy clusters thanks to the simultaneous synthesis of components. The specific capacitance of the PPy/CrO_x composite-coated electrode with a mass loading of 4 mg cm⁻² was 150 F g⁻¹ at 50 mV s⁻¹, which was higher than that of PPy. Thus, it could be revealed that a small amount of nano CrO_x provided a considerable pseudocapacitive contribution to the composite. An asymmetric supercapacitor cell was constructed with PPy/CrO_x composite- and PVC/carbon- coated GF electrodes in a polyvinyl alcohol (PVA)/Li₂SO₄ gel electrolyte. The cell exhibited an energy density of 20.1 Wh kg⁻¹ and a power density of 3.50 kW kg⁻¹ at 5 A g⁻¹.

Keywords- Chromium oxide, Polypyrrole, Composite, Electrosynthesis, Supercapacitor

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: erhankaraca@hacettepe.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9100-8870>)

Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, Ankara, Türkiye

I. GİRİŞ

Artan çevre kirliliği ve artan enerji ihtiyacı, enerji depolama aygıtları olan bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi çözümlerin popülerliğini arttırmaktadır. Bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu sağlamalarına rağmen, süperkapasitörler kısa sürede şarj-deşarj olabilirler ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Süperkapasitörlerin performansı, elektrodun niteliğine, çalışma potansiyel aralığına ve elektrolite bağlıdır. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler gibi farklı enerji depolama mekanizmalarına sahiptirler. Aktif elektrot malzemesi olarak iletken polimerler, metal oksitler, mxene yapıları gibi malzemeler kullanılabilir. İletken polimerlerden polipirol (PPy), yüksek iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve yüksek kapasitansı nedeniyle araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat PPy'nin düşük mekanik dayanımı nedeni ile döngü ömürleri düşüktür. Bu nedenle, PPy ile grafen [1], mxene, metal-organik çerçeveler [2], sülfür [3] ve oksit [4-6] yapılarının kompozitleri oluşturularak PPy'nin mekanik dayanımını ve kapasiteyi arttırmak üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metal oksitlerden Cr₂O₃ yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenliği, düşük maliyeti ve çeşitli yükseltgenme basamaklarına (+2, +3, +6) sahip olması ile dikkat çekmektedir. Krom oksitler arasında Cr₂O₃ en kararlı form olup PPy [7], grafen [8] ve çok duvarlı karbon nanotüp [9] gibi bileşenlerle oluşturulan kompozitleri, aşınma ve korozyona karşı dirençli olabilirler.

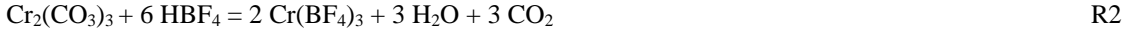
2015'de Cr₂O₃'ün termal olarak sentezlendiği bir çalışmada KOH çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiş ve -0,5 ile 0,0 V aralığında 0,25 A g⁻¹'de 290 F g⁻¹ elde edilmiştir [10]. Başka bir çalışmada termal olarak sentezlenen Cr₂O₃ için KOH çözeltisinde -0,2 ile 0,6 V aralığında 130 F g⁻¹ değeri bulunmuştur [11]. 2017'de termal olarak sentezlenen Cr₂O₃ çok duvarlı karbon nanotüpler ile karıştırılarak kompozit hazırlanmış, asimetrik hücrede kullanılmış ve 0,25 A g⁻¹'de 0,45 V hücre potansiyelinde %88 döngü ömrü ile 15,2 Wh kg⁻¹ ve 0,266 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiştir [9]. Farklı bir çalışmada süperkapasitör anot malzemesi olarak kullanılmak üzere sulu ortamda PPy filmi üzerine katodik olarak metalik krom biriktirilmiş, daha sonra KOH çözeltisinde anodik olarak yükseltgeyerek Cr₂O₃'e dönüştürülmüştür [12]. Hazırlanan elektrot Na₂SO₄ çözeltisinde incelendiğinde -1,0 ile 1,0 V arasında dikkörtgenimsi davranış sergilemiş, oluşan tabakalı yapının elektrot/elektrolit etkileşimini arttırdığı ve iç direnci azalttığı bu nedenle kapasitede de ciddi artış sağladığı bildirilmiştir. Kütle yüklemesi hakkında bilgi verilmeyen bu çalışmada a 0,5 mA cm⁻²'de 49,57 Wh kg⁻¹ ve 49,75 kW kg⁻¹ değerlerine 97% verimle ulaşılmıştır. 1000 döngü sonunda kapasitesinin %89'unu koruduğu belirtilmiştir. 2018'de pirol ve anilin monomerleri, Cr₂O₃ ve grafen oksit varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirilerek PPy/Cr₂O₃ ve polianilin/Cr₂O₃ kompozitleri sentezlenmiş ve CV, EIS, GCD ile test edilmiştir [8]. Bu elektrotlar kullanılarak Na₂SO₄ çözeltisinde hazırlanan simetrik hücre 0,8 V çalışma voltajında sırasıyla 8,0 Wh kg⁻¹ ve 3,6 kW kg⁻¹, 21,1 Wh kg⁻¹ ve 3,589 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada [13] ise termal olarak elde edilen Cr₂O₃ KOH çözeltisinde 0,45 V çalışma voltajına sahip olduğu, hazırlanan asimetrik hücrenin 1,45 V hücre potansiyelinde 1 A g⁻¹'de 14,7 Wh kg⁻¹ ve 0,568 kW kg⁻¹ değerlerine ve ayrıca 3000 döngüde %98'lik ömre sahip olduğu belirlenmiştir. Burada kullanılan elektrotların %76 psödokapasitif, 24% difüzyon sınırlı reaksiyon mekanizması ile şarj-deşarj olduğu belirtilmiştir. 2020'de yapılan bir çalışmada flor katkılı kalay oksit yüzeyine katodik potansiyelde sentezlenen krom oksihidroksit 400-500 derecede ısıtılarak Cr₂O₃ elde edilmiş ve nanoyapısından dolayı enerji depolama uygulamalarında kullanılabilmesi belirtilmiştir [14]. 2021'de sol-jel metodu ile elde edilen Cr₂O₃ için 0,7 V hücre potansiyelinde 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 12,5 Wh kg⁻¹ ve 0,3125 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiş, 3000 döngü sonunda ise ömrünün %85'ini koruduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak PPy/CrO_x kompoziti grafit folyo (GF) yüzeyine pirol monomeri ve Cr(BF₄)₃ içeren ve HBF₄/LiBF₄/asetonitril ortamında PPy ve CrO_x'in (Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI)) eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile biriktirildi. Kompozit kaplama aynı prosedür ile sentezlenen CrO_x ve PPy homopolimer kaplamalar ile karşılaştırılarak XPS, FESEM, TEM ve EDX-haritalama teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kompozit kaplı elektrodun elektriksel ve kapasitif özellikleri 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde PPy homopolimer kaplamanınki ile karşılaştırılarak CV ve EIS yöntemleri ile incelendi. PPy/CrO_x ve PVC/karbon kaplanmış GF elektrotlar kullanılarak polivinil alkol/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetrik hücre hazırlandı, enerji ve güç yoğunluğu, kulombik verimi ve 5000 döngü sonundaki döngü ömrü test edildi. Anodun post-mortem analizi 5000 döngü sonunda PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun yüzeydeki değişimler, FESEM ile incelenerek gerçekleştirildi.

II. MATERYAL VE METOT

A. Kimyasallar

Asetonitril (HPLC saflığında, %99,9), Cr₂(SO₄)₃, BaCO₃ (%99), HBF₄ (dietyl eter kompleksi, %50-55), LiBF₄ (%98), Li₂SO₄ (%99), karbon siyahı (%99,5), aktif karbon (%99,5), polivinil alkol (PVA, %99), polivinil klorür (PVC, %99) ve tetrahidrofuran (THF, %99,9) Sigma'dan tedarik edildi ve ek işlem uygulanmadan kullanıldı. Pirol (Py, Sigma, %98) monomeri damıtıldı ve -4° C'de azot atmosferinde saklandı. Kompozitin sentez çözeltisinde kullanılan Cr(BF₄)₃, asetonitril ortamında Cr₂(SO₄)₃, BaCO₃ ve HBF₄'ün 70 °C'de reaksiyona (R1, R2) sokulmasıyla hazırlandı:



B. Elektrokimyasal Çalışmalar ve Karakterizasyonlar

Elektrokimyasal çalışmalar referans, karşıt ve çalışma elektrotlarını içeren üç elektrotlu hücre ile gerçekleştirildi. Asetonitrilde Ag/AgCl (doğgun) ve suda doğgun kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak, grafit çubuk karşıt elektrot olarak kullanıldı. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ve anot ile katot elektrotlarının hazırlanmasında 5 mm kalınlığında grafit folyo (Sigraflex, GF, 1,0 cm²) kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar Gamry Reference 3000 ile gerçekleştirildi.

PPy/CrO_x kaplı GF elektrodu, Py (100 mM) ve Cr(BF₄)₃ (10,0 mM) içeren HBF₄ (50,0 mM)/LiBF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde çok döngüli dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak PPy ve CrO_x'in eş zamanlı sentezi ile tek basamakta 4,0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde hazırlandı. Kompozit içindeki CrO_x'ün toplam kapasiteye etkisi aynı koşullarda sentezlenen PPy homopolimer kaplama ile karşılaştırılarak incelendi. Kaplamalar 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde CV ve EIS teknikleri kullanılarak test edildi. EIS ölçümü 100.000 Hz'den 10 mHz'e açık devre potansiyelinde gerçekleştirildi. Elektriksel parametreleri, ZSimpwin yazılımında R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} eşdeğer devresi kullanılarak karşılaştırıldı. Kaplamaların spektroskopik karakterizasyonu FESEM (FEI), EDX (EDAX), TEM, (FEI Tecnai, yüksek kontrastlı geçirimsiz elektron mikroskobu) ve XPS (Specs-Flex) yöntemleri ile gerçekleştirildi.

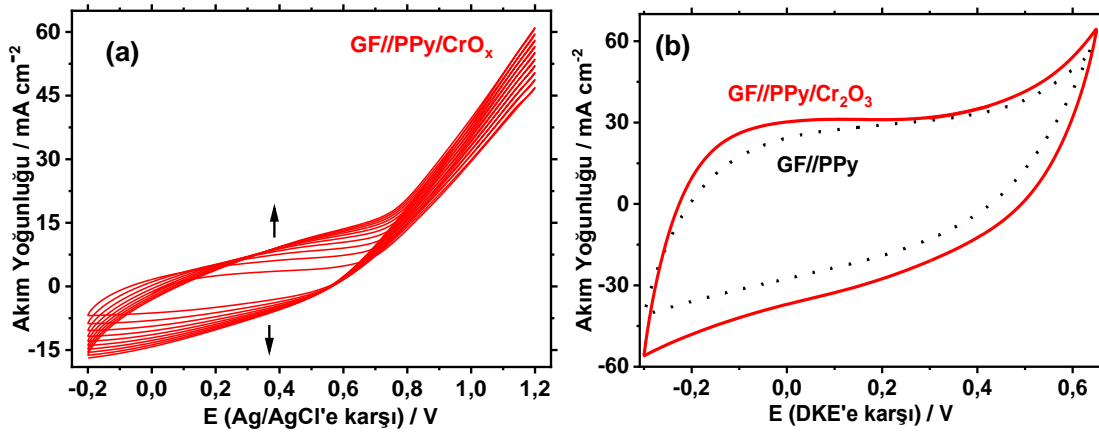
C. Süperkapasitör Test Hücresi

Asimetrik süperkapasitör hücresinin anot aktif malzemesi olarak GF yüzeyine sentezlenmiş PPy/CrO_x kompoziti ve katot aktif malzemesi olarak GF yüzeyine kaplanmış karbon esaslı elektrot kullanıldı. Karbon elektrodu karbon siyahı (%8), aktif karbon (%82) ve PVC (%10) bağlayıcısının THF içinde çözüldükten sonra hava tabancası kullanılarak GF yüzeyine püskürtülmesiyle hazırlandı, ardından 80°C'de bir gece boyunca etüvde kurutuldu. Yük dengesini sağlamak (q₊ = q₋) için elektrot yüzeyindeki aktif malzemelerin kütle yüklemeleri CV'ler kullanılarak yaklaşık anot için 4,0 mg cm⁻² ve katot için 6,0 mg cm⁻² olarak belirlendi. Anot ve katodun elektriksel özellikleri 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde üç elektrotlu hücrede CV'leri alınarak incelendi. Hücrede kullanılan jel elektrolit, 3,0 g PVA ile 30 mL H₂O karışımına 3,0 g Li₂SO₄'in 80°C'de bir saat karıştırılmasıyla hazırlandı. Camsı mikrofiber filtre kağıdının (Whatman GF/A) önüne ve arkasına jel elektrolitin uygulanmasından sonra hücre birleştirildi. Hazırlanan hücre CV ve GCD teknikleri kullanılarak test edildi. GCD ölçümleri çeşitli akım yoğunluklarında (5 - 15 A g⁻¹) yapıldı ve hücrenin iç direnci hesaplandı. Döngü ömrü 15 A g⁻¹'de 5000 döngü ile belirlendi.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

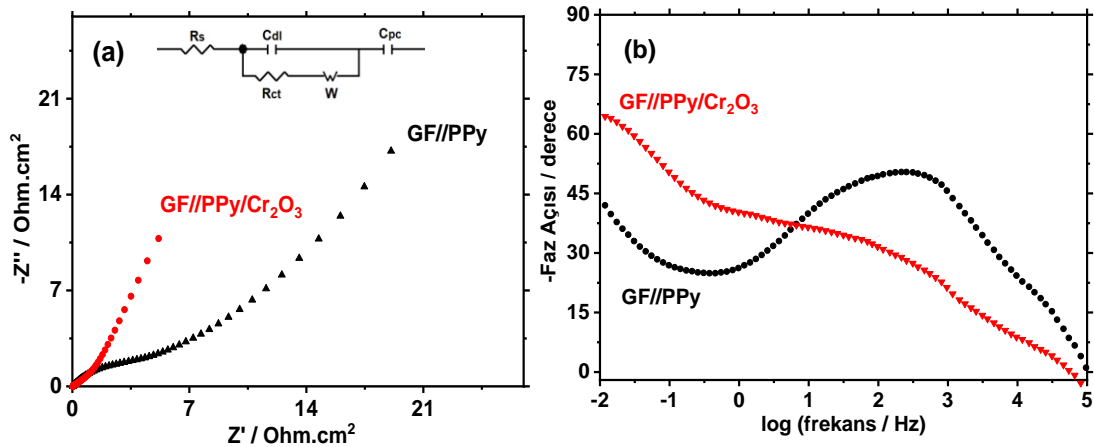
A. PPy/CrO_x Kompozitinin Sentezi ve Elektrokimyasal Testleri

PPy/CrO_x kompoziti, Py (100 mM), Cr(BF₄)₃ (10,0 mM) içeren HBF₄ (50,0 mM)/LiBF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) çok döngüli dönüşümlü voltametri yöntemi ile (-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) aralığında grafit folyo (GF) elektrot yüzeyine PPy ve CrO_x'in (Cr(II), Cr(III), Cr(VI)) Bkz: Bölüm III. B.) eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile hazırlandı. Şekil 1. (a)'da görüldüğü gibi sentez esnasında geniş yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetleri artan taramalarda giderek artmaktadır. Bu da her döngü sonrasında elektrot yüzeyine biriken kompozit miktarının giderek arttığına işaret etmektedir. Kompozit kaplı elektrodun kapasitif davranışını incelemek için Li₂SO₄ çözeltisinde 50 mV s⁻¹'de (0,65 V) – (-0,3 V) (DKE'e karşı) aralığında CV'si alındı (Şekil 1. (b)). PPy yükseltgenirken, kromda daha yüksek değerliklere eş zamanlı olarak yükseltgenmekte geri döngüde ise indirgenmektedirler. Geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerinin dikdörtgenimsi şekle sahip olması kompozit elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [15]. 4 mg cm⁻² kütle yüklemesinde PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun spesifik kapasitansı 150 F g⁻¹ olarak hesaplandı. Kompozit içindeki CrO_x'in toplam kapasiteye etkisinin incelenmesi amacıyla PPy homopolimeri aynı koşullarda Cr(BF₄)₃ içermeyen sentez çözeltisinde biriktirildi. Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV'den aynı kütle yüklemesinde PPy homopolimer kaplı elektrot için spesifik kapasitans 118 F g⁻¹ olarak belirlendi. 10,0 mM 'den daha büyük Cr(BF₄)₃ derişimleri denendiğinde ise kompozit kapasitesinde belirgin bir değişim olmamıştır. Kompozit kaplı elektrot kapasitansının PPy homopolimer kaplı elektrodununkine göre daha büyük bir değere sahip olması CrO_x'in psödokapasitif katkı göstermesinin bir sonucu olmalıdır.



Şekil 1. (a) GF elektrot yüzeyine PPy/CrO_x kompozit sentezi sırasında kaydedilen çok döngülü voltamogram (b) PPy homopolimer ve kompozit kaplamalarının 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV'leri, tarama hızı:50 mV s⁻¹.

Kompozit ve homopolimer kaplamalarının EIS ölçümleri alındı ve Şekil 2'de Nyquist ve Bode eğrileri olarak sunuldu. Homopolimer kaplama ile karşılaştırıldığında kompozit kaplamada Nyquist eğrisindeki daha dik çıkış (Şekil 2. (a)) ve Bode eğrisindeki daha yüksek maksimum faz açısı (Şekil 2. (b)) daha iyi bir kapasitif davranışın göstergesidir. EIS verileri kullanılarak $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ eşdeğer devre modellemesi ile belirlenen parametreler Tablo 1'de sunulmuştur. Bu modelde yer alan R_s çözelti direnci, C_{dl} çifte tabaka kapasitansı, R_{ct} yük transfer direnci, W Warburg direnci ve C_{pc} psödokapasitansı göstermektedir. PPy/CrO_x ve PPy kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında R_{ct} değeri azalırken C_{pc} değeri artmaktadır. Bu sonuçlar PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun PPy homopolimere göre daha iyi kapasitif davranış sergileyerek kompozit içindeki CrO_x'in PPy'ye katkısını göstermektedir. Bu bulgular CV sonuçlarıyla uyum içindedir.



Şekil 2. GF elektrot yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kompozit ve PPy homopolimer kaplı elektrotların 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen (a) Nyquist (şekil içi: eşdeğer devre) ve (b) Bode grafikleri.

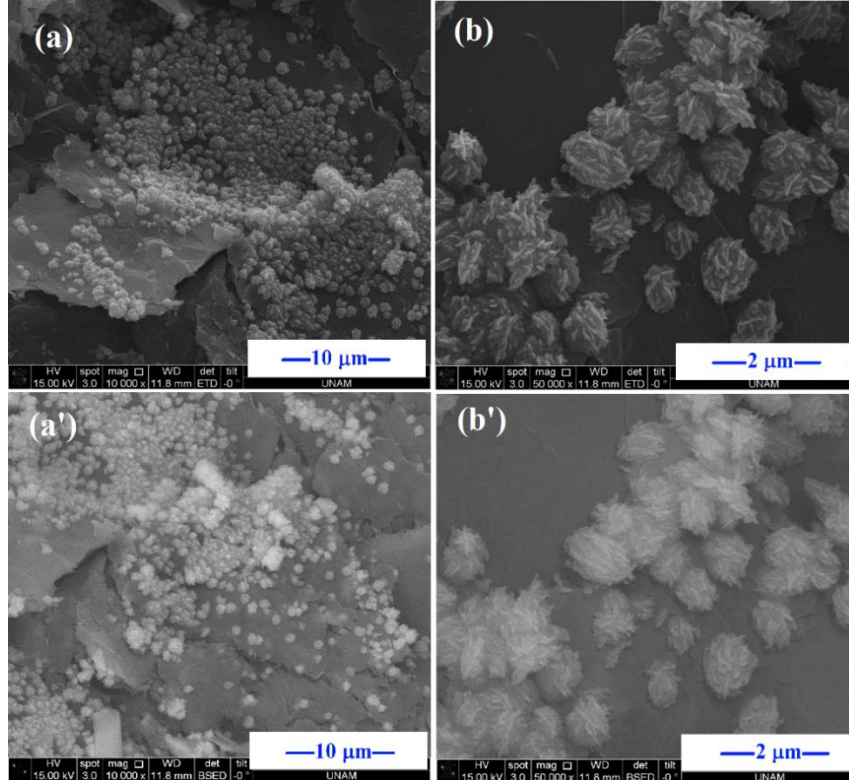
Tablo 1. PPy/CrO_x kompozit ve PPy homopolimer kaplı elektrotlara ait EIS verilerinden (Şekil 2) $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ devresi kullanılarak elde edilen parametreler.

Elektrot	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \text{mF cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$W / \Omega \text{ s}^{-1/2} \text{ cm}^2$	$C_{pc} / \text{F cm}^2$	$\chi^2 \times 10^{-3}$
GF//PPy/CrO _x	0,23	6,21	0,11	0,32	0,34	6,0
GF//PPy	0,71	0,58	7,25	0,14	0,21	5,9

B. Kaplamaların Spektroskopik Karakterizasyonu

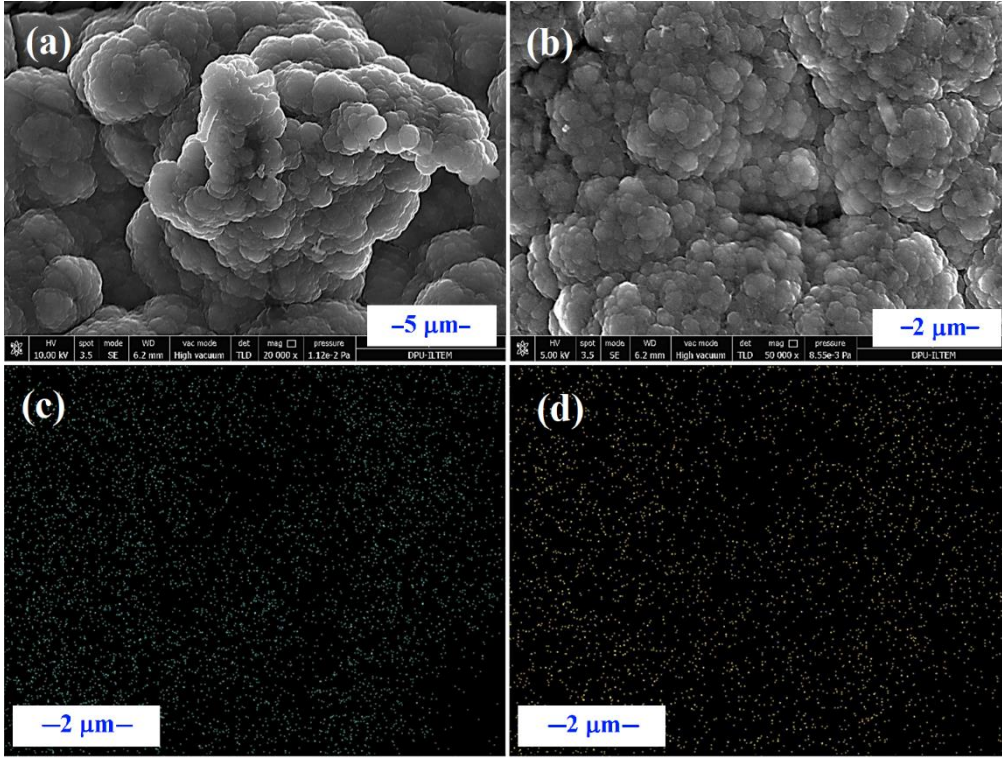
GF elektrot yüzeyinde CrO_x oluşumunu doğrulamak için Py monomeri içermeyen sentez çözeltisinde (Cr(BF₄)₃, HBF₄, /LiBF₄/asetonitril), kompozit sentezi ile aynı prosedür ((-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı)) uygulandı, ardından GF yüzeyi FESEM-SE ve FESEM-BSE ile incelendi (Şekil 3). FESEM-SE görüntülerinden yaklaşık 80 nm genişlikte 150 nm uzunlukta yaprak tipi yapılar içeren süngerimsi morfolojiye sahip [7, 10, 12] oluşumlar gözlemlendi (Şekil 3. (a), (b)). Şekil 3. (a'), (b)'de görüldüğü gibi bu yapılar FESEM-BSE görüntüsünde parlak kontrastta sahiptir, bu da yüzeyde biriken yapıların kroma (dolayısıyla CrO_x) ait olduğunu açıkça ortaya

koymaktadır. Böylece kompozit kaplamanın gerçekleştirildiği prosedürün uygulanması sırasında PPy ile birlikte eş zamanlı olarak CrO_x 'in biriktirilmesinin mümkün olabileceği ortaya çıkmıştır.

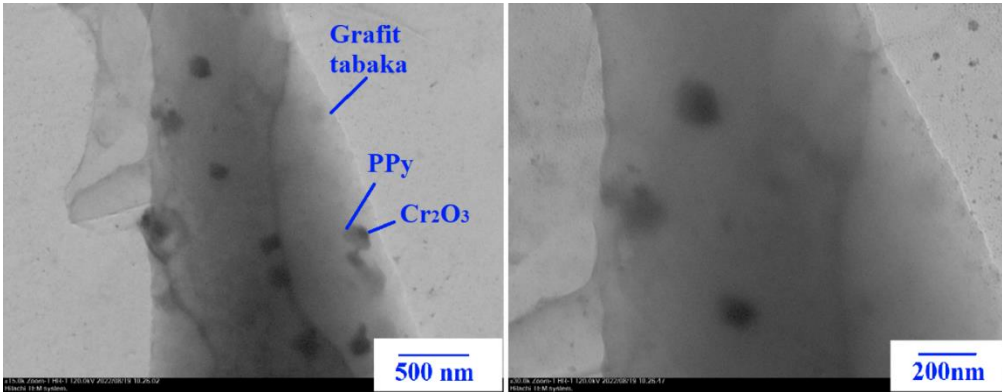


Şekil 3. GF elektrot yüzeyine kompozit kaplamanın gerçekleştirildiği prosedür kullanılarak biriktirilen CrO_x kaplamasının (a) (b) FESEM-SE ve (a') (b') FESEM-BSE görüntüleri.

PPy/ CrO_x kompozit kaplamanın spektroskopik karakterizasyonu için FESEM, EDX haritalama, TEM ve XPS analizleri gerçekleştirildi. Kompozit kaplamanın FESEM-SE görüntüsü incelendiğinde PPy'nin karakteristiği olan küçük boyutlu tipik karnabahar yapısı [12, 16] gözlenmektedir (Şekil 4. (a), (b)). Bu morfoloji süperkapasitör elektrot yüzey alanını artırmakta ve aynı zamanda iyonların aktif malzemeye giriş çıkışına avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, kompozit kaplamanın Cr ve O EDX haritalamaları gerçekleştirildi (Şekil 4. (c), (d)). Her iki elementin de yüzeyde homojen olarak dağılması kompozit yapısında CrO_x varlığını doğrulamaktadır ve kompozitte Cr miktarı yaklaşık olarak %6 (ağırlıkça) oranındadır. PPy/ CrO_x kompozitinin kontrasta dayalı TEM görüntülemesinde siyah bölgeler CrO_x e ait iken, bunu çevreleyen gri bölgeler PPy e aittir (Şekil 5). Buna göre 50-80 nm büyüklüğünde biriktirilebilen kompozitin sentezi esnasında büyüyen PPy kümeleri içine CrO_x 'in enkapsüle olduğu çıkarımı yapılabilir, bu da poroz yapılı bir yüzey oluşumunu sağlar. Ayrıca literatürdeki grafit//PPy/ MnO_2 çalışmasına benzer bir şekilde [17, 18] PPy/ CrO_x kompozit yapılarının grafit plakaları arasına interkalasyonunun da gerçekleştiği söylenebilir.

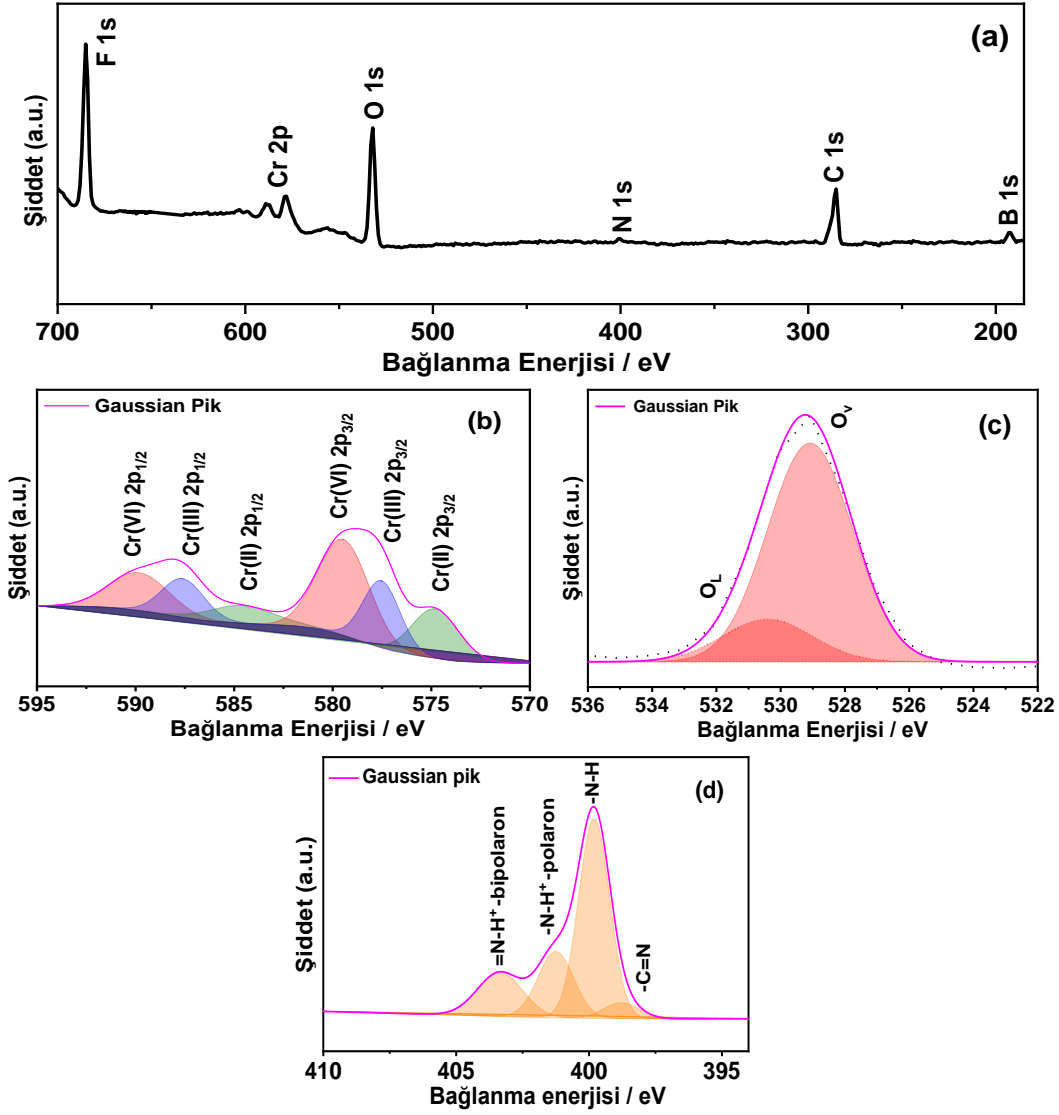


Şekil 4. GF yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kaplamanın (a) (b) FESEM-SE görüntüleri, (c) Cr ve (d) O EDX haritalamaları.



Şekil 5. GF yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kaplamanın çeşitli büyütmelemlerde TEM görüntüleri.

GF yüzeyine asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy/CrO_x kompozit kaplama XPS ile incelendi. Genel XPS spektrumunda PPy yapısından kaynaklanan C 1s, N 1s, B 1s, ve F 1s pikleri ve CrO_x yapısından kaynaklanan O 1s ve Cr 2p pikleri gözlemlendi (Şekil 6. (a)). 568 ve 594 eV arası yüksek çözünürlükte taranarak elde edilen geniş pikler dekonvole edildiğinde sırasıyla Cr(II) 2p_{1/2} ve Cr(II) 2p_{3/2} pikleri 584,6 ve 574,8 eV'da, Cr(III) 2p_{1/2} ve Cr(III) 2p_{3/2} pikleri 587,6 ve 577,8 eV'da, Cr(VI) 2p_{1/2} ve Cr(VI) 2p_{3/2} pikleri de 589,8 ve 580,0 eV'da [8, 19, 20] belirlenmiştir (Şekil 6. (b)). Sulu ortamda yapılan benzer çalışmalarda [8, 12] susuz ortamdan (veya bu çalışmadan) farklı olarak sadece Cr(III) oksit elde edildiği bildirilmiştir. 536 ve 522 eV arası dekonvole edildiğinde (Şekil 6. (c)) 529,1 eV'daki pik latis oksijenine (O_l) ve 530,4 eV'daki pik oksijen eksikliğinden kaynaklanan kimyasal olarak adsorplanmış oksijene (O_v) atfedilebilir [21]. Cr ve O'ya ait bu veriler oksijen eksikliğine sahip krom oksit oluşumuna işaret etmektedir. Literatürde de bilindiği gibi metal oksitlerde oksijen eksikliği yük transferini kolaylaştırmaktadır [22, 23]. 394 ve 410 eV arası dekonvole edildiğinde -C=N (kinoid), -N-H (benzenoid), -N-H⁺ (polaron) ve =N-H⁺ (bipolaron) pikleri 398,8 eV, 399,8 eV, 401,2 eV ve 403,3 eV'da [24, 25] belirlendi (Şekil 6. (d)). Kompozitin katkılama seviyesi spektrumda polaron ile bipolaron piklerinin altındaki alanın bütün piklerin toplam alanına oranı alınarak hesaplandı [25], ve 0,32 olarak bulundu. Katkılama seviyesi 0,33 olduğunda PPy tam kapasiteyle şarj-deşarj edilebildiğinden [26, 27] burada sentezlenen PPy/CrO_x kompozitinin de tam kapasiteye yakın çalışabileceği sonucu çıkarılabilir.

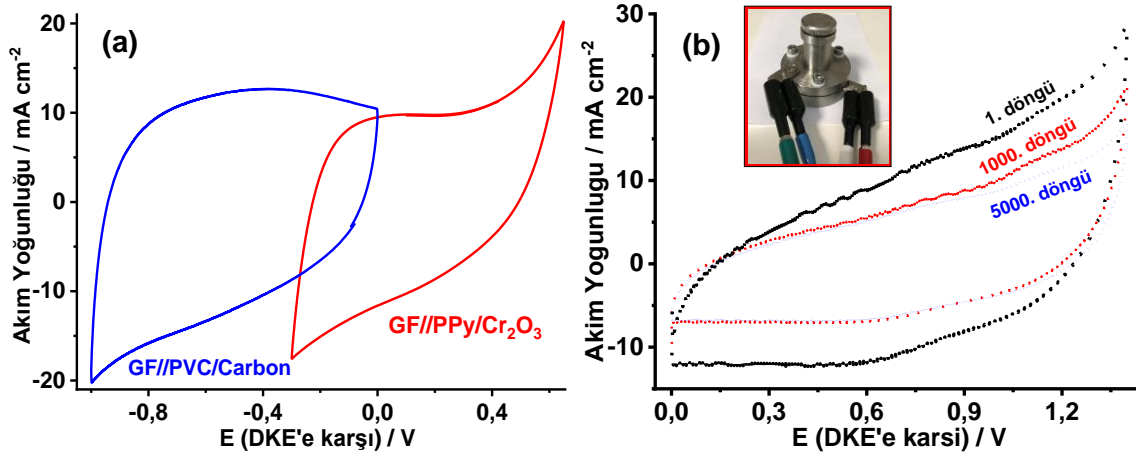


Şekil 6. GF elektrot yüzeyine sentezlenen PPY/CrO_x kaplamanın (a) genel XPS spektrumu, (b) Cr 2p, (c) N 1s ve (d) O 1s XPS taramaları.

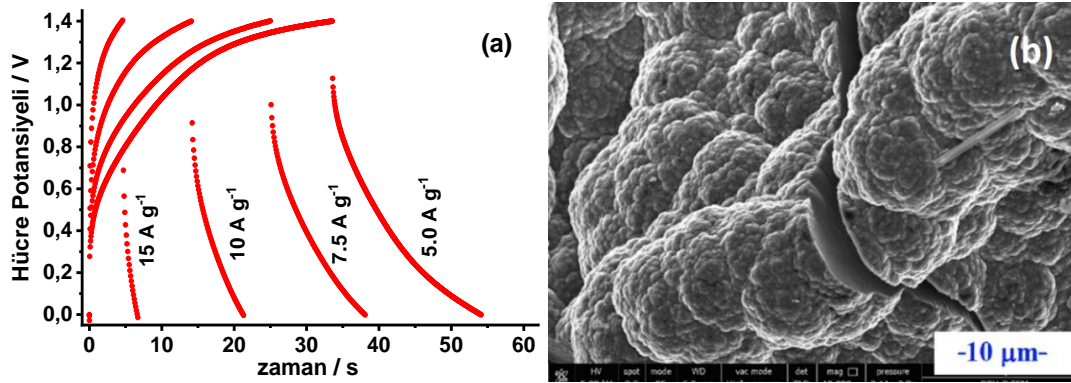
C. PPY/CrO_x Kaplı Grafit Folyo Esaslı Asimetrik Süperkapasitör Hücresi

Asimetrik süperkapasitör hücrede kullanmak amacıyla PPY/CrO_x kompozit kaplı GF anodu ile PVC/karbon [28] kaplı GF katodu hazırlandı ve elektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu hücrede CV ile 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde ayrı ayrı incelendi. Şekil 7. (a)'dan görüldüğü gibi karbon bazlı elektrot (-1,0 V) – (0,0 V) aralığında ve kompozit kaplı elektrot (-0,3 V) – (0,65 V) aralığında kapasitif davranış sergilemektedir. Polivinilalkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti cam mikrofiber kağıdın her iki yönüne uygulandıktan sonra anot ve katot yerleştirilerek test hücresi hazırlandı ve 1,4 V aralığında CV'si alındı (Şekil 7. (b)). CV'nin dikdörtgene yakın şekli hazırlanan süperkapasitör hücrenin kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca 5,0-15 A g⁻¹ akım yoğunluğunda hücrenin şarj-deşarj testleri gerçekleştirildi (Şekil 8. (a)). Şarj-deşarj eğrilerinde kapasitif özelliği gösteren neredeyse üçgen tipi davranış sergilenmiştir. IR düşmesi (5,4 ohm cm²) yüzünden bu davranışta bir miktar sapma görülmesinin nedeni yavaş faradayik redoks kinetiği bir başka deyişle elektrolitin elektrot malzemesine giriş çıkışında difüzyon sınırlaması olmalıdır. Süperkapasitörün şarj sırasında kompozitte bulunan PPY, PPY⁺ ya yükseltgenirken krom düşük değerlikli yükseltgenme basamaklarından kademeli olarak yüksek değerlikli türlerine yükseltgenmekte,deşarjı sırasında da bunun tam tersi gerçekleşmektedir [8, 10, 12, 20]. Akım yoğunluğu arttıkçadeşarj süreleri azalmakta, 5 A g⁻¹'den 15 A g⁻¹'e arttırıldığında enerji yoğunluğu 20,1 Wh kg⁻¹'den 7,30 Wh kg⁻¹'e azalırken, güç yoğunluğu 3,50 kW kg⁻¹'den 10,5 kW kg⁻¹'e artmaktadır (Tablo 2). 15 A g⁻¹ için kulombik verim 56,7 iken döngü ömrü 1000 döngüden sonra %68 ve 5000 döngüden sonra %57'dir. Döngü ömrüyle ilgili bu sonuçlar CV eğrileri ile uyum içindedir. Anodun post-mortem analizi 5000 döngüden sonra

FESEM-SE ile gerçekleştirildi. Şarj-deşarj sırasında elektrolitin yapıya girip çıkması ile polimerin şişip büzülmesi sonucunda Şekil 8. (b)'de görüldüğü gibi yüzeyde çatlaklar oluşmuştur; bu da döngü kaybının en önemli sebebi olmalıdır.



Şekil 7. (a) Üç elektrotlu hücrede PPy/CrO_x kompozit kaplı ve PVC/karbon kaplı GF elektrotların 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde alınan CV'leri (b) PVA/Li₂SO₄ içerisinde PPy/CrO_x kaplı anot ve PVC/karbon kaplı katot esaslı asimetrik hücrenin CV'si, tarama hızı: 50 mV s⁻¹.

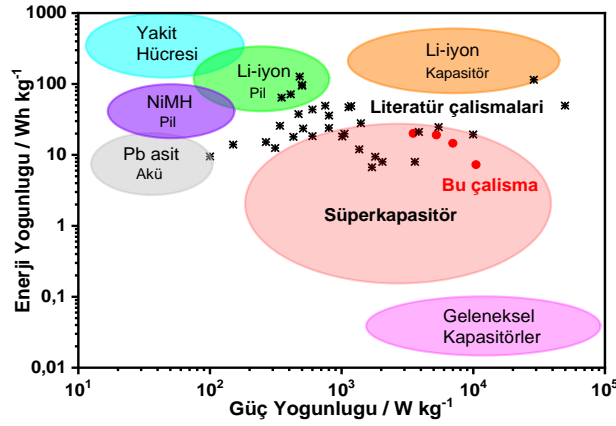


Şekil 8. PPy/CrO_x kompozit kaplı GF anodu ile PVC/karbon kaplı GF katodun PVA/Li₂SO₄ elektrolitinde hazırlanan asimetrik hücrenin (a) 5,0-15 A g⁻¹ akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri ve (b) 5000 döngü GCD sonrası hücreden çıkartılan anot elektrodun FESEM-SE görüntüsü.

Tablo 2. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücrenin çeşitli akım yoğunluklarında enerji ve güç yoğunlukları.

J / A g ⁻¹	E / Wh kg ⁻¹	P / kW kg ⁻¹	Kulombik verim / %
5,0	20,1	3,50	61,2
7,5	19,1	5,25	54,2
10	14,6	7,00	53,5
15	7,30	10,5	56,7

Şekil 9'da bu çalışmada hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücrenin elektrokimyasal performansı metal oksit/iletken polimer esaslı literatür verileriyle karşılaştırılarak Ragone grafiği olarak sunulmuştur. Hazırlanan hücre, literatürde yüksek akım yoğunluklarında (0,25-1,00 A g⁻¹) test edilen ve sulu ortamda sentezlenen krom oksit-iletken polimer esaslı süperkapasitör çalışmaları [5, 16, 29-33] arasında en yüksek enerji ve güç yoğunluğuna ve en yüksek hücre çalışma potansiyeline sahiptir. Bunun nedeni asetonitril ortamında Cr(II), Cr(III), Cr(VI) yükseltgenme basamaklarını içeren CrO_x'in sentezlenebilmesi ve kompozite psödokapasitif katkı sunabilmesi olmalıdır. Sonuç olarak CrO_x'in PPy'ye enkapsüle edilmesi ile literatürde verilen diğer kompozitlerle rekabet edebilen elektrokimyasal özelliklere sahip bir anot aktif malzemesinin elde edilebildiği ortaya çıkmıştır.



Şekil 9. Bu çalışma kapsamında hazırlanan süperkapasitör hücre performansının literatürdekilerle karşılaştırılmasını gösteren Ragone eğrisi [5, 8, 9, 12, 14, 16, 29-63].

IV. SONUÇLAR

PPy/CrO_x nano kompoziti, Py monomeri ve Cr(BF₄)₃ içeren asetonitril/HBF₄/LiBF₄ çözeltilisinde (-0,3 V) – (0,65 V) arasında çok döngülü dönüşümlü voltametri yöntemiyle GF yüzeyine sentezlendi. PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun 4 mg cm⁻² kütle yüklemesi için spesifik kapasitansı 150 F g⁻¹'dir, bu değer PPy kaplamanınkine göre daha yüksektir. PPy/CrO_x kompozitinin XPS analizinden PPy'nin 0,3 oranında katkılı olduğu belirlendi. Ayrıca kompozitin yapısında Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI) pikleri ile latis oksijen (O_{1s}) pikinin varlığı asetonitril ortamında Cr(BF₄)₃'den CrO_x'in sentezlenebildiğini doğruladı, CrO_x'in GF yüzeyinde yaprak tipi yapılaraya sahip sünger morfolojisinde büyüdüğü gözlenirken, kompozitin içine enkapsüle olduğu ve %6 oranında homojen olarak dağıldığı belirlendi. Bu nedenle az miktarda CrO_x'in psödokapasitif özelliği nedeniyle kompozitin spesifik kapasitansına katkı sağladığı belirlenmiştir. TEM görüntülerinden nano ölçekli kompozitin grafit tabakalarına interkale olduğu gözlemlendi. Anot aktif malzeme olarak GF yüzeyine PPy/CrO_x kompozit kaplama ve katot aktif malzeme olarak PVC/karbon kaplama kullanılarak polivinil alkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetrik süperkapasitör hücresi hazırlandığında 5 A g⁻¹'de enerji yoğunluğu 20,1 Wh kg⁻¹ ve güç yoğunluğu 3,50 kW kg⁻¹ sergiledi. %56,7 kulombik verimi ile 5000 döngüden sonra hücrenin döngü ömrü %57 olarak bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Gorduk, O., et al., (2020). One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, 44(11): 9093-9111.
- [2] Kalyon, H.Y., et al., (2022). Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 48: 103699.
- [3] Yeşilbağ, Y.Ö., (2020). Süperkapasitör elektrot için MnCo₂S₄ nanotellerin iki aşamalı sentezi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3).
- [4] Tuzluca, F.N., (2020). Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak 3D-Ni Köpük Üzerinde Büyüyen Çiçek-Benzeri ZnCo₂O₄ Nanotel Dizilerinin Araştırılması. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3).
- [5] Zhang, M., et al., (2020). Improving electrochemical performance of hollow Cr₂O₃/CrN nanoshells as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856.
- [6] Arvas, M.B., et al., (2023). Construction of Phthalocyanine-Titanium Dioxide/Graphene/Polyaniline Composite Electrodes by Electrochemical Method for Supercapacitor Applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12(3): 031008.
- [7] Inamdar, H.K., et al., (2019). Polypyrrole/Cr₂O₃ hybrid nanocomposites (NCs) prepared for their structural, morphological, optical and conductivity studies. *Composites Communications*, 14: 21-28.
- [8] Asen, P., S. Shahrokhian, and A.I. zad, (2018). Ternary nanostructures of Cr₂O₃/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823: 505-516.
- [9] Chen, B., et al., (2017). A Cr₂O₃/MWCNTs composite as a superior electrode material for supercapacitor. *RSC Advances*, 7(40): 25019-25024.
- [10] Ullah, S., et al., (2015). A novel Cr₂O₃-carbon composite as a high performance pseudo-capacitor electrode material. *Electrochimica Acta*, 171: 142-149.
- [11] Xu, X., et al., (2015). Cr₂O₃: a novel supercapacitor electrode material with high capacitive performance. *Materials Letters*, 142: 172-175.
- [12] Kharade, P.M., et al., (2017). Layered PPy/Cr₂O₃ as a supercapacitor electrode with improved electrochemical performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(23): 17908-17916.

- [13] Shafi, I., E. Liang, and B. Li, (2021). Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 851: 156046.
- [14] Korkmaz, A.R., E. ÇEpnİ, and H. ÖZtÜrk DoğAn, (2020). Cr₂O₃ Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. *Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*.
- [15] SuongáOu, F., (2008). Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, (20): 2373-2375.
- [16] Joseph, A., et al., (2022). Amorphous Cr₂O₃ Sheets: A Novel Supercapacitor Electrode Material. *ChemistrySelect*, 7(40).
- [17] Wu, L., et al., (2023). MnO₂ Intercalation-Guided impedance tuning of Carbon/Polypyrrole double conductive layers for electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 460: 141749.
- [18] El-Khodary, S.A., et al., (2019). Preparation of polypyrrole-decorated MnO₂/reduced graphene oxide in the presence of multi-walled carbon nanotubes composite for high performance asymmetric supercapacitors. *Physica B: Condensed Matter*, 556: 66-74.
- [19] Chen, Y., et al., (2018). Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon. *Materials (Basel)*, 11(2).
- [20] Liu, D., et al., (2020). Determination of chromium valence state in the CaO–SiO₂–FeO–MgO–CrO_x system by X-ray photoelectron spectroscopy. *High Temperature Materials and Processes*, 39(1): 351-356.
- [21] Karaca, E., et al., (2023). Schottky contact of nano-BiO_x thin film synthesized galvanostatically on stainless steel in acetonitrile. *Optik*, 285: 170945.
- [22] Lv, H., et al., (2020). A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, 12(1).
- [23] Wang, L., et al., (2019). Synthesis, characterizations, and utilization of oxygen-deficient metal oxides for lithium/sodium-ion batteries and supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews*, 397: 138-167.
- [24] Çekiç, M.G., E. Karaca, and N.Ö. Pekmez, (2023). A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbO_x composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 293.
- [25] Liang, L., G. Chen, and C.-Y. Guo, (2017). Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(2): 380-386.
- [26] Gemeay, A.H., et al., (2019). Chemical Preparation of Manganese Dioxide/Polypyrrole Composites and Their Use as Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(12): 4190-4195.
- [27] Momma, T., et al., (1994). Electrochemical Properties of a Polypyrrole Polystyrenesulfonate Composite Film and Its Application to Rechargeable Lithium Battery Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(9): 2326-2331.
- [28] Karaca, E., et al., (2022). Nano MnO_x encapsulated pyrrole-carbazole copolymer and polyvinyl chloride/carbon-coated flexible electrodes for solid-state supercapacitor cell. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [29] Kansal, S., et al., (2023). High performing supercapacitors using Cr₂O₃ nanostructures with stable channels-theoretical and experimental insights. *Materials Science and Engineering: B*, 293.
- [30] Maheshwaran, G., et al., (2022). Synergistic effect of Cr₂O₃ and Co₃O₄ nanocomposite electrode for high performance supercapacitor applications. *Current Applied Physics*, 36: 63-70.
- [31] Sharma, M., et al., (2021). Single step fabrication of nanostructured Cr₂O₃-MoO₂ composite flexible electrode for top-notch asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 555.
- [32] Shafi, I., E. Liang, and B. Li, (2021). Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 851.
- [33] Maheshwaran, G., et al., (2021). Exploration of Cr₂O₃-NiO nanocomposite as a superior electrode material for supercapacitor applications. *Materials Letters*, 300.
- [34] Zhang, G., et al., (2022). Facial Synthesis of Fe₃O₄/PPy Core–Shell Composite Electrode Material for Boosted Supercapacity. *Energy & Fuels*, 36(9): 5018-5026.
- [35] Xue, J., et al., (2020). High-performance ordered porous Polypyrrole/ZnO films with improved specific capacitance for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 256: 123591.
- [36] Naseeb, I., et al., (2022). Interfacial polymerization synthesis of polypyrrole and sodium metavanadate (PPy/NaVO₃) composite as an excellent performance electrode for supercapacitors. *Results in Chemistry*, 4: 100446.
- [37] El Nady, J., et al., (2022). One-step electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Scientific Reports*, 12(1): 1-10.
- [38] Wang, W., et al., (2012). Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *Rsc Advances*, 2(27): 10268-10274.
- [39] Shen, Z.-M., et al., (2022). Facile co-deposition of NiO-CoO-PPy composite for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 51: 104475.

- [40] Hamidouche, F., et al., (2022). Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO₂/polypyrrole composites for supercapacitor applications. *Journal of Molecular Structure*, 1251: 131964.
- [41] Xu, M., et al., (2022). High-capacity Bi₂O₃ anode for 2.4 V neutral aqueous sodium-ion battery-supercapacitor hybrid device through phase conversion mechanism. *Journal of Energy Chemistry*, 65: 605-615.
- [42] Mane, S.A., et al., (2022). Facile synthesis of flower-like Bi₂O₃ as an efficient electrode for high performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 926.
- [43] Yang, S.J., et al., (2021). Electrochemical performance of Bi₂O₃ supercapacitors improved by surface vacancy defects. *Ceramics International*, 47(6): 8290-8299.
- [44] Chang, X., et al., (2022). Formation of monoclinic α -Bi₂O₃ nanosheet-assembled hollow spheres as a high-performance electrode for supercapacitor. *Ionics*, 28(10): 4769-4777.
- [45] Xu, J., et al., (2022). Oxygen-vacancy abundant alpha bismuth oxide with enhanced cycle stability for high-energy hybrid supercapacitor electrodes. *J Colloid Interface Sci*, 609: 878-889.
- [46] Liu, Y.X., et al., (2022). Enhanced supercapacitor performance of Bi₂O₃ by Mn doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 914.
- [47] Shaikh, Z.A., et al., (2020). Facile synthesis of Bi₂O₃@MnO₂ nanocomposite material: A promising electrode for high performance supercapacitors. *Solid State Sciences*, 102.
- [48] Singh, S., et al., (2019). Synthesis of Bi₂O₃-MnO₂ Nanocomposite Electrode for Wide-Potential Window High Performance Supercapacitor. *Energies*, 12(17).
- [49] Ng, C.H., et al., (2018). Effects of Temperature on Electrochemical Properties of Bismuth Oxide/Manganese Oxide Pseudocapacitor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(6): 2146-2154.
- [50] Nagaraju, M., et al., (2023). Facile one-step synthesized hierarchical Bi₂O₃/Bi₁₂Mn₁₂O₄₄ composite as a long-term stable and high-performance electrode for hybrid supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 947.
- [51] Yu, Z.L., et al., (2022). Bi₂O₃ nanosheet-coated NiCo₂O₄ nanoneedle arrays for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [52] Zhang, W.J., et al., (2021). High performance Bi₂O₂CO₃/rGO electrode material for asymmetric solid-state supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 855: 157394.
- [53] Shanmugapriya, V., et al., (2022). Enhanced electrochemical performance of mixed metal oxide (Bi₂O₃/ZnO) loaded multiwalled carbon nanotube for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [54] Ghule, B.G., et al., (2022). Bismuth oxide-doped graphene-oxide nanocomposite electrode for energy storage application. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 651.
- [55] Üner, O., et al., (2021). Facile preparation of commercial Bi₂O₃ nanoparticle decorated activated carbon for pseudocapacitive supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(12): 15981-15994.
- [56] Shinde, N.M., et al., (2019). Ultra-rapid chemical synthesis of mesoporous Bi₂O₃ micro-sponge-balls for supercapattery applications. *Electrochimica Acta*, 296: 308-316.
- [57] Sudhakaran, M.S.P., R. Raju, and J.H. Youk, (2023). Polypyrrole-derived N-doped CNT nanocomposites decorated with CoNi alloy nanoparticles for high-performance supercapacitor electrodes. *Applied Surface Science*, 619.
- [58] Shaikh, Z.A., et al., (2023). Sponge-Supported Low-Temperature Chemical Synthesis of the Hybrid Bi₂O₃@Ppy Electrode Material for Energy-Storage Devices. *Energy & Fuels*, 37(5): 4048-4057.
- [59] BoopathiRaja, R., et al., (2023). Shape-controlled synthesis of polypyrrole incorporated urchin-flower like Ni₂P₂O₇ cathode material for asymmetric supercapacitor applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 151: 110634.
- [60] Ghanbari, R. and S.R. Ghorbani, (2023). High-performance nickel molybdate/reduce graphene oxide/polypyrrole ternary nanocomposite as flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 60: 106670.
- [61] Gong, S.H., et al., (2022). NiCoO(2) and polypyrrole decorated three-dimensional carbon nanofiber network with coaxial cable-like structure for high-performance supercapacitors. *J Colloid Interface Sci*, 628(Pt A): 343-355.
- [62] Karaca, E., K. Pekmez, and N.O. Pekmez, (2018). Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 273: 379-391.
- [63] Karaca, E., et al., (2019). Galvanostatic synthesis of nanostructured Ag-Ag₂O dispersed PPy composite on graphite electrode for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, 44(1): 158-170.



Araştırma Makalesi - Research Article

Çok Bantlı ve Çok İşlevli Lineerden Dairesel Polarizasyona Dönüşüm Bandını İyileştiren Metayüzey Polarizasyon Dönüştürücü

Multi-Band and Multi-Functional Metasurface Polarization Converter Improving Linear to Circular Polarization Conversion Band

Öznur Türkmen Küçüksarı^{1*}

Geliş / Received: 13/07/2023

Revize / Revised: 29/08/2023

Kabul / Accepted: 27/09/2023

ÖZ

Bu çalışmada, arka yüzeyi metal ile kaplı bir FR4 plaka üzerine iç içe yerleştirilmiş iki yarıklı iki metal halka ve en içe yerleştirilmiş bir yarıklı dairesel yamadan oluşan yansıtıcı çok işlevli bir metalmalzeme polarizasyon dönüştürücü tasarlanmıştır. Önerilen polarizörün 2-12 GHz arasında davranışı incelenmiştir. 4.64 GHz önerilen yapının en düşük çalışma frekansıdır. Dört bölgede (5.42-5.44 GHz, 7.28-7.34 GHz, 8.05-8.07 GHz ve 11.57-11.59 GHz) dar bantlı doğrusaldan doğrusala (LTL) neredeyse ideal polarizasyon dönüşümü elde edilmiştir. İki bantta (4.64-4.71 GHz ve 8.7-10.43 GHz) ise doğrusaldan dairesele (LTC) neredeyse ideal polarizasyon dönüşümü elde edilmektedir. Bu polarizasyon dönüştürücü için sayısal benzetimler yaygın olarak kullanılan CST elektromanyetik simülasyon programı ile gerçekleştirilmiştir. LTL bantlarında doğrusal dönüşüm için gerekli olan polarizasyon dönüşüm oranı (PCR) ≈ 1 ve eliptiklik değeri (e) ≈ 0 sağlanmıştır. LTC bantlarında ise dairesel dönüşüm için gerekli olan PCR ≈ 0.5 ve $e \approx -1$ sağlanmıştır. Önerilen ve referans verilen bazı polarizasyon dönüştürücülerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Metayüzey Polarizasyon Dönüştürücü, Çok İşlevli Dönüştürücü, Doğrusaldan Doğrusala Dönüştürme, Doğrusaldan Dairesele Dönüşüm Bandını İyileştirme, Çok Bantlı Dönüştürücü

ABSTRACT

In this study, a metasurface multifunctional reflective polarization converter consisting of two metal rings with two slots and a circular patch with an innermost slot is designed on an FR4 plate with a metal back surface. The behavior of the proposed polarizer between 2-12 GHz is investigated. 4.64 GHz is the lowest operating frequency of the proposed structure. An almost ideal narrow band linear to linear (LTL) polarization conversion is obtained at four regions such as 5.42-5.44 GHz, 7.28-7.34 GHz, 8.05-8.07 GHz and 11.57-11.59 GHz. An almost ideal polarization conversion from linear to circular (LTC) in two bands is obtained at 4.64-4.71 GHz and 8.7-10.43 GHz. Numerical simulations for this polarization converter are carried out with CST which is a widely used electromagnetic simulation program. In LTL bands, polarization conversion ratio (PCR) ≈ 1 and ellipticity (e) ≈ 0 required for a linear conversion are achieved. In LTC bands, PCR ≈ 0.5 and $e \approx -1$ required for a circular conversion are provided. A comparison between the proposed and some referenced polarization converters is performed.

Keywords- Metasurface Polarization Converter, Multi-Functional Converter, Linear to Linear Conversion, Improved Linear to Circular Conversion Band, Multiband Polarizer

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: oznur.kucuksari@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2177-3793>)
Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe Kampüsü, Kocaeli, Türkiye

I. GİRİŞ

Polarizasyon dönüştürücüler, gelen bir elektromanyetik dalganın polarizasyonunu belirli frekans bandında değiştiren aygıt veya yüzeylerdir [1]. Elektromanyetik alanların polarizasyon dönüşümü antenler, radar haberleşmesi ve hassas algılayıcılar gibi birçok alanda önemlidir [1-2]. Minyatürizasyon ve bant genişletme gibi önemli avantajlar sunduğu için genelde periyodik olarak tekrarlanan birim hücrelerden oluşan metayüzeyler yeni polarizasyon dönüştürücülerin tasarımında ya da geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Metayüzey temelli literatürde birçok polarizasyon dönüştürücü çalışması bulunmaktadır [1-20]. Bu çalışmalar yansıtıcı türü anizotropik metayüzey [1, 18] ya da iletim türü şiral metayüzeyler [4-6] kullanılarak yapılan polarizörler olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Mikrodalga [1-14] ya da Terahertz [15-17] bandı gibi değişik bantlarda tasarımlar gerçekleştirilebilir. Tasarımlar ayrıca çok bantlılık [3-7], çoklu polarizasyon dönüşümü [3, 4, 11] ve geniş bantta dönüşüm [9, 12, 13] gibi farklı özelliklere sahip olabilir. Yansıtıcı türü anizotropik metayüzey tasarımlar genelde arka tarafı tamamen metal ile kaplı bir dielektrik tabaka üzerine anizotropik şekiller basılarak elde edilirler [18].

Çift bantlı LTC (9.1-16.5 GHz, 20-25.4 GHz) polarizasyon dönüşümü ve tek bantlı LTL (17.4-18.9 GHz) polarizasyon dönüşümü için çift katmanlı metalik L-modellerinden oluşan bir polarizör çalışılmıştır [7]. Çok bantlı LTL ve LTC polarizasyon dönüşümü 3.6 mm kalınlığındaki bir dielektrik tabaka üzerine çapraz olarak yerleştirilmiş altıgen metalik parçalar yerleştirilerek elde edilmiştir [3]. Çift bantlı LTC dönüşümü (5.95-8.8 GHz, 12.68-15.58 GHz) ve tek bantlı LTL dönüşümü (9.33-11.77 GHz) 3.1 mm kalınlığında alt tabakaya sahip bir FR4 üzerinde iç çapraz yapıları ve dıştaki iki serpantin çizgi çiftini aşındıran bir polarizör önerilmiştir [11]. Kaynak [8]'de metal destekli bir yalıtkan tabaka üzerine kelebek şekilli yamalar kullanarak 4.2-4.9 GHz bant genişliğini kapsayan yeniden yapılandırılabilir bir polarizasyon dönüştürücü tasarlanmıştır. Bu çalışmada polarizasyon durumu, öngerilim voltajı değiştirilerek ayarlanmıştır. Kaynak [9]'da verilen çalışmada yansıtıcı modunda 6.8-9.7 GHz bandında LTL polarizasyon dönüşümü yapan tasarım üzerinde çalışılmıştır. Kaynak [10]'da 5.35-6.3 GHz bant genişliğinde çalışan çok katmanlı bir topoloji kullanan daireselden doğrusala polarizasyon (CTL) dönüştürücü önerilmiştir. Kaynak [1]'de S/C/X bantlarında metal destekli bir FR4 tabaka üzerine basılmış iki bağlı metal halka ve iki bağlantısız metal kare yamadan oluşan birim hücreye sahip çok bantlı yansıtıcı metamatizasyon polarizasyon dönüştürücü çalışılmıştır.

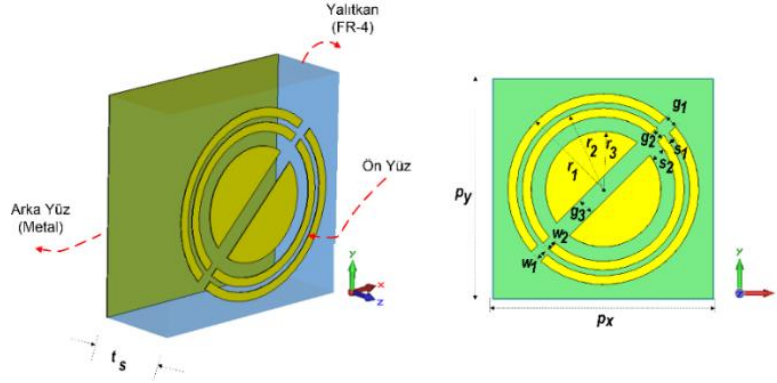
Bu çalışmada tasarım açısından daha az karmaşık bir yöntem olan yansıtıcı türü anizotropik metayüzey tasarımı yapılmıştır. Önerilen yapı arka yüzeyi metal ile kaplı bir FR4 plaka üzerine iç içe yerleştirilmiş iki yarıklı iki metal halka ve en içe yerleştirilmiş bir yarıklı dairesel yamadan oluşan basit bir geometriye sahiptir. Literatürde yaygın olarak karşılaşılan sonuçları yanlış değerlendirme durumunun [14, 15, 17] önüne geçmek için yansıma büyüklüğü, bağlı faz farkı, polarizasyon dönüşüm oranı, eliptiklik ve eksenel oran eş zamanlı olarak değerlendirilerek polarizasyon dönüştürücünün çalışma bandına ve polarizasyon durumuna karar verilmiştir. Önerilen yapı dört frekans civarında (5.42-5.44 GHz, 7.28-7.34 GHz, 8.05-8.07 GHz ve 11.57-11.59 GHz) dar bantlı LTL polarizasyon dönüşümü sağlamaktadır. Önerilen yapı iki bantta (4.64-4.71 GHz, 8.7-10.43 GHz) LTC polarizasyon dönüşümü sağlamaktadır. 8.7-10.43 GHz = 1.73 GHz'lik geniş bir bantta oldukça kararlı mükemmel yakın LTC bölgesi elde edilmiştir. Önerilen çalışmada ideal LTC bandının sistematik şekilde nasıl genişletildiği gösterilmiştir. Ayrıca polarizasyon dönüştürücüler konusunda çok az sayıda Türkçe literatür [18] bulunmaktadır. Çalışma bu yönüyle de Türkçe literatüre katkı sağlayacaktır. Tasarlanan yapının literatürde bulunan bazı yapılarla karşılaştırması yapılmıştır.

II. POLARİZASYON DÖNÜŞTÜRÜCÜ TASARIMI

A. Birim Hücre Tasarımı

Önerilen çok fonksiyonlu polarizasyon dönüştürücünün birim hücrenin perspektif ve önden görünüşleri Şekil 1’de verilmiştir. Tasarım parametreleri Şekil 1 üzerine yazılmıştır. Polarizasyon dönüştürücü, kolay erişilebilir bir yalıtkan tabaka olan FR4 plaka kullanılarak tasarlanmıştır. Tabakanın dielektrik sabiti $\epsilon_r=4.3$, kayıp tanjantı $\tan \delta = 0.0009$ değerlidir. Yalıtkan tabakanın kaplaması iletkenliği $\sigma=5.8 \times 10^7$ S/m ve kalınlığı $t_m=0.035$ mm olan bakırdır. Yapının birim hücresi, köşegenlerden iki kesiğe sahip iki metal dairesel halka ve en içte kesikli metal dairesel yamadan oluşmaktadır. Tasarlanan polarizasyon dönüştürücü, x ve y yönleri boyunca periyodik olarak tekrarlanan bu metal birim hücrelerden oluşmaktadır. Yalıtkan tabakanın arka tarafı tamamen metal kısma sahiptir.

CST Mikrodalga Stüdyosunun “Frequency Domain Solver” yazılımıyla, tasarlanan birim hücrenin x ve y yönleri boyunca periyodik sınır koşulu (unit cell) kullanılarak periyodik olarak tekrarlanması sağlanmıştır. z yönünde ise yapının yansımaya ve iletim karakteristiğini elde edebilmek için açık sınır koşulu (open-add space) tanımlanmıştır. Yapının optimum boyutlarına detaylı parametrik çalışmalar sonucunda karar verilmiştir. Tasarlanan birim hücrenin x ve y yönleri boyunca uzunluğu $p_x=p_y=10$ mm’dir. Dış ve iç halkanın genişliğini sırasıyla $w_1 = w_2=0.4$ mm’dir. r_1 , r_2 ve r_3 dairesel yapıların yarıçaplarına karşılık gelmektedir. $r_1=4.3$ mm, $r_2=3.65$ mm ve $r_3=2.6$ mm olarak seçilmiştir. s_1 ve s_2 dairesel yapılar arasındaki mesafeyi göstermektedir. $s_1=0.25$ mm ve $s_2=0.65$ mm olarak seçilmiştir. $g_1=0.6$ mm, $g_2=0.4$ mm ve $g_3=0.8$ mm ise dairesel yapıların birim hücre köşegeni doğrultusunda açıklık genişliğidir.



Şekil 1. Tasarlanan polarizasyon dönüştürücü birim hücrenin perspektif(sol) ve ön(sağ) görünüşü.

B. Teori ve Benzetim Sonuçları

Genelde polarizasyon dönüştürücüler yansıtıcı ya da ileten dönüştürücüler olarak iki grupta incelenir. Bu makalede çalışılan yapının arka tarafı tamamen metal olduğundan tasarlanan polarizasyon dönüştürücü yansıtıcı bir dönüştürücüdür. Doğrusal polarizasyonlu bir dalga, yansıtıcı bir yüzey üzerine geldiğinde yansıyan dalgalar hem eş-polarizasyonlu hem de çapraz-polarizasyonlu bileşenlerden oluşur. Gelen ve yansıyan elektrik alanlar arasındaki ilişki Eşitlik (1)’de verilen matris ile tanımlanır. i ve r sırasıyla gelen ve yansımaya ifade etmek için kullanılmıştır. Ayrıca, x ve y polarizasyon durumlarını göstermektedir [3].

$$\begin{bmatrix} E_x^r \\ E_y^r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{xx} & r_{xy} \\ r_{yx} & r_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^i \\ E_y^i \end{bmatrix} \quad (1)$$

Buradan y polarize gelen dalga için eş-polarizasyon (r_{yy}) ve çapraz-polarizasyon (r_{xy}) yansımaları aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$r_{yy} = E_y^r / E_y^i \quad (2)$$

$$r_{xy} = E_x^r / E_y^i \quad (3)$$

Yansımaya katsayıları, yansımaların genlik değerleridir. Doğrusaldan doğrusala ideal polarizasyon dönüşümü için, eş polarizasyon yansımaya katsayısı değerleri $|r_{yy}|=0$ ve çapraz polarizasyon yansımaya katsayısı değerleri $|r_{xy}|=1$ olmalıdır. Doğrusaldan dairesel polarizasyon dönüşümü içinse $|r_{yy}|$ ’nin ve $|r_{xy}|$ 0.7 yakın olmalıdır. Bağlı faz farkı ($\Delta\phi_{xy}$) ise Eşitlik (4)’teki gibidir. Şekil 2 ve Şekil 3’te sırasıyla yansımaların genlik ve faz değerleri verilmiştir.

$$\Delta\phi_{xy} = \phi_{yy} - \phi_{xy} = \arg(r_{yy}) - \arg(r_{xy}) \quad (4)$$

Polarizasyon dönüşüm bölgelerine karar verilirken göz önüne alınan diğer bir büyüklük polarizasyon dönüşüm oranı (PCR)'dir. PCR ise Eşitlik (5)'teki gibi verilebilir. Doğrusaldan doğrusala ideal polarizasyon dönüşümü için PCR=1, doğrusaldan dairesele ideal polarizasyon dönüşümü içinse PCR=0,5 olmalıdır. Şekil 4'te PCR değerleri verilmiştir.

$$PCR = |r_{xy}|^2 / (|r_{yy}|^2 + |r_{xy}|^2) \quad (5)$$

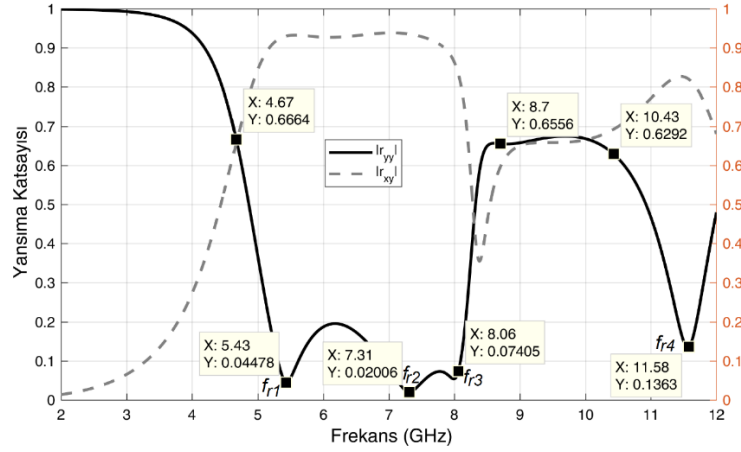
Ayrıca aksenal oran (AR) ve eliptiklik (e), polarizasyon dönüşümünü doğru değerlendirmek için diğer parametrelerle eşzamanlı olarak kullanılmalıdır. e ve AR Eşitlik (6)-(7)'da verilmiştir [11,1].

$$e = \frac{2|r_{yy}||r_{xy}|\sin(\Delta\phi_{xy})}{|r_{yy}|^2 + |r_{xy}|^2} \quad (6)$$

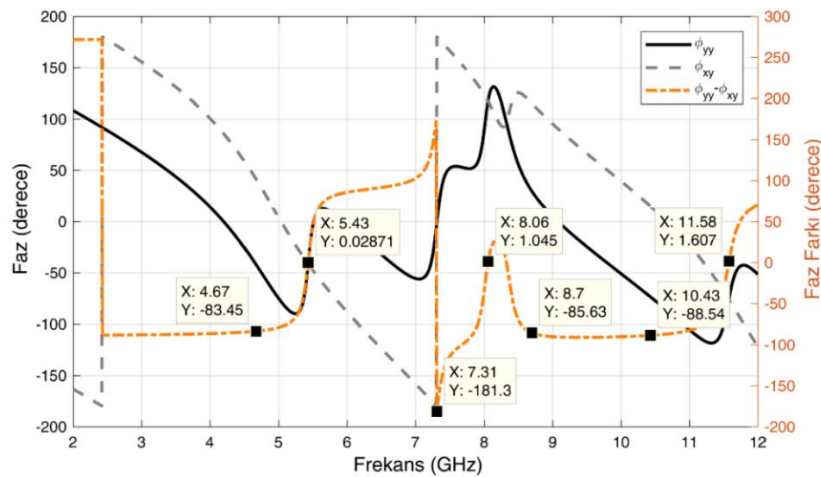
$$AR = \left(\frac{|r_{yy}|^2 + |r_{xy}|^2 + \sqrt{a}}{|r_{yy}|^2 + |r_{xy}|^2 - \sqrt{a}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Eşitlik 7'de $a = |r_{yy}|^4 + |r_{xy}|^4 + 2|r_{yy}|^2|r_{xy}|^2 \cos(2\Delta\phi_{xy})$ 'dir.

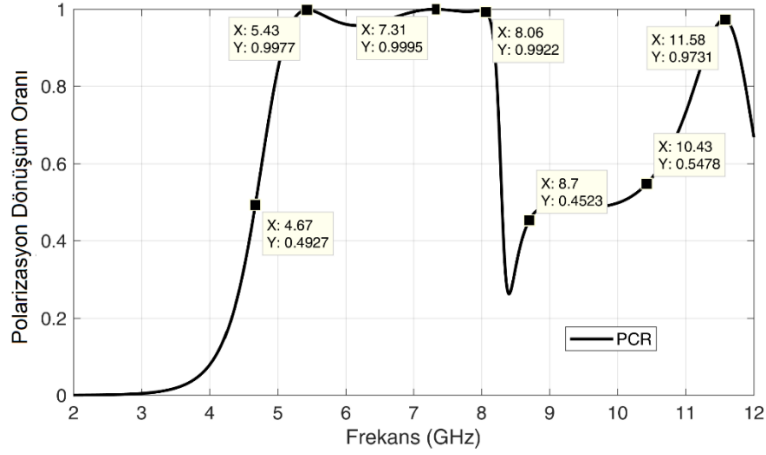
Doğrusaldan doğrusala ideal polarizasyon dönüşümü için $e=0$ ve $AR=\infty$, doğrusaldan dairesele ideal polarizasyon dönüşümü içinse $e=\pm 1$ ve $AR=0$ olmalıdır. Şekil 5 ve Şekil 6'da sırasıyla e ve AR değerleri verilmiştir. e değerinin 1'e eşit olması sağ elli dairesel polarizasyonu (RHPC) gösterirken -1'e eşit olması sol elli dairesel polarizasyonu (LHPC) gösterir.



Şekil 2. y yönünde polarize gelen dalga için simüle edilmiş eş polarizasyon (r_{yy}) ve çapraz polarizasyon (r_{xy}) yansıma büyüklükleri.

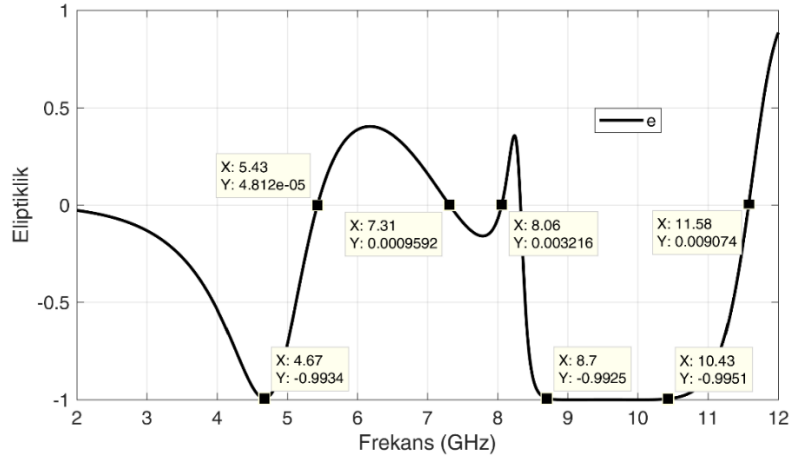


Şekil 3. Derece cinsinden y yönünde polarize gelen dalga için simüle edilmiş eş polarizasyon (r_{yy}) ve çapraz polarizasyon (r_{xy}) yansıma faz değerleri (solda) ve bağıl faz farkları (sağda).

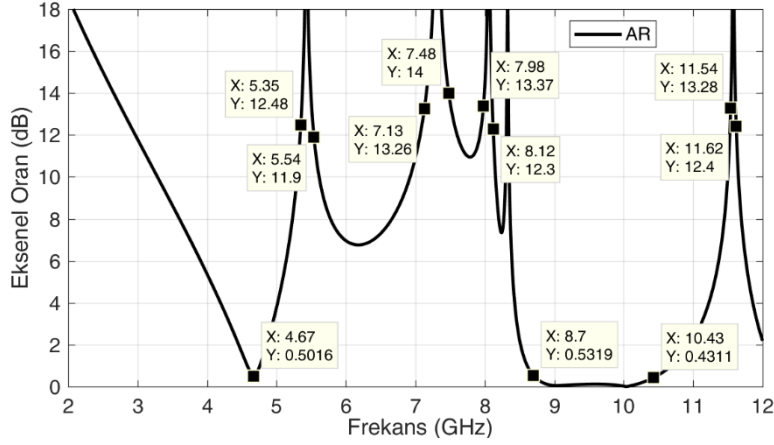


Şekil 4. Polarizasyon dönüşüm oranı (PCR).

Özet olarak ideal bir doğrusal polarizasyondan doğrusal polarizasyona dönüşüm durumu için, bu nicelikler aynı anda $PCR=1$, $\Delta\phi_{xy}=n\pi$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$), $e=0$, $AR=\infty$ olmalıdır. Öte yandan, ideal bir doğrusal polarizasyondan dairesel polarizasyona dönüşüm durumu için; $PCR=0.5$, $\Delta\phi_{xy}=n\pi/2$ ($n=\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$), $e=\pm 1$ ve $AR=0$ aynı anda sağlanmalıdır. Şekil 2-6'dan anlaşıldığı gibi tasarlanan polarizasyon dönüştürücü dört bölgede doğrusaldan doğrusala (LTL) polarizasyon dönüşümünü 5.42-5.44 GHz, 7.28-7.34 GHz, 8.05-8.07 GHz ve 11.57-11.59 GHz bantlarında sağlamaktadır. LTL dönüşüm bölgelerine karar verilirken $PCR \geq 0.95$ ve $e=0 \pm 0.01$ kriterlerinin aynı anda sağlanma şartı göz önüne alınmıştır. Doğrusaldan doğrusala (LTL) polarizasyon dönüşümü gerçekleşen bu bölgeler yapının f_{r1} , f_{r2} , f_{r3} ve f_{r4} olarak adlandırılan rezonans frekansları civarına denk gelmektedir. Ayrıca iki bölgede doğrusaldan dairesel (LTC) polarizasyon dönüşümü 4.64-4.71 GHz ve 8.7-10.43 GHz bandında elde edilmektedir. LTC dönüşüm bölgelerine karar verilirken $PCR = 0.5 \pm 0.05$ ve $-1 \leq e \leq -0.99$ kriterlerinin aynı anda sağlanma şartı göz önüne alınmıştır. Yapı diyagonal olarak simetrik olup x ve y yönünde polarize normal gelen dalga için yansımalar benzer özelliklere sahip olduğundan dolayı bu bölümde yalnız y polarize normal gelen dalga için sonuçlar verilmiştir.



Şekil 5. Eliptiklik (e) değerleri.



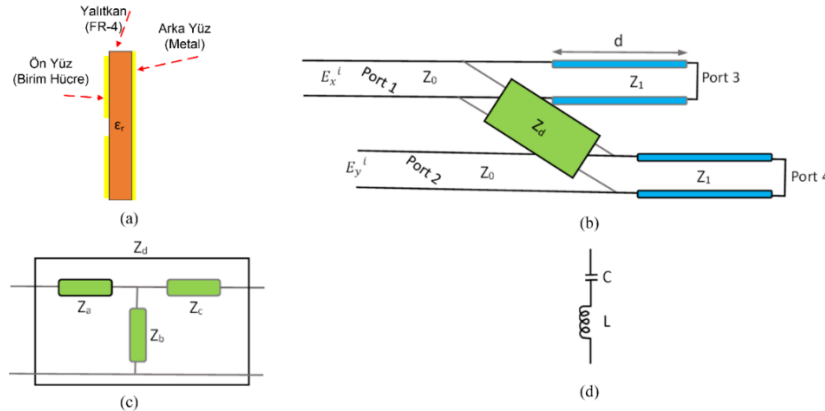
Şekil 6. dB cinsinden eksenel oran (AR).

C. Eşdeğer Devre Modeli

Tek katmanlı bir yansıtıcı polarizasyon dönüştürücünün genel geometrik yapısı Şekil 7 (a)'da verilmiştir. Böyle bir yansıtıcı polarizasyon dönüştürücü birim hücresi, Şekil 7 (b)'de verilen iki modlu Foster devre eşdeğeri ile modellenebilir [1, 18]. E_x^i ve E_y^i normal gelen x ve y polarizasyonlu dalgayı göstermektedir. $Z_1 = Z_0/\sqrt{\epsilon_r}$, Şekil 7 (b)'de mavi transmisyon hattı ile gösterilen d kalınlığına sahip yalıtkan tabakanın karakteristik empedansını ifade etmektedir. $Z_0 = 377\Omega$ serbest uzay dalga boyudur. ϵ_r tabakanın dielektrik sabitidir. Devrede yalıtkan tabakanın arka yüzü tamamen metal kaplamalı olduğu için Port 3 ve Port 4 kısa devre ile gösterilmiştir. Eşdeğer devredeki empedans matrisi Z_d ise Şekil (c)'de verildiği gibi bir T tipi devre ile verilebilir. Devrede Z_a, Z_b, Z_c ve Z_d toplu parametrelili (lumped) elemanlardır. Z_d için basitleştirilmiş bir seri LC devresi Şekil 7 (d)'de verilmiştir. Şekil 7 (d)'de verilen devre Bölüm II-F'de tasarımın elektriksel davranışını açıklamak için ayrıca kullanılacaktır. Devredeki L ve C yapının toplam endüktans ve kapasitans değerlerine karşılık gelmektedir. Empedans matrisi Z_d 'nin toplu parametrelili elemanlar ve yansıma katsayıları cinsinden ifadesi sırasıyla Eşitlik (8) ve Eşitlik (9)'da verilmiştir.

$$Z_d = \begin{bmatrix} Z_a + Z_b & Z_b \\ Z_a & Z_a + Z_c \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$Z_d = Z_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} \\ R_{yx} & R_{yy} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} \\ R_{yx} & R_{yy} \end{bmatrix} \quad (9)$$

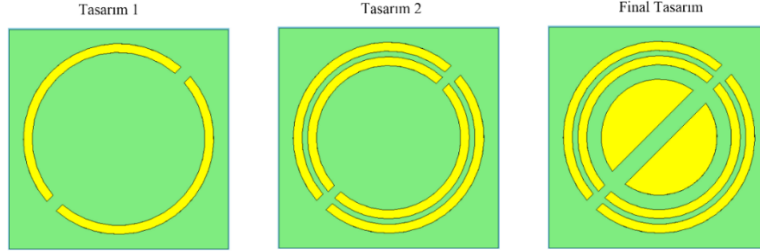


Şekil 7. (a) Tek katmanlı bir yansıtıcı polarizasyon dönüştürücü için genel geometrik yapı, (b) Eşdeğer devre, (c) Z_d için T tipi eşdeğer devre, (d) Z_d için basitleştirilmiş eşdeğer devre.

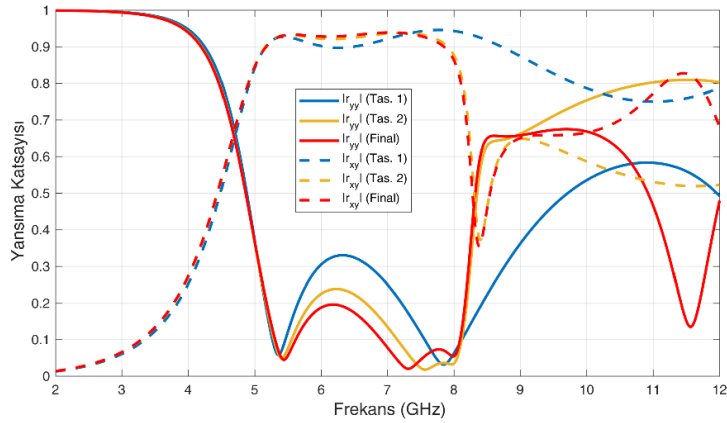
D. Tasarım Aşamaları

Önerilen polarizasyon dönüştürücünün tasarım aşamaları Şekil 8'de görüldüğü gibi üç aşamadan oluşmaktadır. Tasarım 1 olarak adlandırılan tasarımın birim hücresi yarıçapı (r_1) 4.3 mm olan 2 yarıkli tek halkadan oluşmaktadır. Tasarım 2 olarak adlandırılan tasarımın birim hücresi ise Tasarım 1'e yarıçapı (r_2) 3.65 mm olan ikinci bir halka eklenerek oluşturulmuştur. Final tasarım ise Tasarım 2'nin içi kısmına yarıçapı (r_3) 2.6 mm olan yarıkli bir dairesel yama eklenerek oluşturulmuştur. Şekil 9-10'dan görüldüğü gibi Tasarım 1'de bir dar bantta

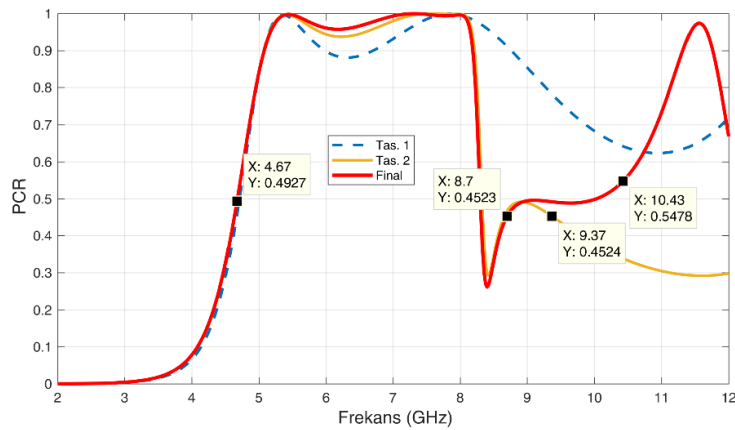
doğrusaldan dairesele (LTC) polarizasyon dönüşümü 4.64-4.71 GHz bandında elde edilmektedir. Tasarım 2’de ise iki bölgede (4.64-4.71 GHz, 8.7-9.37 GHz) doğrusaldan dairesele (LTC) polarizasyon dönüşümü elde edilmektedir. Final Tasarım’da ise doğrusaldan dairesele (LTC) polarizasyon dönüşümü olan ikinci bant 8.7-10.43 GHz aralığına genişletilmiştir. Tasarım 2 de ikinci LTC bölgesi 0.67 GHz iken, Final Tasarım’da 1.73 GHz’dir. Bu bantta PCR değeri 0.5 civarından kararlı bir davranış göstermektedir. LTC dönüşüm bölgelerine karar verilirken $PCR = 0.5 \pm 0.05$ ve $-1 \leq e \leq -0.99$ kriterleri göz önüne alınmıştır. Özetle en içe eklenen yarıklı dairesel yama sayesinde 1.73 GHz’lik frekans bandında mükemmel yakın LTC polarizasyon dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 8. Önerilen polarizasyon dönüştürücünün tasarım aşamaları.



Şekil 9. Tasarım 1, Tasarım 2 ve Final Tasarım için eş polarizasyon (r_{yy}) ve çapraz polarizasyon (r_{xy}) yansımaları.

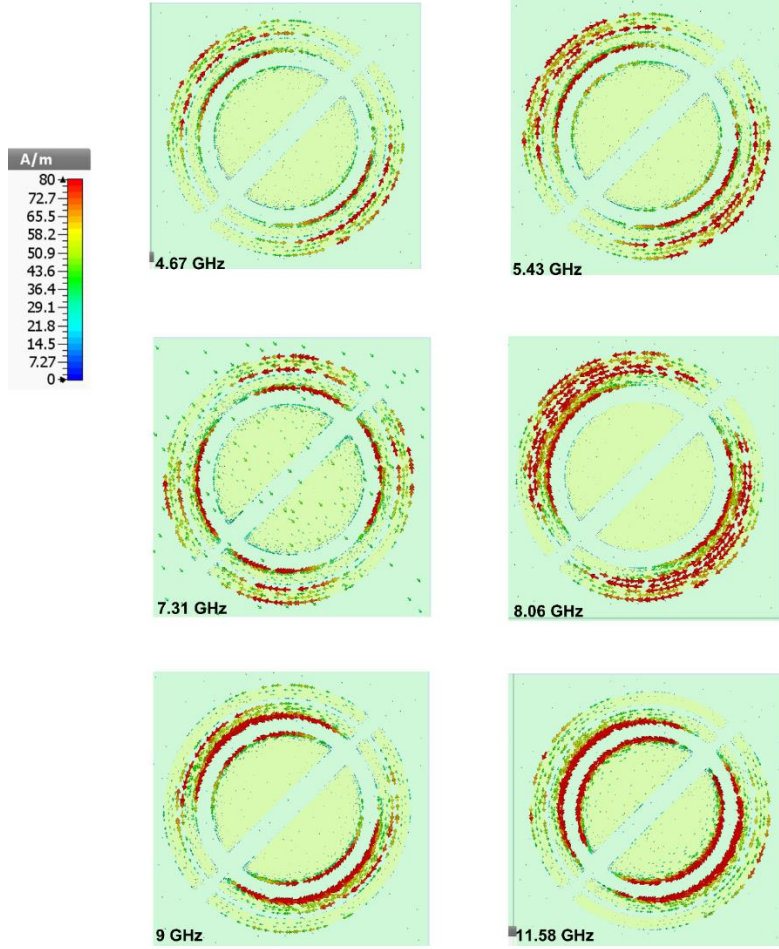


Şekil 10. Tasarım 1, Tasarım 2 ve Final Tasarım için PCR değerleri.

E. Polarizasyon Dönüştürücünün Birim Hücreindeki Akım Dağılımı

Seçilen altı farklı çalışma frekansında (4.67 GHz, 5.43 GHz, 7.31 GHz, 8.06 GHz, 9 GHz ve 11.58 GHz) birim hücre üzerindeki akım dağılımları 0° faz için Şekil 11’de verilmiştir. Şekil 11’den görüldüğü gibi 4.67 ve 5.43 GHz’de akımlar dış ve orta halka üzerinde saat yönünde akacak şekilde yoğunlaşmıştır. Şekil 11’den görüldüğü gibi 7.31 GHz ve 8.06 GHz’de ise akımlar dış ve orta halka üzerinde saat yönünün tersinden akacak şekilde yoğunlaşmıştır. Bölüm II-D de orta halkayı ve yarıklı dairesel yamayı eklemekle 8.7-10.43 GHz ve 11.57-11.59 GHz bölgelerinde polarizasyon dönüşüm bölgeleri ortaya çıktığı gösterilmiştir. 9 GHz ve 11.58 GHz’de ise akımlar orta halka ve dairesel yama üzerinde yoğunlaşmıştır. Burada verilen akım dağılımları Bölüm II-D’de

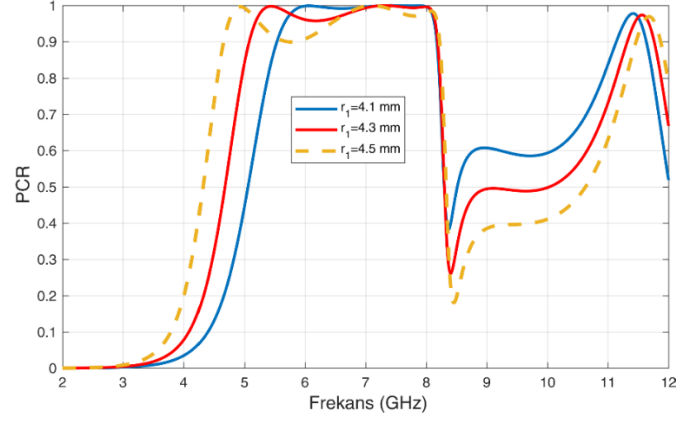
verilen sonuçları desteklemektedir. Şekil 11’de verilen dağılımlar, Bölüm II-F’de tasarım parametrelerinin değişimleriyle çalışılan metayüzey polarizasyon dönüştürücünün karakteristiğinde meydana gelen değişiklikleri açıklamak için de kullanılacaktır.



Şekil 11. Altı farklı çalışma frekansında birim hücre üzerindeki akım dağılımları.

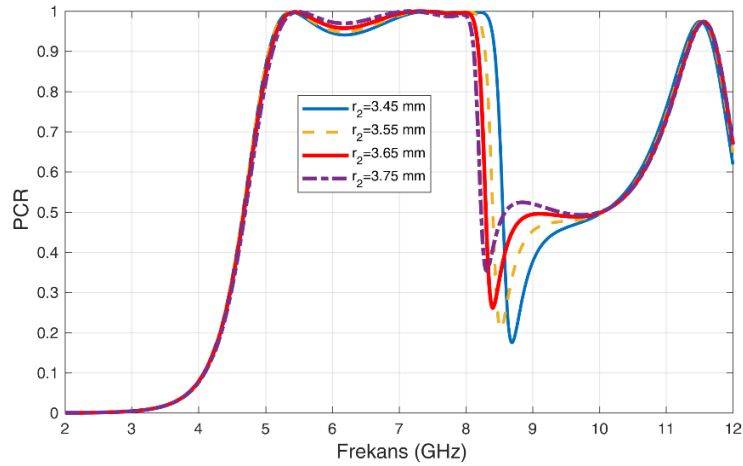
F. Parametrik Çalışma

Bu bölümde bazı tasarım parametrelerinin değiştirilmesinin önerilen polarizasyon dönüştürücünün performansına etkisi açıklanacaktır. Bir yansıtıcı polarizörün eşdeğeri Bölüm II-C’de açıklandığı gibi en basit haliyle seri bir LC devresi olarak verilebilir [1]. Bir seri LC devresinin rezonans frekansı $f_r = 1/(2\pi\sqrt{LC})$ olarak verilebilir. Burada L ve C yapının toplam endüktans ve kapasitans değerlerine karşılık gelmektedir. Şekil 12’de dış halkanın üç farklı yarıçap uzunluğu (r_1) için PCR değerleri gösterilmiştir. r_1 değeri arttıkça yapının toplam endüktansı arttığı için rezonans frekansları r_1 değerinin artışıyla aşağı frekanslara kaymıştır. Ayrıca r_1 değerinin 0.5 civarında sabit PCR elde etmek için de kritik olduğu anlaşılmaktadır. $r_1=4.3$ mm değeri için 8.7-10.43 GHz aralığında LTC polarizasyon dönüşümü için gerekli olan $PCR \approx 0.5$ sağlanmaktadır.



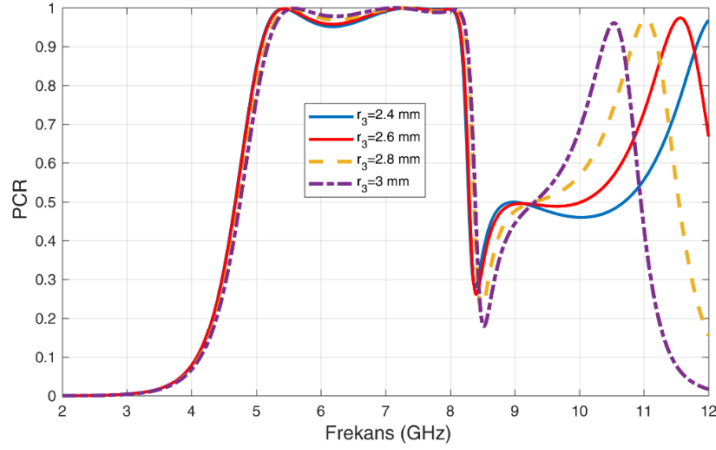
Şekil 12. Dış halkanın farklı yarıçap uzunlukları (r_1) için PCR değerleri.

Orta halkanın yarıçap uzunluğu (r_2) 3.45 mm ile 3.75 mm arasında değiştirilmiştir ve Şekil 13'te elde edilen PCR değerleri gösterilmiştir. r_2 değeri arttıkça 8-9.7 GHz aralığındaki PCR davranışı etkilenmiştir. Diğer frekanslardaki davranış neredeyse aynı kalmıştır. Şekil 11'de verilen akım dağılımlarında görüldüğü gibi orta halka üzerinde en yoğun dağılım 8.06 GHz civarındaki rezonansa oluşmuştur. Bu yüzden r_2 'nin azalmasıyla 8.06 GHz civarında en belirgin artış meydana gelmiştir.



Şekil 13. Orta halkanın farklı yarıçap uzunlukları (r_2) için PCR değerleri.

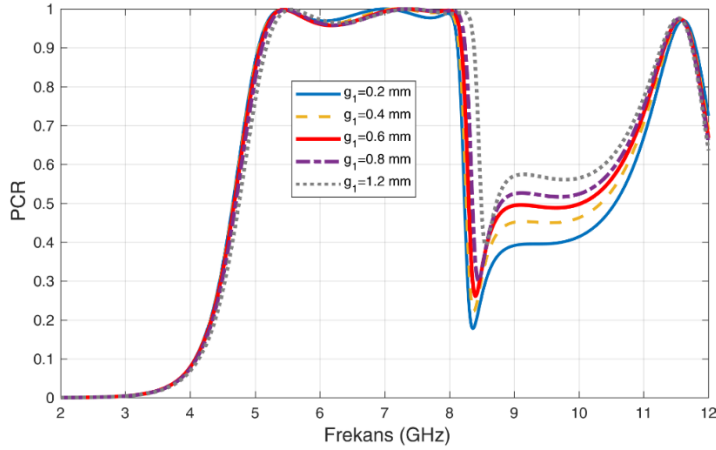
Şekil 14'te ise iç dairenin yarıçap uzunluğu (r_3) 2.4 mm ile 3 mm arasındaki dört farklı değer alınmıştır. r_3 değeri değiştikçe 8-12 GHz aralığındaki PCR davranışı etkilenmiştir. Diğer frekanslardaki davranış neredeyse aynı kalmıştır. Şekil 11'de verilen akım dağılımlarında görüldüğü gibi iç halka üzerinde en yoğun dağılım 11.58 GHz civarındaki rezonansa oluşmuştur. Bu yüzden r_3 'nin azalmasıyla 11.58 GHz civarında en belirgin artış meydana gelmiştir.



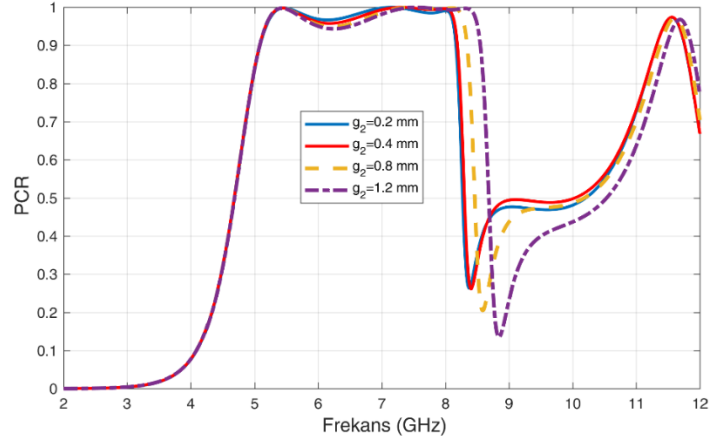
Şekil 14. İç dairenin farklı yarıçap uzunlukları (r_3) için PCR değerleri.

Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17’de ise dış (g_1) orta (g_2) ve iç (g_3) yapıların farklı yarıçap uzunlukları için PCR değerleri sırasıyla verilmiştir. Şekil 15’ten görüldüğü gibi g_1 ’in değişiminin etkisi 8.05-8.07 GHz bandındaki LTL ve 8.7-10.43 GHz bandındaki LTC bölgelerinde daha yoğun olarak ortaya çıkmaktadır. g_2 ’nin değişimiyle ise 8.05-8.07 GHz bandındaki LTL, 8.7 GHz-10.43 GHz bandındaki LTC ve 11.57-11.59 GHz bandındaki LTL bandındaki davranışın etkilendiği Şekil 16’dan anlaşılmaktadır. Şekil 17’den, g_3 ’ün değişimiyle 8.7 GHz’den daha yüksek frekansların etkilendiği görülmektedir. Bir halkanın ya da yamanın yarıçap uzunluklarının artmasıyla kapasitans değeri azalacağı için rezonans frekansının artması beklenir. Şekil 11’de verilen akım dağılımlarında görüldüğü gibi yarıçap civarına yoğunlaşan akımlar üst frekans bölgelerinde daha fazla olduğu için yarıçap uzunluklarının değişiminden 8-12 GHz’lik üst frekans bölgesi daha baskın olarak etkilenmiştir.

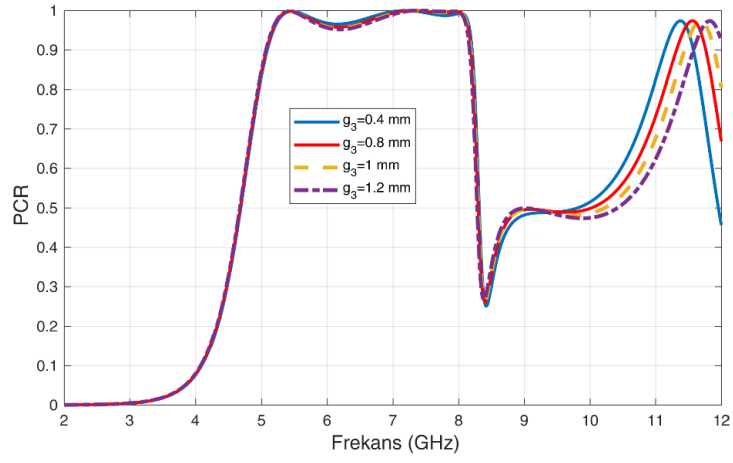
Farklı geliş açısına (θ) sahip x ve y polarizasyonlu dalga için PCR değerleri ise Şekil 18 ve 19’da verilmiştir. PCR değerinden sapma= $\text{PCR} \pm 0.05$ açısal kararlılık belirlenirken değerlendirme kriteri olarak alınmıştır. Şekil 18 ve 19’dan görüldüğü gibi 4.64-4.71 GHz, 5.42-5.44 GHz ve 11.57-11.59 GHz bantlarındaki davranışın $\pm 40^\circ$ ’ye, 7.28-7.34 GHz ve 8.05-8.07 GHz bantlarındaki davranışın $\pm 10^\circ$ ’ye, 8.7-10.43 GHz bandında bantlarındaki davranışın $\pm 20^\circ$ ’ye kadar korunduğu görülmektedir.



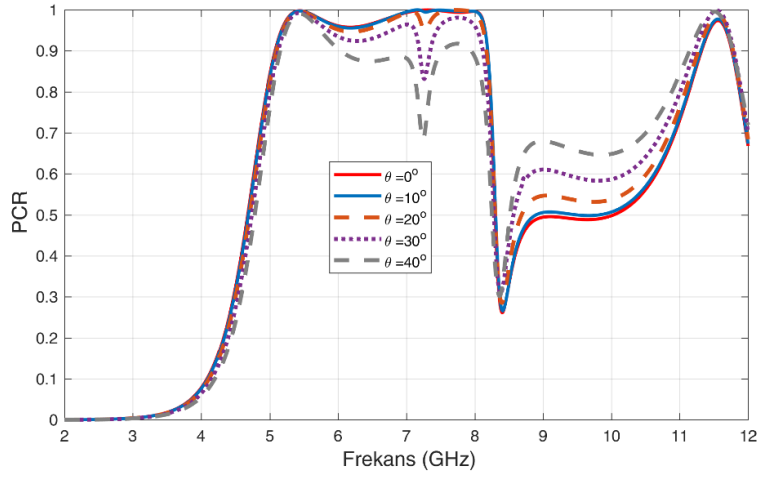
Şekil 15. Dış halkanın farklı açıklık uzunlukları (g_1) için PCR değerleri.



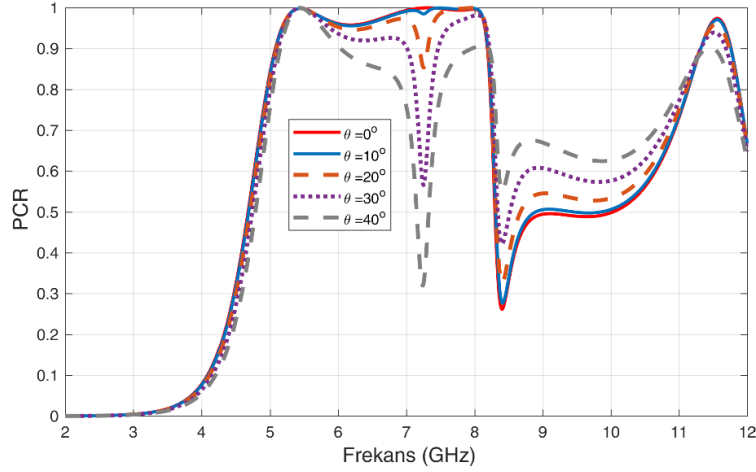
Şekil 16. Orta halkanın farklı açıklık uzunlukları (g_2) için PCR değerleri.



Şekil 17. İç dairenin farklı yarıçap uzunlukları (g_3) için PCR değerleri.



Şekil 18. Farklı geliş açısına (θ) sahip x polarizasyonlu dalga için PCR değerleri.



Şekil 19. Farklı geliş açısına (θ) sahip y polarizasyonlu dalga için PCR değerleri.

G. Literatürdeki Çalışmalarla Karşılaştırma

Bu bölümde makalede önerilen tasarım ile literatürde var olan bazı polarizasyon dönüştürücülerin karşılaştırılması verilmiştir (bkz. Tablo 1). Karşılaştırma kriterleri olarak en düşük çalışma frekansı, bant sayısı, toplam elektriksel kalınlık, toplam tabaka sayısı ve açısal kararlılık değerleri kullanılmıştır. λ_1 her tasarımda polarizasyon dönüşümünün gerçekleştiği en düşük çalışma frekansındaki (f_1) serbest uzay dalga boyudur. Toplam elektriksel kalınlık, λ_1 göz önüne alınarak hesaplanmıştır. $\lambda_1 = c/f_1$ formülü kullanılarak hesaplanır. Burada $c = 3 \times 10^8$ m/s'dir. Kaynak [7, 10]'da verilen çalışma çok katmanlı bir tasarımdır. Bu ve benzeri çok katmanlı tasarımlarla karşılaştırıldığında bu çalışmada önerilen polarizör tasarım kolaylığı sağlamaktadır. Önerilen tasarımın Kaynak [3]'teki tasarım dışındaki Tablo 1'de verilen tüm yapılardan elektriksel olarak kalınlığı daha küçüktür. Kaynak [3]'te verilen tasarımın kalınlığı önerilen tasarımın kalınlığından hafif küçük olsa da bu makalede önerilen yapı daha fazla açısal kararlılık sağlamaktadır. Önerilen tasarım kaynak [3]'te verilen tasarım haricindeki diğer tasarımlardan daha fazla bant sayısı sunmaktadır.

Tablo 1. Bu makalede önerilen tasarım ile literatürde var olan bazı polarizasyon dönüştürücülerin karşılaştırılması.

	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[3]	Önerilen tasarım
En Düşük Çalışma Frekansı (GHz) (f_1)	9.1	3.9	6.8	6.4	5.95	4.34	4.64
Bant Sayısı	3	1	1	2	3	17	6
Toplam Kalınlık	$0.091\lambda_1$	$0.078\lambda_1$	$0.073\lambda_1$	$0.205\lambda_1$	$0.062\lambda_1$	$0.052\lambda_1$	$0.059\lambda_1$
Tabaka Sayısı	2	1	1	7	1	1	1
Açısal Kararlılık(°)	± 30	± 20	X	± 25	X	± 6	$\pm 40, \pm 20, \pm 10$

III. SONUÇLAR

Bu çalışmada geometrik olarak tasarım kolaylığı sunan, çok bantlı, çok fonksiyonlu yansıtıcı türü bir metayüzey polarizasyon tasarımı önerilmiştir. Önerilen yapı arka yüzeyi metal ile kaplı bir FR4 plaka üzerine iç içe yerleştirilmiş iki yarıkli iki metal halka ve en içe yerleştirilmiş bir yarıkli dairesel yamadan oluşmaktadır. Önerilen yapı dört frekans bölgesinde 5.42-5.44 GHz, 7.28-7.34 GHz, 8.05-8.07 GHz ve 11.57-11.59 GHz dar bantlı neredeyse ideal LTL polarizasyon dönüşümü sağlamaktadır. Neredeyse ideal LTC polarizasyon dönüşümü ise 4.64-4.71 GHz ve 8.7-10.43 GHz bölgelerinde sağlanmaktadır. 8.7-10.43 GHz = 1.73 GHz'lik geniş bir bantta oldukça kararlı mükemmel yakın LTC bölgesi elde edilmiştir. Tasarlanan yapının analizleri yansıma büyüklüğü, bağıl faz farkı, polarizasyon dönüşüm oranı, eliptiklik ve eksenel oran parametreleri eş zamanlı olarak değerlendirilerek yapılmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilen tasarım sürecinden elde edilen deneyimler ışığında ilerleyen çalışma olarak THz ve optik frekanslarda geniş bantlı ve çok fonksiyonlu polarizasyon dönüştürücü tasarımı yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Turkmen-Kucuksari, O. (2023). Multi-functional metamaterial polarization convertor in S/C/X bands. *Optik*, 282, 170865.

- [2] Zhu, L., Zhao, X., Miao, F. J., Ghosh, B. K., Dong, L., Tao, B. R., ... & Li, W. N. (2019). Dual-band polarization convertor based on electromagnetically induced transparency (EIT) effect in all-dielectric metamaterial. *Optics express*, 27(9), 12163-12170.
- [3] Lin, B. Q., Guo, J. X., Chu, P., Huo, W. J., Xing, Z., Huang, B. G., & Wu, L. (2018). Multiple-band linear-polarization conversion and circular polarization in reflection mode using a symmetric anisotropic metasurface. *Physical Review Applied*, 9(2), 024038.
- [4] Cheng, Y., Nie, Y., Cheng, Z., & Gong, R. Z. (2014). Dual-band circular polarizer and linear polarization transformer based on twisted split-ring structure asymmetric chiral metamaterial. *Progress In Electromagnetics Research*, 145, 263-272.
- [5] Xu, H. X., Wang, G. M., Qi, M. Q., Cai, T., & Cui, T. J. (2013). Compact dual-band circular polarizer using twisted Hilbert-shaped chiral metamaterial. *Optics express*, 21(21), 24912-24921.
- [6] Zhao, Y., Qing, A., Meng, Y., Song, Z., & Lin, C. (2018). Dual-band circular polarizer based on simultaneous anisotropy and chirality in planar metamaterial. *Scientific reports*, 8(1), 1729.
- [7] Liu, X., Zhang, J., Li, W., Lu, R., Li, L., Xu, Z., & Zhang, A. (2016). Three-band polarization converter based on reflective metasurface. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 16, 924-927.
- [8] Gao, X., Yang, W. L., Ma, H. F., Cheng, Q., Yu, X. H., & Cui, T. J. (2018). A reconfigurable broadband polarization converter based on an active metasurface. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 66(11), 6086-6095.
- [9] Noishiki, T., Kuse, R., & Fukusako, T. (2020). Wideband metasurface polarization converter with double-square-shaped patch elements. *Progress In Electromagnetics Research C*, 105, 47-58.
- [10] Zeng, Q., Ren, W., Zhao, H., Xue, Z., & Li, W. (2019). Dual-band transmission-type circular polariser based on frequency selective surfaces. *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, 13(2), 216-222.
- [11] Liao, K., Liu, S., Zheng, X., Zhang, X., Shao, X., Kong, X., & Hao, Z. (2022). A polarization converter with single-band linear-to-linear and dual-band linear-to-circular based on single-layer reflective metasurface. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, 32(2), e22955.
- [12] Ghosh, S., Bhattacharyya, S., Chaurasiya, D., & Srivastava, K. V. (2015). An ultrawideband ultrathin metamaterial absorber based on circular split rings. *IEEE antennas and wireless propagation letters*, 14, 1172-1175.
- [13] Ahmed, F., Hassan, T., & Shoaib, N. (2020). Comments on “An ultrawideband ultrathin metamaterial absorber based on circular split rings”. *IEEE Antennas and wireless propagation letters*, 19(3), 512-514.
- [14] Hoa, N. T. Q., Tuan, T. S., Hieu, L. T., & Giang, B. L. (2021). Facile design of an ultra-thin broadband metamaterial absorber for C-band applications (*Retraction of Vol 9, art no 468, 2019*).
- [15] Pan, W., Yu, X., Zhang, J., & Zeng, W. (2016). A broadband terahertz metamaterial absorber based on two circular split rings. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 53(1), 1-6.
- [16] Tian, X. L., Kong, X. R., Liu, G. B., & Zhang, H. F. (2018). Comment on “A Broadband Terahertz Metamaterial Absorber Based on Two Circular Split Rings”. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 55(6), 1-3.
- [17] Xu, Z., Sheng, H., Wang, Q., Zhou, L., & Shen, Y. (2021). Terahertz broadband polarization converter based on the double-split ring resonator metasurface. *SN Applied Sciences*, 3, 1-7.
- [18] Öztürk, G., Tutar, F., & Bulut, M. (2022). Ku Band Uygulamalar İçin Geniş Açılı, Basit Dizayn Hibrit Metayüzey Polarizasyon Dönüştürücü. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(2), 680-691.
- [19] Wang, J., Qu, S., Xu, Z., Ma, H., Yang, Y., & Gu, C. (2008). A controllable magnetic metamaterial: split-ring resonator with rotated inner ring. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 56(7), 2018-2022.
- [20] Feng, J., Chen, X., Wu, L. S., & Mao, J. F. (2023). Broadband electrically tunable linear polarization converter based on a graphene metasurface. *Optics Express*, 31(2), 1420-1431.



Araştırma Makalesi - Research Article

Metformin-induced and Mitochondrial Stress-mediated Apoptosis in *Schizosaccharomyces pombe*

Schizosaccharomyces pombe'de Metformin-tetiklemeli ve Mitokondriyal Stres Aracılı Apoptoz

Hızlan Hıncal Ağuş^{1*}, Cenk Kığı², Mustafa Kaçmaz³

Geliş / Received: 18/07/2023

Revize / Revised: 28/07/2023

Kabul / Accepted: 31/07/2023

ABSTRACT

Metformin, a widely used first-line medication in the treatment of type II diabetes, has been proposed to have a second indication in the treatment of cancers and aging. However, its accounting mechanisms in cellular physiology were not clearly understood. Therefore, its cytotoxicity and underlying physiological mechanisms should be explained. *Schizosaccharomyces pombe* was evaluated as a single-cell cytotoxicity model and was treated with metformin and grown on YEL media at 30 °C and 180 rpm. 0,1-20 mM metformin caused dose-dependent apoptosis and necrosis demonstrated by using Annexin V-FITC/PI and DAPI staining. Surprisingly, metformin reduced ROS levels with stable antioxidant enzyme levels, but the mitochondrial transmembrane potential was significantly increased indicating a differential regulation by the dual character of metformin. In addition, a possible role can be attributed to *Cnx1* in apoptotic cell death; which showed a dramatic increase in transcription, however, three other potential apoptotic genes, *Rad9*, *Pcal*, and *Aif1* were stable. To conclude, the dual effect of metformin was clarified, and related cellular physiological effects with accompanying mechanisms (particularly *Cnx1*-mediated) were shown using *S. pombe*.

Keywords- *S. pombe*, Metformin, Mitochondrial Stress, Apoptosis

ÖZ

Tip II diyabetin tedavisinde ilk müdahale olarak yaygın kullanılan metforminin kanser tedavisi ve yaşlanma için sekonder endikasyona sahip olduğu öne sürülmüştür. Ancak hücresel fizyolojik sorumlu mekanizmalar net olarak anlaşılmamıştır. Bu yüzden, sitotoksik ve fizyolojik mekanizmaların açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. *Schizosaccharomyces pombe* tek hücreli sitotoksikite modeli olarak değerlendirilmiş, metforminle muamele edilerek 30 °C sıcaklık ve 180 rpm hızda, YEL medyumunda içerisinde inkübasyona bırakılmıştır. Annexin V-FITC/PI ve DAPI boyaması ile gösterildiği üzere, 0,1-20 mM metformin doz-bağımlı apoptoz ve nekroza neden olmuştur. Öte yandan, metformin ROS seviyelerini düşürmüştür, uygulamada antioksidan enzim seviyeleri sabit kalmış, fakat mitokondri membran potansiyeli önemli derecede yükselmiştir. Bu durum metforminin ikili karakteri ile diferansiyel regülasyona işaret etmektedir. Ek olarak, apoptotik hücre ölümünde *Cnx1*'e olası bir rol biçilebilir; ki transkripsiyonda dramatik bir yükseliş görülmüştür. Ancak diğer üç olası apoptoz geni *Rad9*, *Pcal* ve *Aif1* stabil

^{1*}Corresponding Author Contact: agus_hizlan@yahoo.com.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0252-9501>)

Molecular Biology and Genetics, Istanbul Yeni Yuzyil University, Yilanli Ayazma Yolu No: 1, Zeytinburnu, Istanbul, Türkiye

²Contact: cenkkig@istanbul.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6318-5001>)

Molecular Biology and Genetics, Istanbul University, Vezneciler, Istanbul, Türkiye

³Contact: m.kacmaz@ogr.iu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1955-0198>)

Molecular Biology and Genetics, Istanbul University, Vezneciler, Istanbul, Türkiye

kalmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma ile metforminin ikili etkisi net olarak ortaya konmuş ve sorumlu mekanizmalarla birlikte (özellikle *Cnx1*-aracılı), ilişkili hücreSEL fizyolojik etkiler *S. pombe* maya hücresinde gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Schizosaccharomyces pombe*, metformin, mitokondriyal stress, apoptoz

I. INTRODUCTION

Metformin, 1,1-dimethylbiguanide hydrochloride, is synthesized from two guanidine moieties and used as a first-line anti-diabetic drug by patients in the early stages of type 2 diabetes [1]. Although its mechanism of action in the therapy of diabetes has not yet been clearly understood, the activation of AMPK -the principal regulator of glucose and lipid metabolism in the cell- and modulation of mitochondrial function were shown as explanations of metformin's anti-diabetic [2, 3], cardiovascular protective, anticancer and antiangiogenic activities [4].

In vitro and *in vivo* studies reported dose-dependent genotoxicity (DNA damage, chromosome aberration) at 100-600 µg/ml chronic metformin exposure, which was shown by comet assay and micronucleus assay [5]. Metformin arrested the cell cycle and induced apoptotic cell death in Large and Small duct-type primary iCCA (intrahepatic cholangiocarcinoma) cells and their xenograft mouse models with intracellular changes in nuclear morphology and tumor volume diminution measured by histological observation [6]. Besides, studies with ovarian cancer [7], bursal lymphoma [8], cervical cancer [9], hepatocellular carcinoma [9], colon cancer [10], and myeloid leukemia cell lines [11] showed that metformin has a high cytotoxicity potential and may be used with anti-cancer drugs as a combination against chemoresistant cancers including many solid and liquid tumors [12, 13]. Nevertheless, metformin was found to play a critical role in CD19 CAR-T cell therapy and negatively affect T-cell proliferation reprogrammed artificially and recruited for fighting against cancer cells by inducing T-cell apoptosis following AMPK phosphorylation- and mTOR suppression-related cytotoxic cell death [14]. Therefore, a complete explanation of metformin toxicity and (de)regulation of controlled (or programmed) cell death in *Schizosaccharomyces pombe* (fission yeast) are by now unknown and should be cleared.

Schizosaccharomyces pombe represents a promising unicellular model to be used in genotoxicity, cell physiology, and molecular biological studies, in which similar "mitochondria-effect" on cellular energy metabolism and cell death [15], and controlled cell death mechanism create opportunities in human cancer and physiological disease research [16]. Accordingly, as metformin constitutes an anti-cancer candidate therapeutic reported by a broad range of cancer cell line studies, metformin's accounting mechanisms in cellular physiology can be unraveled by employing *S. pombe* as a eukaryotic cell death model.

In this study, we aimed to understand the cytotoxic effects of metformin and its mechanism and to screen the ability of *S. pombe* as a drug-screening model. Accounting mechanisms, i.e. autophagy, apoptosis, excessive ROS levels and oxidative stress, necrosis, mitochondrial impairment, and nuclear damage, were assessed.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Reagents

Yeast extract, dextrose, methylene blue, arsenic(III) oxide, metformin (1,1-dimethylbiguanide hydrochloride), for staining, DAPI, Rhodamine 123, and DCFDA were ordered from Sigma. Annexin V-FITC/PI kit was from Clontech Laboratories, Inc.

B. Yeast, Media, and Conditions

S. pombe ED666 and mutant yeast cells (*pca1Δ*, *aif1Δ*, and *rad9Δ*) were grown in yeast extract liquid media (1% yeast-extract, 2% dextrose) at 150 r.p.m. at 30 °C. Cultures were adjusted to 1x10⁶ cells per 1 mL concentration in the treatment.

C. Metformin Treatment and the Determination of Cytotoxicity

Overnight yeast culture (OD₆₀₀≈1) was adjusted to 1x10⁶ cells/mL. Metformin was prepared with sterile distilled water and applied to cells at 0-20 mM concentrations for 24 h. Cells were solved in 1xPBS and ready-to-use methylene blue solution (0.1 mg/mL) was used for the evaluation of mortality. At least 200 cells were analyzed under a light microscope in biological replicates (n=5). Cells were also spread on the YE agar plate after 1:10 dilution in PBS and incubated for 3 days at 30 °C. Viability was evaluated as the ratio of metformin and control groups.

D. Evaluation of Apoptosis by Annexin V-FITC/PI and DAPI

DAPI solution at 1 µg/mL concentration was prepared to screen the nuclear DNA as declared earlier [17]. A fluorescent microscope (Carl-Zeiss, Axio Observer 3) was used at two different wavelengths, 358 and 461 nm. For apoptosis evaluation, yeast was stained with Annexin V-FITC/PI dual stain as mentioned earlier [18], and observed at 500 and 530 nm for Annexin V-FITC, and 510 and 595 nm for PI. Briefly, yeast was washed with sorbitol buffer (0.5 mM MgCl₂, 1.2 M sorbitol, and 25 mM potassium phosphate, pH: 6.8), incubated with 300 U/mL Zymolyase (Zymo, USA) for 30 minutes at 30 °C for the lysis of the cell wall, and washed with sorbitol buffer again followed by suspension with sorbitol-containing binding buffer (10 mM Hepes/NaOH, pH: 7.4, 2.5 mM CaCl₂, 140 mM NaCl). Afterward, 2 µL Annexin V-FITC and 2 µL propidium iodide were mixed with 38 µL cell suspension and incubated at room temperature for 20 minutes. After washing with binding buffer, cells were observed under the fluorescent microscope given above, and more than 250 cells were screened and counted in each replicate (n = 5).

E. ROS detection by DCFDA staining

DCFDA was used to measure ROS levels as mentioned previously [19, 20] and examined under a fluorescent microscope at 495 and 529 nm.

F. Determination of $\Delta\Psi_m$ (Mitochondrial Transmembrane Potential) by Rhodamine 123 stain

Mitochondria were visualized with Rhodamine 123 solution prepared with sodium citrate and glucose for 15 min as indicated previously [21]. Cells were screened under fluorescent microscope at 505 and 534 nm.

G. Real-time PCR Experiments

Alteration in pro-apoptotic gene expressions (*aif1*, *pca1*, *rad9*, and *cnx1*), autophagy-related gene expressions (*atg6* and *atg8*), and antioxidant gene expressions (*sod1* and *gpx1*) were calculated with real-time PCR following total RNA isolation, and protocols were given in ESI.† PCR primers were designed with Primer3Plus (see Table in Supplementary File†).

H. Statistical calculations

Data were demonstrated as SEM (mean ± standard error of the mean). One-way ANOVA and Tukey's test (GraphPad, USA) were selected to analyze the difference.

III. RESULTS

A. Metformin induces cytotoxicity and cell death

Metformin-induced cellular death in *S. pombe* was potentially related to its apoptosis-inducing activity. We firstly counted dead cells with the help of methylene blue's permeation through dead cell membranes, which were highly different to the control group ($p < 0.01$; Figure 1A), whereas viability shown by colony-forming assay was dramatically decreased ($p < 0.01$; Figure 1B). The IC₂₅ value was 20 mM.

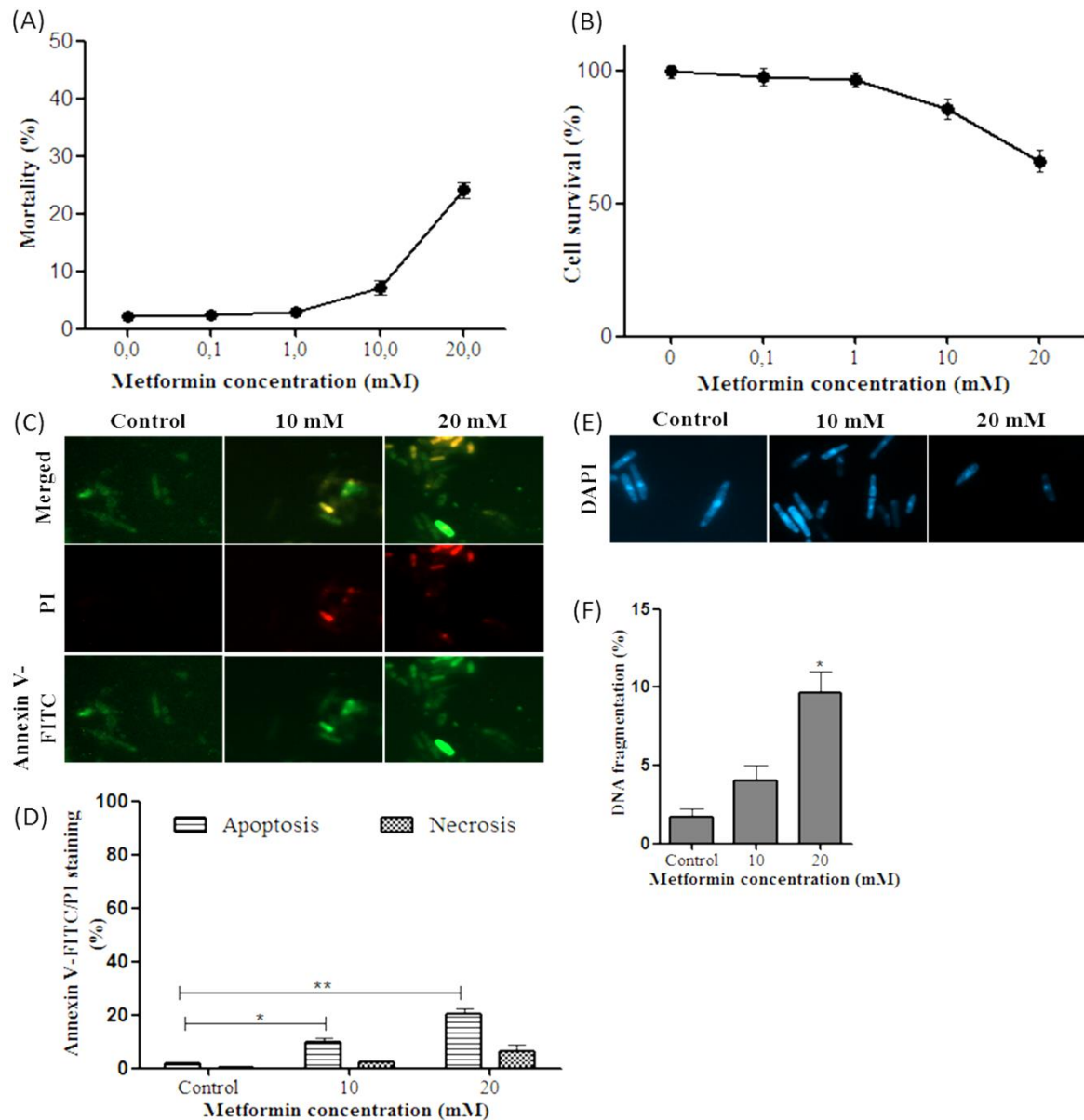


Figure 1. Mortality, cell survival, apoptosis, and DNA fragmentation after exposure to metformin: **A-B.** Mortality and cell survival were assessed by (MB) methylene blue staining and colony-forming (CFA) assay to compare with sterilized distilled water (vehicle control). **C.** Apoptotic and necrotic cells were shown using Annexin V-FITC/PI dual staining after treatment with 10-20 mM metformin. **D.** The graph shows the percentage of apoptotic and necrotic cells treated with 10-20 mM metformin (n=5). **E-F.** DAPI assay was performed after metformin treatment and the graph shows the percentage of DNA fragmentation. Asterisks were used to show statistically significance levels (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$).

B. Apoptosis is Primary Responsible for Cell Death

While Annexin V-FITC stains only phosphatidyl serine residues translocated to the outer face of the cellular membrane indicating apoptotic cells, PI diffuses only dead cells and stains the nucleus, as shown in Figure 1C. Orange cells are apoptotic cells and red cells are necrosis. Cells were exposed to 10 mM and 20 mM metformin. The counted number of apoptotic cells was statistically significant in both doses ($p < 0.05$ and $p < 0.01$) as demonstrated in Figure 1D. Apoptosis moderately and dose-dependently increased (from 10.05% to 20.49%) compared to control (1.80%). Apoptosis rates were found similar to mortality rates (7.95% and 24.14%) at 10-20 mM concentrations.

Apoptosis was also monitored using DAPI staining assay. After overnight fixation with formaldehyde, yeast cells were stained with DAPI-methanol solution. Counted cell nuclei with DNA fragmentation (typical apoptotic marker) [22, 23] in 10-20 mM metformin groups (4.1% and 9.87%) were consistent with apoptosis rates shown in Figure 1E-F.

C. Metformin Decreases ROS Production

ROS, including superoxide anions, react with DCFDA as soon as it diffuses to the cytosol. DCFDA is oxidized to green-fluorescing DCF (fluorescent form of DCFDA) and helps to measure intracellular oxidative stress levels. Figure 2A-B shows significant decreases (1.19- and 1.58-fold) in DCF fluorescence in the experimental group at both doses ($p < 0.05$ and $p < 0.001$) reflecting a reduction in oxidation levels. As demonstrated in Figure 2C, SOD and GPx mRNA expressions were also stabilized at all concentrations of metformin.

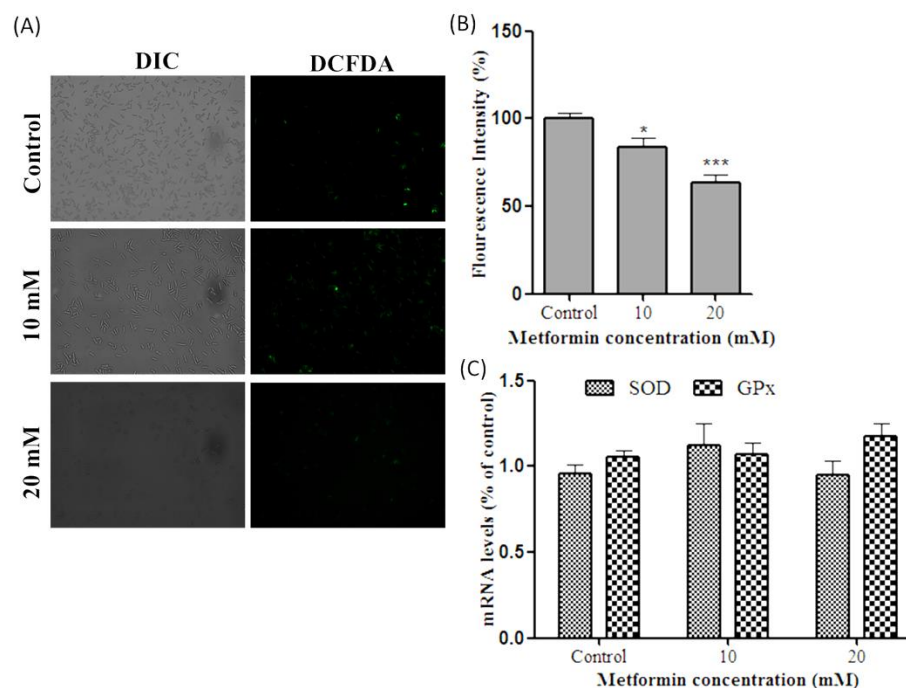


Figure 2. DCF fluorescence (ROS) levels with SOD and GPx (antioxidant enzymes) expressions: A-B. ROS generation in *S. pombe* exposed to 10-20 mM metformin was monitored and fluorescence intensity was measured. C. SOD and GPx expressions were calculated by RT-PCR. Significance is shown with asterisks (* $p < 0.05$, *** $p < 0.001$; $n = 5$).

D. De-regulation of MTP correlates with apoptotic cell death

Alterations in mitochondrial transmembrane potential ($\Delta\Psi_m$) can be used as apoptotic markers [24]. Mitochondrial fluorescence stain Rhodamine 123 is transported and sequestered in the active mitochondrion by proactive membrane ATPases and fluoresces green [25]. Changes in fluorescence intensity were shown in Figure 3A-B. A dramatic increase in fluorescence intensity in the metformin group was dose-dependent (1.38- and 1.51-fold).

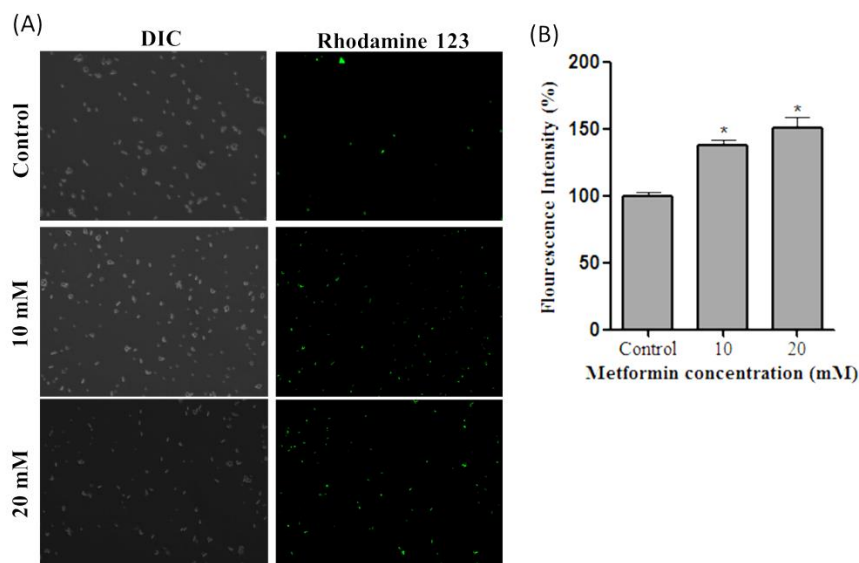


Figure 3. (MTP) Mitochondrial transmembrane potential was shown with Rhodamine123 assay: **A.** MTPs exposed to 10-20 mM metformin were monitored and measured. **B.** Increase of fluorescence intensity in *S. pombe* exposed to metformin (10-20 mM) was expressed as a percentage of control. Significant differences were indicated by asterisks (* $p < 0.05$; $n = 5$).

E. *Cnx1* is potentially related to apoptosis

Rad9, *Pca1*, *Aif1*, and *Cnx1* were hypothesized that they regulate the apoptotic process in *S. pombe* [26–28]. While mutant cells (*Rad9Δ*, *Pca1Δ*, *Aif1Δ*) did not show different death rates demonstrated by colony-forming assay (Figure 4A), however, *Cnx1* mRNA levels, having potentially a critical role in the regulation of ER-stress-related cell death [26], increased dramatically (1.9-fold, $p < 0.05$; and 1.4-fold, $p > 0.05$) in 10 mM and 20 mM metformin groups, whereas other pro-apoptotic genes did not show any alteration in mRNA expression (see Figure 4B).

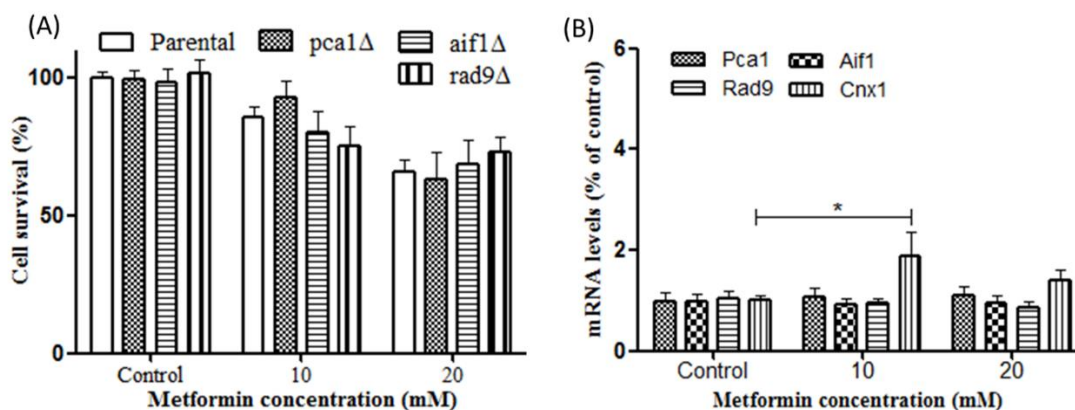


Figure 4. Colony-forming assay and mRNA levels of pro-apoptotic genes in yeast exposed to 10-20 mM metformin: **A.** *Rad9Δ*, *Pca1Δ*, *Aif1Δ* mutant cells examined by colony-forming assay for their role in metformin-induced apoptosis. **B.** *Pca1*, *Aif1*, *Rad9*, and *Cnx1* mRNA levels were measured by RT-PCR. Significant differences are indicated by asterisks (* $p < 0.05$; $n = 3$).

IV. DISCUSSION

Apoptosis and necrosis are two different types of cellular death, whereas necrosis is accepted as a random and rapid but frequently overdose-dependent death in response to chemicals and physical effects. Programmed cell death subroutines in *S. pombe*, i.e. apoptosis, and related genetic and biochemical mechanisms are partially unknown [29]. This study focused on metformin cytotoxicity, oxidative damage, apoptotic, necrotic, and related physiological mechanisms including genetic and biochemical factors. Though metformin was widely used as a first-line medication in the treatment of type II diabetes, reports from cell death studies created a new vision and researchers suggested a second indication, an anti-cancer effect primarily connected to apoptosis and autophagy [30]. Metformin caused dose-dependent cytotoxicity following apoptosis in the moderate dose group, but a strong necrotic cell death also contributed to total cell death rates in the high dose group. The primary responsible

mechanism for cell death was apoptosis in both doses shown by similar rates for apoptosis and cell death. In humans, both apoptotic and autophagic cell death subroutines were triggered by metformin treatment of osteosarcoma [31] and esophageal squamous cells [32]. However, this double-ended drug molecule promoted apoptosis in a glucose-starved hepatocellular carcinoma cell line (H4IIE), but surprisingly autophagy was suppressed by reducing expression levels of autophagy-related proteins Beclin-1, LC-3B, and a series of Atg proteins [33].

Pca1, Aif1, and Rad9 were suggested to positively affect *S. pombe* apoptosis progression shown by our early studies [34] which means apoptotic marker genes in *S. pombe* should be investigated for their roles in each chemical drug or natural substance as our current results with metformin were not consistent with the former study that tested different chemicals. In addition to mutant colony-forming assay results, Pca1, Aif1, and Rad9 mRNA levels after metformin treatment in both doses were stable in this study; however, the Cnx1 mRNA level in the 10 mM dose group was exceptionally altered. Although the precise role of Cnx1 was not clearly understood in *S. pombe* and early reports contributed to an assumption that *S. pombe* ER stress-activated unfolded protein toxicity was overcome by Cnx1 [26], our studies with Cnx1 in this and another previous study supported its role in *S. pombe* apoptosis and its transcriptional regulation [35].

The general assumption was that oxidative stress is contemporaneous with organelle impairments in the initiation of apoptosis and necrosis [36], but surprisingly, the DCFDA fluorescence assay showed us a dramatic and dose-dependent reduction after metformin treatment which means that metformin-induced apoptosis is not linked to excessive ROS and oxidative stress and changes our vision on metformin effect in *S. pombe*, whereas oxidative and lipolytic effects of metformin [37] along with, in contrast, antioxidative effect were also reported previously [38] in mammals. Our study also showed a dramatic and gradual increase in mitochondrial transmembrane potential after metformin administration, which is consistent with the results that reported an increased glucose consumption after metformin in *S. pombe* [39]. However, low-dose metformin administration (75-1000 μ M) to hepatocytes (Hepal-6 cells) did not cause mitochondrial accumulation, whereas metabolic parameters, i.e. complex I activity and relative mitochondrial density, were improved in mouse liver treated with oral metformin administration [40].

V. CONCLUSION

To summarize, these findings helped us to understand metformin-induced cell death in the unicellular physiological model *S. pombe* and improved our vision both in model organism physiology and metformin treatment, particularly in cell death research. We showed that mitochondrial reaction and antioxidant response physiology can be differentially affected and regulated when administered with a dual-action chemical drug, metformin. This study also contributes to enlightening the metformin's dual effect: Cytotoxic and/or life-saving. This is also the first study declaring the roles of "death genes" in metformin-induced apoptosis in which we found that the Cnx1 gene was the potential candidate for this role. These results need further characterization of pro-apoptotic factors that may have contributed to cell death signaling, potentially in unfolded protein response as it was consistent with Cnx1 activation.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) 1002 Program (119Z186). We especially thank B. PALABIYIK and E. YORUK for the chemicals and *S. pombe* strains.

REFERENCES

- [1] Triggle, C. R., Mohammed, I., Bshesh, K., Marei, I., Ye, K., Ding, H., MacDonald, R., Hollenberg, M. D., and Hill, M. A. (2022). Metformin: Is it a drug for all reasons and diseases? *Metabolism*, 133, 155223
- [2] Podhorecka, M., Ibanez, B., and Dmoszyńska, A. (2017). Metformin - its potential anti-cancer and anti-aging effects. *Postepy Hig Med Dosw (Online)*, 71, 170–175
- [3] Zhou, G., Myers, R., Li, Y., Chen, Y., Shen, X., Fenyk-Melody, J., Wu, M., Ventre, J., Doebber, T., Fujii, N., Musi, N., Hirshman, M. F., Goodyear, L. J., and Moller, D. E. (2001). Role of AMP-activated protein kinase in mechanism of metformin action. *J Clin Invest.*, 108, 1167–1174
- [4] Zhu, H., Jia, Z., Li, Y. R., and Danelisen, I. (2023). Molecular mechanisms of action of metformin: latest advances and therapeutic implications. *Clin Exp Med.*, 10.1007/S10238-023-01051-Y
- [5] Amador, R. R., Longo, J. P. F., Lacava, Z. G., Dórea, J. G., and Santos, M. de F. M. A. (2012). Metformin (dimethyl-biguanide) induced DNA damage in mammalian cells. *Genet Mol Biol.*, 35, 153
- [6] Di Matteo, S., Nevi, L., Overi, D., Landolina, N., Faccioli, J., Giulitti, F., Napoletano, C., Oddi, A., Marziani, A. M., Costantini, D., De Rose, A. M., Melandro, F., Bragazzi, M. C., Grazi, G. L., Berloco, P. B., Giuliente,

- F., Donato, G., Moretta, L., Carpino, G., Cardinale, V., Gaudio, E., and Alvaro, D. (2021). Metformin exerts anti-cancerogenic effects and reverses epithelial-to-mesenchymal transition trait in primary human intrahepatic cholangiocarcinoma cells. *Scientific Reports*, 11, 1–18
- [7] Erices, R., Bravo, M. L., Gonzalez, P., Oliva, B., Racordon, D., Garrido, M., Ibañez, C., Kato, S., Brañes, J., Pizarro, J., Barriga, M. I., Barra, A., Bravo, E., Alonso, C., Bustamente, E., Cuello, M. A., and Owen, G. I. (2013). Metformin, at Concentrations Corresponding to the Treatment of Diabetes, Potentiates the Cytotoxic Effects of Carboplatin in Cultures of Ovarian Cancer Cells. *Reproductive Sciences*, 20, 1433
- [8] Kadoda, K., Moriwaki, T., Tsuda, M., Sasanuma, H., Ishiai, M., Takata, M., Ide, H., Masunaga, S. I., Takeda, S., and Tano, K. (2017). Selective cytotoxicity of the anti-diabetic drug, metformin, in glucose-deprived chicken DT40 cells. *PLoS One*, 10.1371/JOURNAL.PONE.0185141
- [9] Sarıaydın, T., Çal, T., Aydın Dilsiz, S., Canpınar, H., and Ündeğer Bucungat, Ü. (2021). In vitro assessment of cytotoxic, apoptotic and genotoxic effects of metformin. *İstanbul Journal of Pharmacy*, 51, 167–174
- [10] Khodaei, F., Hosseini, S. M., Omid, M., Hosseini, S. F., and Rezaei, M. (2021). Cytotoxicity of metformin against HT29 colon cancer cells contributes to mitochondrial Sirt3 upregulation. *J Biochem Mol Toxicol.*, 35, e22662
- [11] Allende-Vega, N., Marco Brualla, J., Falvo, P., Alexia, C., Constantinides, M., de Maudave, A. F., Coenon, L., Gitenay, D., Mitola, G., Massa, P., Orecchioni, S., Bertolini, F., Marzo, I., Anel, A., and Villalba, M. (2022). Metformin sensitizes leukemic cells to cytotoxic lymphocytes by increasing expression of intercellular adhesion molecule-1 (ICAM-1). *Scientific Reports*, 12, 1–12
- [12] Park, J. H., Kim, Y. heon, Park, E. H., Lee, S. J., Kim, H., Kim, A., Lee, S. B., Shim, S., Jang, H., Myung, J. K., Park, S., Lee, S. J., and Kim, M. J. (2019). Effects of metformin and phenformin on apoptosis and epithelial-mesenchymal transition in chemoresistant rectal cancer. *Cancer Sci.*, 110, 2834–2845
- [13] Zhang, H. H., and Guo, X. L. (2016). Combinational strategies of metformin and chemotherapy in cancers. *Cancer Chemother Pharmacol.*, 78, 13–26
- [14] Mu, Q., Jiang, M., Zhang, Y., Wu, F., Li, H., Zhang, W., Wang, F., Liu, J., Li, L., Wang, D., Wang, W., Li, S., Song, H., and Tang, D. (2018). Metformin inhibits proliferation and cytotoxicity and induces apoptosis via AMPK pathway in CD19-chimeric antigen receptor-modified T cells. *Onco Targets Ther.*, 11, 1767–1776
- [15] Herbert, C. J., Labarre-Mariotte, S., Cornu, D., Sophie, C., Panozzo, C., Michel, T., Dujardin, G., and Bonnefoy, N. (2021). Translational activators and mitoribosomal isoforms cooperate to mediate mRNA-specific translation in *Schizosaccharomyces pombe* mitochondria. *Nucleic Acids Res.*, 49, 11145–11166
- [16] Emami, P., and Ueno, M. (2021). 3,3'-Diindolylmethane induces apoptosis and autophagy in fission yeast. *PLoS One*, 10.1371/JOURNAL.PONE.0255758
- [17] Chazotte, B. (2011). Labeling nuclear DNA using DAPI. *Cold Spring Harb Protoc.* 2011, pdb.prot5556
- [18] Madeo, F., Fröhlich, E., and Fröhlich, K. U. (1997) A yeast mutant showing diagnostic markers of early and late apoptosis. *J Cell Biol.*, 139, 729–734
- [19] Azad, G. K., Singh, V., Mandal, P., Singh, P., Golla, U., Baranwal, S., Chauhan, S., and Tomar, R. S. (2014). Ebselen induces reactive oxygen species (ROS)-mediated cytotoxicity in *Saccharomyces cerevisiae* with inhibition of glutamate dehydrogenase being a target. *FEBS Open Bio.*, 4, 77–89
- [20] Ağuş, H. H., Yılmaz, S., and Şengöz, C. O. (2019). Crosstalk between autophagy and apoptosis induced by camphor in *Schizosaccharomyces pombe*. *Turkish Journal of Biology*, 10.3906/biy-1908-11
- [21] Agus, H. H., Sarp, C., and Cemiloglu, M. (2018). Oxidative stress and mitochondrial impairment mediated apoptotic cell death induced by terpinolene in: *Schizosaccharomyces pombe*. *Toxicol Res (Camb)*, 7, 848–858
- [22] Salucci, S., Burattini, S., Falcieri, E., and Gobbi, P. (2015). Three-dimensional apoptotic nuclear behavior analyzed by means of Field Emission in Lens Scanning Electron Microscope. *Eur J Histochem.*, 59, 2539
- [23] MUTOH, N., KITAJIMA, S., and ICHIHARA, S. (2011). Apoptotic Cell Death in the Fission Yeast *Schizosaccharomyces pombe* Induced by Valproic Acid and Its Extreme Susceptibility to pH Change. *Biosci Biotechnol Biochem.*, 75, 1113–1118
- [24] Barroso, G., Taylor, S., Morshedi, M., Manzur, F., Gaviño, F., and Oehninger, S. (2006). Mitochondrial membrane potential integrity and plasma membrane translocation of phosphatidylserine as early apoptotic markers: a comparison of two different sperm subpopulations. *Fertil Steril.*, 85, 149–154
- [25] Baracca, A., Sgarbi, G., Solaini, G., and Lenaz, G. (2003). Rhodamine 123 as a probe of mitochondrial membrane potential: evaluation of proton flux through F₀ during ATP synthesis. *Biochim Biophys Acta.*, 1606, 137–146
- [26] Guérin, R., Arseneault, G., Dumont, S., and Rokeach, L. A. (2008). Calnexin is involved in apoptosis induced by endoplasmic reticulum stress in the fission yeast. *Mol Biol Cell.*, 19, 4404–20
- [27] Low, C. P., and Yang, H. (2008). Programmed cell death in fission yeast *Schizosaccharomyces pombe*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research.*, 1783, 1335–1349

- [28] Lin, S.-J., and Austriaco, N. (2014). Aging and cell death in the other yeasts, *Schizosaccharomyces pombe* and *Candida albicans*. *FEMS Yeast Res.*, 14, 119–135
- [29] Emami, P., and Ueno, M. (2021). 3,3'-Diindolylmethane induces apoptosis and autophagy in fission yeast. *PLoS One*, 16, e0255758
- [30] Mallik, R., and Chowdhury, T. A. (2018). Metformin in cancer. *Diabetes Res Clin Pract.*, 143, 409–419
- [31] Li, B., Zhou, P., Xu, K., Chen, T., Jiao, J., Wei, H., Yang, X., Xu, W., Wan, W., and Xiao, J. (2020). Metformin induces cell cycle arrest, apoptosis and autophagy through ROS/JNK signaling pathway in human osteosarcoma. *Int J Biol Sci.*, 16, 74–84
- [32] Feng, Y., Ke, C., Tang, Q., Dong, H., Zheng, X., Lin, W., Ke, J., Huang, J., Yeung, S.-C., and Zhang, H. (2014). Metformin promotes autophagy and apoptosis in esophageal squamous cell carcinoma by downregulating Stat3 signaling. *Cell Death Dis.*, 5, e1088–e1088
- [33] Park, D. B. (2015). Metformin promotes apoptosis but suppresses autophagy in glucose-deprived H4IIE hepatocellular carcinoma cells. *Diabetes Metab J.*, 39, 518–527
- [34] Agus, H. H., Kok, G., Derinoz, E., Oncel, D., and Yilmaz, S. (2020). Involvement of Pca1 in ROS-mediated apoptotic cell death induced by alpha-thujone in the fission yeast (*Schizosaccharomyces pombe*). *FEMS Yeast Res.*, 20, foaa022
- [35] Ağuş, H. H., Çetin, A., and Yalçın, İ. N. (2021). Tetraconazole-induced Programmed Cell Death in *Schizosaccharomyces pombe*. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8, 833–843
- [36] Zhang, C., Lai, S.-H., Yang, H.-H., Xing, D.-G., Zeng, C.-C., Tang, B., Wan, D., and Liu, Y.-J. (2017). Photoinduced ROS regulation of apoptosis and mechanism studies of iridium(iii) complex against SGC-7901 cells. *RSC Adv.*, 7, 17752–17762
- [37] He, L. (2020). Metformin and Systemic Metabolism. *Trends Pharmacol Sci.*, 41, 868
- [38] Diniz Vilela, D., Gomes Peixoto, L., Teixeira, R. R., Belele Baptista, N., Carvalho Caixeta, D., Vieira De Souza, A., Machado, H. L., Pereira, M. N., Sabino-Silva, R., and Espindola, F. S. (2016). The Role of Metformin in Controlling Oxidative Stress in Muscle of Diabetic Rats. *Oxid Med Cell Longev.*, 10.1155/2016/6978625
- [39] Şeylan, C., and Tarhan, Ç. (2023). Metformin extends the chronological lifespan of fission yeast by altering energy metabolism and stress resistance capacity. *FEMS Yeast Res.*, 23, 1–10
- [40] Wang, Y., An, H., Liu, T., Qin, C., Sesaki, H., Guo, S., Radovick, S., Hussain, M., Maheshwari, A., Wondisford, F. E., O'Rourke, B., and He, L. (2019). Metformin Improves Mitochondrial Respiratory Activity through Activation of AMPK. *Cell Rep.* 29, 1511-1523.e5



Araştırma Makalesi - Research Article

Mechanical, Tribological, and Biological Properties of Short Carbon Fiber/ Nano Hydroxyapatite Reinforced Hybrid Epoxy Composites

Kısa Karbon Fiber/Nano Hidroksiapatit Takviyeli Hibrit Epoksi Kompozitlerin Mekanik, Tribolojik ve Biyolojik Özellikleri

Iman Fouad Munaf Aljewari¹, Erkan Koc², Yasin Akgul^{3*}

Geliş / Received: 26/7/2023

Revize / Revised: 12/10/2023

Kabul / Accepted: 13/10/2023

ABSTRACT

This investigation intends to examine the mechanical, tribological, and biological properties of hybrid epoxy composites reinforced with nanohydroxyapatite (nHA) and short carbon fiber (SCF). Due to its advantageous mechanical, tribological, and biocompatibility features, the proposed E/SCFs-nHA hybrid composites are meant to be recommended for composite structures that can be used to develop fixation plates used in orthopedic applications. In this study, single-layer hybrid composites reinforced with SCFs and nHA in varying ratios, as well as pure epoxy (E) and epoxy-carbon fiber composites, were all fabricated by hand lay-up method. Tensile tests, 3-point bending tests, and Izod impact tests were performed to investigate their mechanical characteristics. Moreover, the hybrid composite samples were tested for their biological properties in simulation body fluid (SBF). Mechanical and biological properties were found to be enhanced according to the results. Consequently, the hybrid composite (E-10CF-3nHA) of 10% carbon fiber (CF) and 3% nanohydroxyapatite (nHA) performed the best in all tests.

Keywords- Carbon Fiber, Epoxy, Mechanical Properties, Composite Materials

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, kısa karbon elyaf (SCF) nano hidroksiapatit (nHA) ile güçlendirilmiş hibrit epoksi kompozitlerinin mekanik, tribolojik ve biyolojik özelliklerini incelemektir. Sahip oldukları mekanik, tribolojik ve biyoyumlulukları ile E/SCF-nHA hibrid kompozitleri, ortopedik uygulamalarda gerekli sabitleme plakalarını üretmek için kullanılacak kompozit yapılar için önerilmektedir. Bu çalışmada, SCF ve nHA ile çeşitli oranlarda güçlendirilmiş tek katmanlı hibrit kompozitler, saf epoksi (E) ve epoksi karbon elyaf kompozitler, el yatırması yöntemiyle üretilmiştir. Mekanik özelliklerini incelemek için çekme testleri, 3 noktalı eğme testleri ve Izod darbe testleri yapılmıştır. Ayrıca, hibrit kompozit numunelerin biyolojik özellikleri yapay vücut sıvısında (SBF) bekletilerek incelenmiştir. Test sonuçları, mekanik ve biyolojik özelliklerin iyileştirildiğini göstermiştir. Buna

¹Contact: emanfuad1995@gmail.com (<https://orcid.org/0009-0009-1073-4415>)

Biomedical Engineering, Karabuk University, Karabuk, Türkiye.

²Contact: ekoc@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9287-1756>)

Biomedical Engineering, Karabuk University, Karabuk, Türkiye.

^{3*}Corresponding Author Contact: yasinakgul@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5643-5968>)

Iron and Steel Institute, Karabuk University, Karabuk, Türkiye.

göre, %10 karbon fiber (CF) ve %3 nano hidroksiapatit (nHA) içeriğine sahip E-10CF-3nHA hibrit kompozit, yürütülen tüm testlerde en iyi sonuçları göstermiştir.

Anahtar Kelimeler- Karbon Elyaf, Epoksi, Mekanik Özellikler, Kompozit Malzemeler

I. INTRODUCTION

Bone fractures are a significant public health issue everywhere. The characteristics and functions of human organs vary. Therefore, replacing the damaged pieces is a big challenge. For the replacement of body parts, biomaterials are the material of choice [1]. In the past, orthopedic implants frequently use metals such as stainless steel, titanium alloys, and cobalt-chromium alloys. However, compared to human bone, these metallic implants are much stiffer. Because the implant takes on the majority of the stress and the bone is fully stress-free, the stress-shielding effect causes bone loss [2]. Additionally, the human body corrodes metals (which have a pH of 7.4 and a temperature of 37 °C) [3]. In addition to implant loss, metal implant corrosion can cause the release of dangerous metallic ions and/or particles. Furthermore, they cannot produce artifact-free radiography images because of their radiolucency.

In an attempt to eliminate the aforementioned problems, polymer matrix composites have been examined in several studies [4]. Many types of polymer-based composite materials reinforced with carbon, aramid, glass, and natural fibers have been studied for bone fracture plating because of their excellent properties such as superior strength-to-weight ratio, non-corrosiveness, tolerability, and radiolucency [5]. The epoxy matrix reinforced with carbon fiber has been employed in a variety of bone treatments including bone plates, spinal cord plates and rods, and total hip replacement [1]. The use of CF in biomedical composites leads to increase in tensile strength and wear resistance of the epoxy matrix composites [4,6]. Many studies have included the investigation of carbon fiber and epoxy composites. Ozsoy et al [7] determined that the CFRE composites were stronger than the GFRE composites based on the results of the tensile and three point bending tests. While Mahalakshmi et al [8] reported that the fabrication of carbon fiber reinforced epoxy composites with different fiber weights is possible by a simple hand lay-up technique, and they had noticed that the mechanical properties of the composites, such as tensile strength, flexural strength, and impact strength, are greatly influenced by the fiber weights.

Hydroxyapatite (HA), a bioceramic material, when added to a polymer, improves the material's bioactivity due to its structural similarities to the mineral part of human bone [9]. Many studies deal with the importance of using hydroxyapatite. Ślósarczyk et al [10] investigated the use of non-coated and coated carbon fiber in HA composites. They discovered that composites having hydroxyl groups on the surface of the fibers had the highest strength.

Several researchers have performed research concerning on carbon fiber and hydroxyapatite reinforced composites. Zhao et al [11] developed HAp/CF/Epoxy and HAp/Epoxy composites. According to the findings, CF-reinforced composites have five times the flexural strength of HAp/epoxy composites. Solomon et al [12] investigated the influence of varying carbon fiber percentages (30%, 35%, and 40%) on epoxy matrix composites and discovered that composites with a carbon content of 35% wt. have improved mechanical strength. Khun et al [13] examined the tribological properties of epoxy composites reinforced with short carbon fibers (SCFs). Based on the results, introducing SCFs to epoxy-based composites increased their tribological properties.

In the literature search, it was seen that carbon fiber/hydroxyapatite-reinforced epoxy matrix composites were produced for multilayer structures or carbon fiber fabrics were used for as reinforcement [11,14,15]. However, although it has been seen that hybrid composites are produced by reinforcing different polymer matrices such as PMMA and HDPE with short carbon fiber/hydroxyapatite, no work has been seen on mechanical, tribological and biological properties of short carbon fiber/hydroxyapatite reinforced epoxy composites. As a result, hybrid composites with carbon fiber and nano hydroxyapatite-reinforced epoxy matrix were produced in this study.

Hand lay-up will be utilized in this study to manufacture composites with varied quantities of carbon fiber and nanohydroxyapatite, and mechanical, tribological, and biological tests will be performed on the created composites. The study's goal is to develop composite structures that can be used to make fixation plates for orthopedic applications.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials and Fabrication

Chopped carbon fibers (SCFs) with average dimensions of 3–6 mm and a 7 µm average fiber diameter, were purchased from Dost Kimya, Turkey. Hydroxyapatite particles with an average diameter of 5 to 10 nm were

purchased from Nanografi LLC (Turkey). The epoxy resin and hardener were provided by Power Time (Turkey). Hanks' balanced salt solution used as SBF was purchased from Lonza (Belgium).

To create hybrid composites, various ratios of epoxy were employed as the matrix material, together with short carbon fiber and hydroxyapatite as reinforcement components. The chemical composition of the samples is shown in Table 1 following their coding.

Table 1. Composition of Hybrid Composites

Sample	Epoxy Resin Ratio (wt.%)	Short Carbon Fiber Ratio (wt.%)	Nano-hydroxyapatite (wt.%)
E	100	-	-
E-3CF	97	3	-
E-5CF	95	5	-
E-10CF	90	10	-
E-10CF-1nHA	89	10	1
E-10CF-3nHA	87	10	3
E-10CF-5nHA	85	10	5

The steps in the composite production process were as follows: To create pure epoxy, the epoxy resin was first placed inside a beaker and then mixed with a hardener in a 2:1 ratio. As shown in Figure 1, the manufacturing procedure is carried out using two different silicone molds using the hand layup method at room temperature and without applying any pressure [16]. For composites fabrication, firstly epoxy and additives were mixed and then a quick mixing procedure with hardener was applied followed by casting and rolling with brush. The sample was supposed to be ready for testing 48 hours after the curing process was finished. Following the completion of the curing process, the sample surfaces were polished using 120-grit sandpaper.

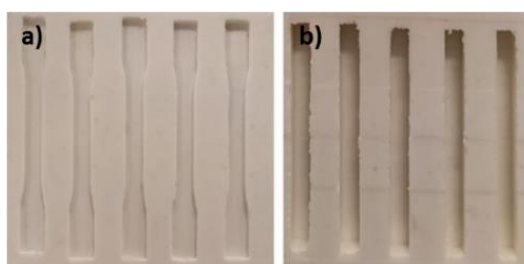


Figure 1. Mold for, (a) Tensile, flexural composite samples and (b) Izod impact composite samples

Due to the inert nature of the carbon fiber surface, the matrix material cannot adhere to it. Surface treatment of the fibers is a suggestion for enhancing adhesion between the fiber and matrix [17]. The surface was treated using the oxidation method. The treatment process was carried out by placing a quantity of short carbon fiber in the oven at 300 °C for 90 minutes.

B. Characterization

The tensile test was performed at room temperature using MTS Landmark servo-hydraulic tensile testing equipment, with a crosshead speed of 2 mm/min in compliance with the ASTM D3039 standard. A 3-point bending test was done following ASTM D790 utilizing a 600 kN Zwick Roell test machine at a loading rate of 2 mm/min. One test was performed on each composite and hybrid specimen, and the results were reported. 3-izod impact tests were utilized to conduct impact testing on each sample following the ASTM D256 standard, and mean values were determined. For these studies, the 450J loading capacity of the Zwick Roell RKP 450 test apparatus was utilized (Figure 2).



Figure 2. a) A Tensile testing machine, b) a Flexural bending test machine, and c) an impact testing machine.

Wear tests were conducted using a UTS tribometer (Figure 3a) under 20 and 40 N loads with an AISI 52100 steel ball for a sliding distance of 100 m, a sliding rate of 30 mm/s, and a stroke of 5 mm. The wear rate was calculated using Archard's coefficient formula (Eq.1). The mean values of each sample were computed.

$$\text{Wear Rate} = W_v / l \quad (1)$$

Where:

W_v = worn volume

l = sliding distance [18].

After completing the wear test, the samples were subjected to a surface roughness test to calculate the worn volume of the samples using a Mitutoyo SJ.410 machine (Figure 3b) according to the ISO 4287-1997 standard [19]. The test was performed on samples subjected to a 40 N and 20 N load, and the reading was collected three times for each sample before calculating the average result. Furthermore, the biological characteristics of the samples were evaluated by immersing them in SBF solution. The chemical composition of simulated body fluid was shown in Table 2. The samples were put in a 37°C oven. After 21 days, the samples were removed, rinsed in water, and allowed to dry at room temperature before being utilized for further analysis, Figure 4. Furthermore, the damaged (broken and worn) surfaces of the samples, as well as those immersed in the SPF, were studied using a scanning electron microscope (SEM) after being plated with gold to increase surface conductivity using a sputter coater (Quorum, Q150R ES Plus).

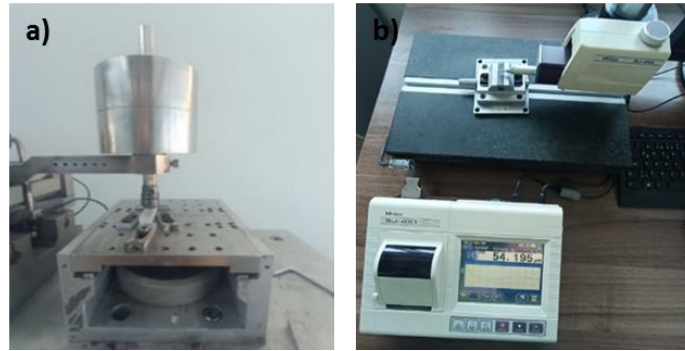


Figure 3. a) Wear test machine. b) The surface roughness test machine.

Table 2. Chemical composition of simulated body fluid (SBF) [20].

Reagent	Amount
NaCl	8.036 g
NaHCO ₃	0.352 g
KCl	0.225 g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.230 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311 g
1 M HCl	40 ml
CaCl ₂	0.293 g
Na ₂ SO ₄	0.072 g
Tris (hydroxymethyl) aminomethane	6.063 g

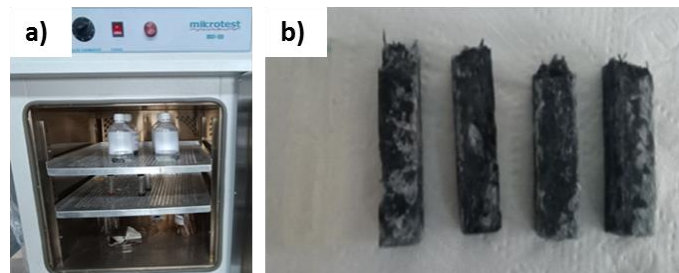


Figure 4. a) Samples in the SBF solution in the oven b) Samples after 21 days.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Mechanical Properties

- Tensile Test Results

Stress-strain results of the samples were presented in Figure 5. The tensile tests showed that the tensile strength of composite materials began to improve with short carbon fiber addition to the epoxy matrix. This can be attributed to CF's axial load-bearing capacity [21]. According to the results, the E-10CF sample (10% wt. CF) had the highest strength. However, it was also detected that there is a reduction in the strain values of composites.

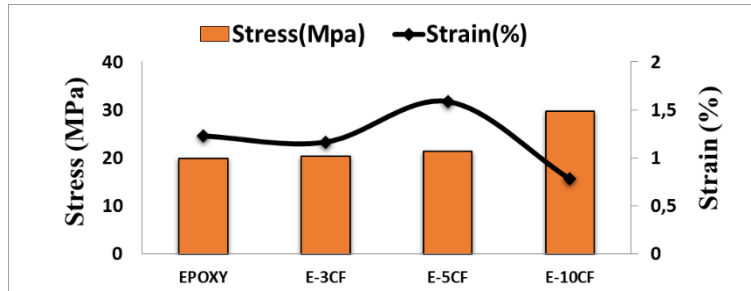


Figure 5. Stress-strain results diagram.

As shown in Figure 6, although the strength of the composites decreased after the surface treatment applied to the carbon fibers, the elongation at break values (strain values) were significantly improved. As a result, short carbon fibers were subjected to a surface oxidation process at 300 °C to improve the weak interface between matrix and epoxy.

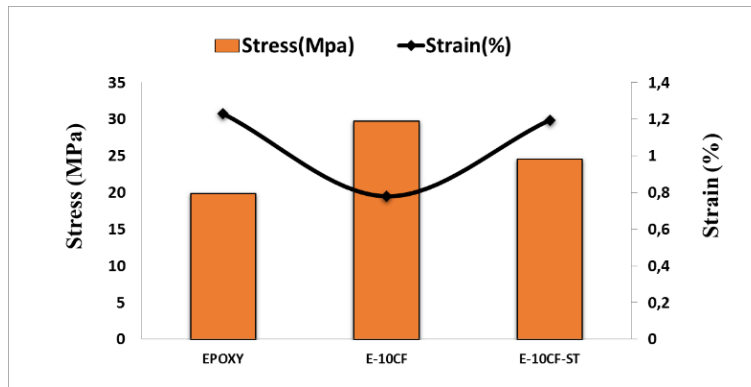


Figure 6. Stress-strain results diagram.

SEM analysis was used to investigate the surface properties of the fibers and the changes in shape caused by oxidation (Figure 6). It can be seen that the surface morphology of 300 °C oxidized fiber is nearly similar to that of untreated fiber. However, it can be said that lines are deeper, and the porosity becomes clearer.

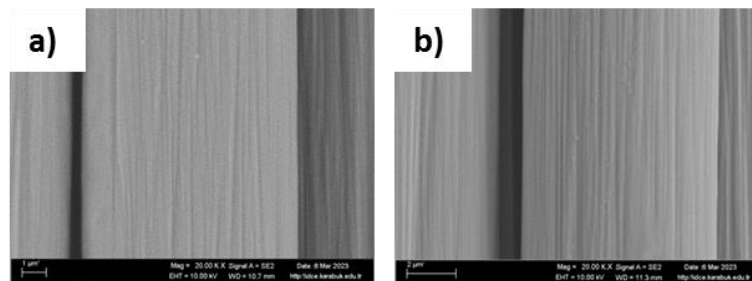


Figure 7. Surface morphologies of carbon fibers: (a) Carbon fiber without surface treatment; (b) 300 °C oxidized fiber

Then, after including nHA, we observe a tiny reduction in the stress values, but the strain values are still maintained, and we observe that increasing the amount of hydroxyapatite, as in the sample E-10CF-5nHA, causes the mechanical characteristics to decline. While the average tensile strength of samples E-10CF-1nHA and E-10CF-3nHA, was 24.3 and 24.65 MPa, respectively, the value of sample E-10CF-5nHA decreased to 18.8 MPa (Figure 8). This is most likely due to a high nHA concentration and nonhomogeneous distribution of nHA in matrix, both of which reduce mechanical properties [22].

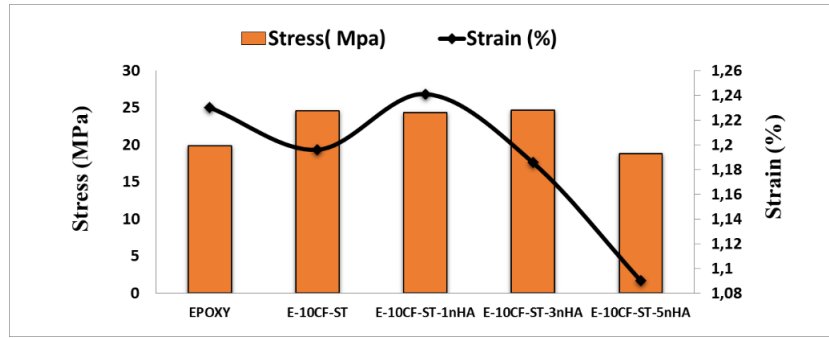


Figure 8. Stress-strain results diagram.

- *Bending Test Results*

In Figure 9, the flexural strength of the hybrid composites was presented. The flexural and tensile strengths of samples have a similar pattern. The bending strength grew together with the carbon fiber content. The rule of mixtures explains this occurrence by showing that flexural strength increases linearly with fiber content [23]. In comparison to pure sample E, the flexural strength of CF10-ST improved (Figure 9). Compared to the 31.18 MPa strength of the CF10-ST sample, the pure E sample exhibited 29.2 MPa in strength. After including nano hydroxyapatite, the hybrid composite that was formed also exhibited improvements in flexural values, as was clear in the samples E-10CF-1nHA and E-10CF-3nHA, which have 31.3 and 34.8 MPa, respectively. With more hydroxyapatite present, as in the sample E-10CF-5nHA, we observe a decline in mechanical characteristics. As previously noted, the mechanical characteristics decreased because of the high concentration of nHA.

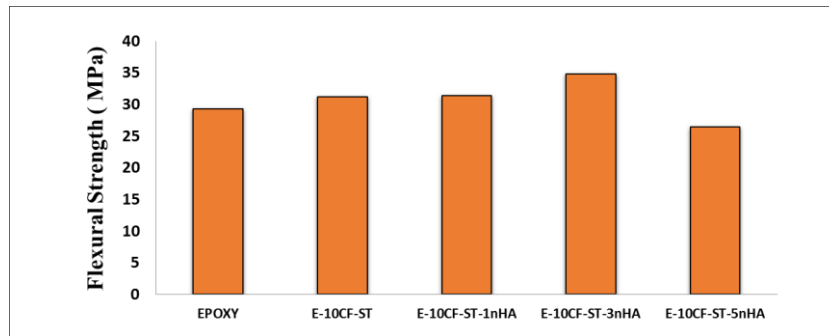


Figure 9. The flexural strength of samples.

- *Impact Test Results*

According to the Izod impact test results, adding SCFs to a pure epoxy matrix directly improves the energy absorption of composites. This could be explained by an increase in the number of SCFs, which increases the load that the reinforcement can properly support as the total fiber interaction surface with the matrix increases [24]. As indicated in Figure 10, while pure epoxy was 0.86 J, the sample with CF10-ST had 1.26 J. Wong et al [24] observed similar results, in which increasing the fiber content resulted in increased energy absorption of composites. After adding hydroxyapatite, firstly, it was seen that there is a slight decrease in impact values, but impact values increased when the proportion of hydroxyapatite in the composite is increased.

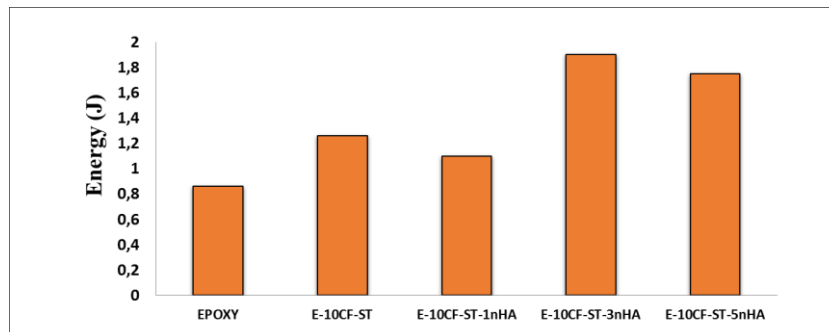


Figure 10. Impact resistance of samples.

SEM examination was performed to determine how the fracture occurred. Agglomeration and debonding (interaction losses between SCFs and epoxy matrix) effects were seen in the CF10-ST composite, according to

Figure 11 (a). Therefore, these might be a factor in the impact value reduction [25]. Furthermore, extra pores formed in the composite as a result of the increased viscosity in the sample caused by the increase in SCFs concentration [26]. In Figure 11 (b), it can be seen that one of the failure modes in fiber-reinforced composite materials, is fiber pullout. Weak bonding is the reason behind fiber pull-out [27]. The appearance of pores and agglomerations is evident in Figure 11 (c and d), which is because when adding different amounts of hydroxyapatite, the mixture becomes more difficult to mix due to an increase in the viscosity of the mixture, and thus the mixture is not well homogenized, increasing the formation of agglomerations as the amount of hydroxyapatite increases.

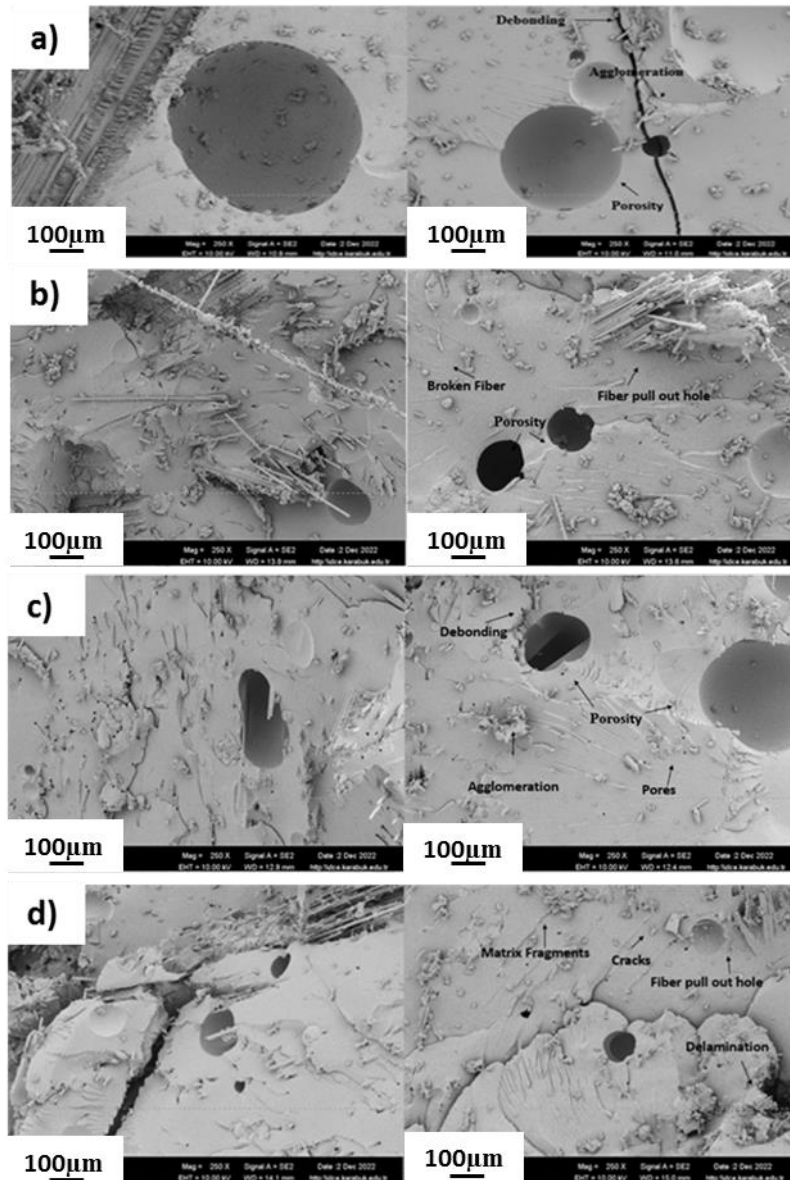


Figure 11. SEM images of broken surfaces of samples (a) E-10CF-ST (b) E-10CF-1nHA, (c) E-10CF-3nHA, and (d) E-10CF-5nHA.

B. Tribological Properties

The tribological characteristics of plastic components are fundamental in engineering applications [28]. The calculated wear test results of the produced samples under loads of 20 and 40 N are shown in Figure 12. The results revealed that as the applied load increased, the wear rates of samples raised. The CF10-ST sample indicated that the wear resistance deteriorated when carbon fiber was added, because the formation of wear debris was increased with the addition of 10% carbon fiber. The higher strength increases the wear resistance properties of composites [29]. However, partial agglomeration of SCFs can cause to decrease in the wear resistance of composite [30]. In similar results, Xian and Zhang discovered that smaller fiber amounts resulted in higher wear resistance [31].

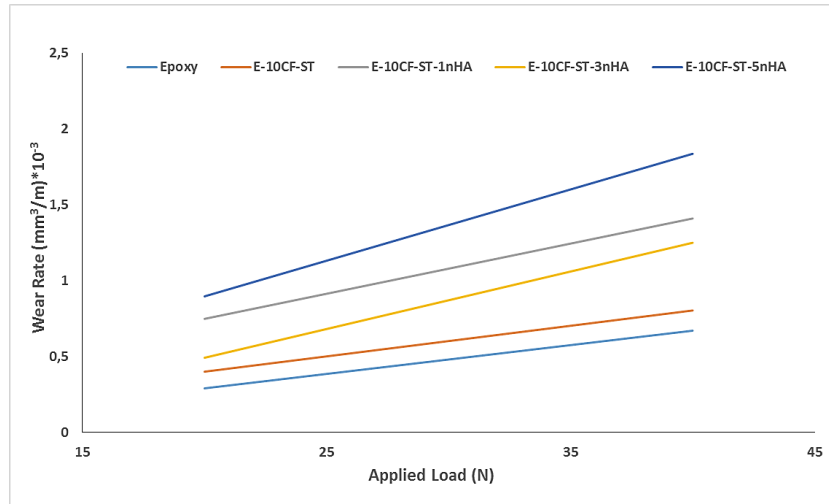


Figure 12. Wear rate under the applied loads.

On the other hand, it was observed that the wear rate increased with the addition of hydroxyapatite. Also, the E-10CF-ST-5nHA sample has the highest wear rate. Furthermore, a scanning electron microscope (SEM) was used to analyze the worn surfaces of both pure epoxy (E) and composite materials. According to the SEM test results, the pure epoxy sample appeared to have layers, as shown in Figure 13 (a), which depicts the formation of layers one by one. However, we notice a significant increase in wear debris formation after adding 10% SCF, Figure 13 (b), an increase in wear debris caused a high wear rate, and when we can see debris, that means the wear mechanism is an abrasive wear mechanism. When hydroxyapatite is added to the composite, we see a remarkable improvement in the wear rate. In comparison to the E-10CF-5nHA sample as seen in Figure 13 (e), the worn surface of the E-10CF-3nHA sample as seen in Figure 13 (d) have relatively smooth surface, this could indicate that this sample has better wear resistance. However, as the amount of hydroxyapatite increases, the sample deteriorates, and agglomerations occur due to the difficulty of mixing resulting from the increase in the viscosity of the composite.

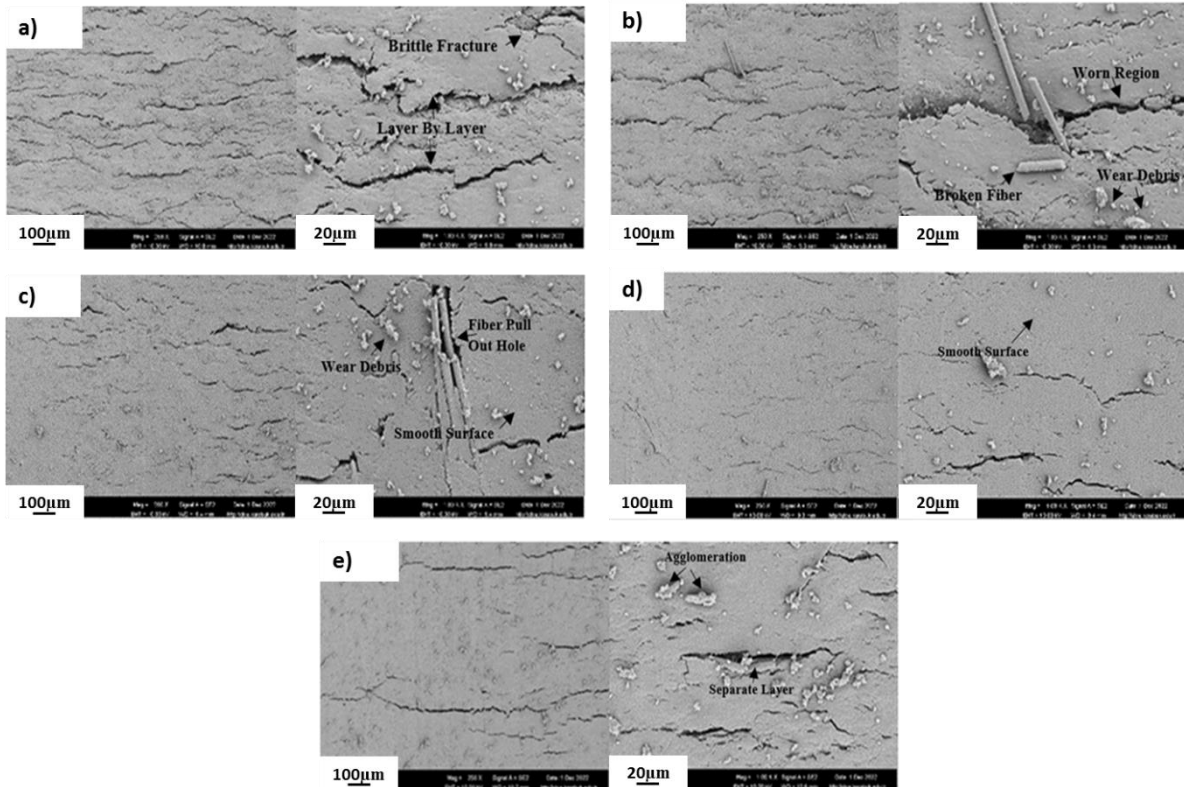


Figure 13. SEM images of worn surfaces of samples, (a) E, (b) CF10-ST, (C) E-10CF-1nHA, (d) E-10CF-3nHA, and (e) E-10CF-5nHA.

C. Bioactivity

To investigate the bioactivity of the hybrid composite, the composite was mixed with hydroxyapatite to improve its bioactivity, and after being incubated in simulated body fluid (SBF) for about 21 days at 37 °C, the apatite that developed on the composites was observed, as shown in Figure 14.

Researchers typically apply the SBF test to determine the ability of test samples to develop an apatite layer on their surfaces [32]. In SBF, the formation of apatite on the surface of a composite can predict in vivo bioactivity (bone-bonding capability) [33]. Since samples Figure 14 (a) and Figure 14 (b) did not contain hydroxyapatite in their compositions, there was no change, as was predicted. According to the findings, adding nHA increased the amount of apatite that was generated, which increased the samples' bioactivity. Kong et al [34] also noted a similar result in their research. Apatite formation increases as the proportion of hydroxyapatite in the hybrid composite, as shown in Figure 14 (c-e).

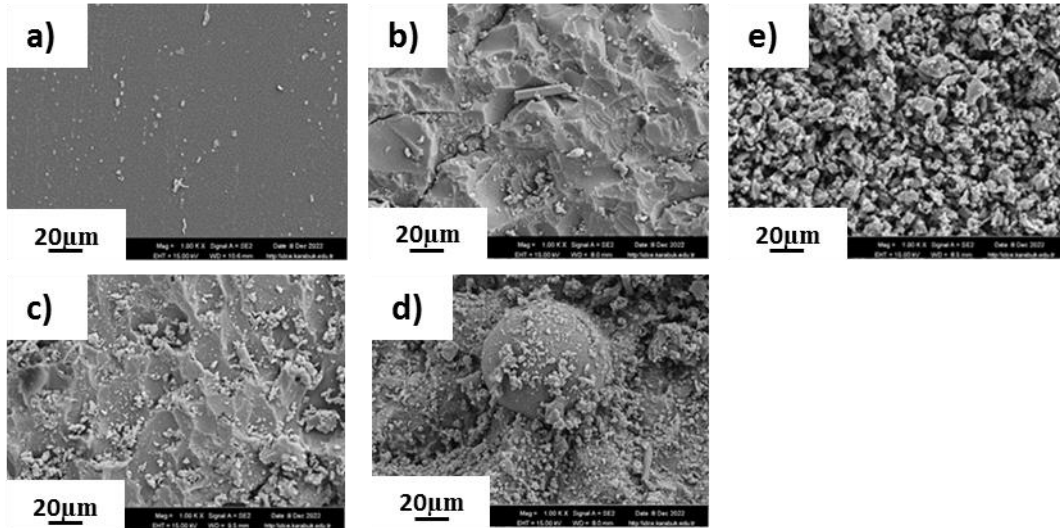


Figure 14. SEM images of samples, (a) E, (b) CF10-ST, (c) E-10CF-1nHA, (d) E-10CF-3nHA, and (e) E-10CF-5nHA, after 21 days in simulated body fluid (SBF).

Additionally, apatite particle production on the surface of composites was confirmed using scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). In contrast to Figure 15, which showed no apatite particles, Figure 16 showed the appearance of apatite particles for the E-10CF-5nHA sample.

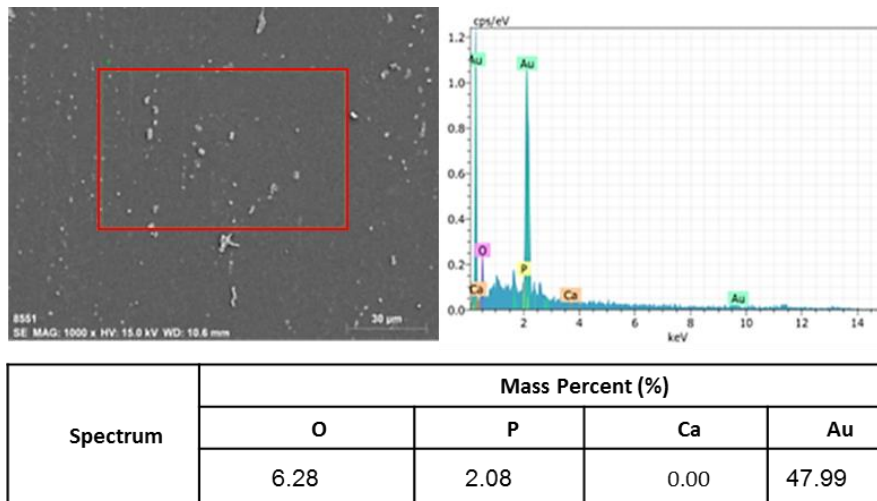


Figure 15. SEM-EDX analysis of pure epoxy after 21 days of immersion in simulated body fluid (SBF).

Due to the absence of nano-hydroxyapatite in the combination, apatite does not form on the surface, as in Figure 15. With the increase in the percentage of hydroxyapatite, there is a noticeable increase in the amount of apatite on the surface of the hybrid composite as shown in Figure 16.

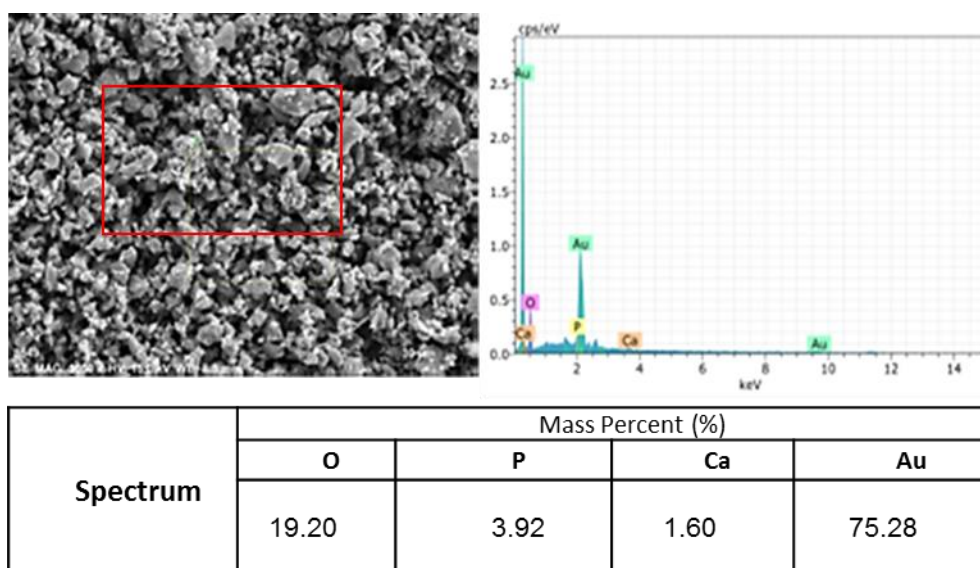


Figure 16. SEM-EDX analysis of E-10CF-5nHA sample after 21 days of immersion in simulated body fluid (SBF).

IV. CONCLUSIONS

In this study, various ratios of epoxy (E) as matrix material and short carbon fibers (SCFs) and nano hydroxyapatite (nHA) as reinforcements were used to produce composites that can be used to manufacture fixation plates needed in orthopedic applications. According to the results, Sample E-10CF had the highest tensile properties, and after conducting surface treatment at 300 °C to enhance interfacial adhesion between the fiber and the resin, hybrid composites were produced when hydroxyapatite was added. As a result, the E-10CF-3nHA sample performed well in all tensile, bending, impact, and wear tests. Regarding the biological properties, it was noted that as the nHA amount increased, its bioactivity also increased, so the E-10CF-5nHA sample indicated the best bioactivity. In summary, 10% treated short carbon fiber (10CF-ST) and nanohydroxyapatite are added to the composites to enhance their mechanical, tribological, and biological properties. Due to pore formation was not prevented when samples were prepared using the hand lay-up approach, it is believed that the outcomes will be better if these samples are created using a different method such as the compression molding method. The outcomes will be instructive for making composites that can be applied to orthopedic applications.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Karabuk University under grant number [KBUBAP-22-YL-070].

REFERENCES

- [1] Krishnakumar, S., & Senthilvelan, T. (2021). Polymer composites in dentistry and orthopedic applications-a review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 9707–9713. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.463>
- [2] Avval, P. T., Samiezadeh, S., Klika, V., & Bougherara, H. (2015). Investigating stress shielding spanned by biomimetic polymer-composite vs. metallic hip stem: A computational study using mechano-biochemical model. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 41, 56–67.
- [3] Hansen, D. C. (2008). Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario. *The Electrochemical Society Interface*, 17(2), 31–34. <https://doi.org/10.1149/2.F04082IF>
- [4] Akgul, Y., Ahlatci, H., Turan, M. E., Simsir, H., Erden, M. A., Sun, Y., & Kilic, A. (2020). Mechanical, tribological, and biological properties of carbon fiber/hydroxyapatite reinforced hybrid composites. *Polymer Composites*, 41(6), 2426–2432. <https://doi.org/10.1002/pc.25546>
- [5] Bagheri, Z. S., Giles, E., El Sawi, I., Amleh, A., Schemitsch, E. H., Zdero, R., & Bougherara, H. (2015). Osteogenesis and cytotoxicity of a new Carbon Fiber/Flax/Epoxy composite material for bone fracture plate applications. *Materials Science and Engineering: C*, 46, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.042>
- [6] Akgul, Y., Alsbaale, Y. A. Y., Eticha, A. K., & Cug, H. (2022). Mechanical and Tribological Behaviors of Chopped Carbon/Glass Fiber Reinforced Hybrid Epoxy Composites. *Mechanics Of Advanced Composite Structures*, 9(2), 349–358.
- [7] Ozsoy, N., Mimaroglu, A., Ozsoy, M., & Ozsoy, M. I. (2015). Comparison of Mechanical Behaviour of Carbon and Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 1032–1034. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1032>

- [8] Mahalakshmi, B. N., & Prasad, V. V. (n.d.). *Study on Mechanical Behaviour of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites*.
- [9] Macuvele, D. L. P., Colla, G., Cesca, K., Ribeiro, L. F. B., da Costa, C. E., Nones, J., Breitenbach, E. R., Porto, L. M., Soares, C., Fiori, M. A., & Riella, H. G. (2019). UHMWPE/HA biocomposite compatibilized by organophilic montmorillonite: An evaluation of the mechanical-tribological properties and its hemocompatibility and performance in simulated blood fluid. *Materials Science and Engineering: C*, 100, 411–423. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.102>
- [10] Ślósarczyk, A., Klisch, M., Błażewicz, M., Piekarczyk, J., Stobierski, L., & Rapacz-Kmita, A. (2000). Hot pressed hydroxyapatite–carbon fibre composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(9), 1397–1402.
- [11] Zhao, J.-L., Fu, T., Han, Y., & Xu, K.-W. (2004). Reinforcing hydroxyapatite/thermosetting epoxy composite with 3-D carbon fiber fabric through RTM processing. *Materials Letters*, 58(1), 163–168. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00437-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00437-3)
- [12] Solomon, B., George, D., Shunmugesh, K., & Akhil, K. T. (2017). The Effect of Fibers Loading on the Mechanical Properties of Carbon Epoxy Composite. *Polymers and Polymer Composites*, 25(3), 237–240. <https://doi.org/10.1177/096739111702500310>
- [13] Khun, N. W., Zhang, H., Lim, L. H., Yue, C. Y., Hu, X., & Yang, J. (2014). Tribological properties of short carbon fibers reinforced epoxy composites. *Friction*, 2(3), 226–239. <https://doi.org/10.1007/s40544-014-0043-5>
- [14] Nie, H., Zhang, L., Wang, M., Liu, Y., Zhang, R., & Jiang, P. (2023). Constructing network-shaped hydroxyapatite interlayer for carbon fiber composites. *Materials Letters*, 335, 133838.
- [15] Nie, H., Zhang, L., Liu, Y., Jiang, P., Sheng, H., Hou, X., & Li, H. (2022). Optimizing Mechanical and Biotribological Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Applying Interconnected Graphene Interface. *Applied Surface Science*, 604, 154432.
- [16] Akgul, Y., Yalcin, M. E., & Eticha, A. K. (2023). Effect of Chopped Carbon Fibers Amount on the Mechanical and Tribological Properties of Polyester Matrix Composite. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(1), 189–198.
- [17] Tiwari, S., & Bijwe, J. (2014). Surface Treatment of Carbon Fibers—A Review. *Procedia Technology*, 14, 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.08.064>
- [18] Arsun, O., Akgul, Y., & Simsir, H. (2021). Investigation of the properties of Al7075-HTC composites produced by powder metallurgy. *Journal of Composite Materials*, 55(17), 2339–2348. <https://doi.org/10.1177/0021998321990877>
- [19] Akgul, Y. (2022). Effect of Hydrothermal Carbons Content on Wear Properties of Polyethylene Matrix Composites. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 23(3), 207–215.
- [20] Koç, E., Kannan, M. B., Ünal, M., & Candan, E. (2015). Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium–zinc binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, C(648), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.227>
- [21] Savas, L. A., Tayfun, U., & Dogan, M. (2016). The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 99, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.043>
- [22] Jianfeng, H., Juanying, L., Liyun, C., & Liping, Z. (2009). Preparation and properties of carbon fiber/hydroxyapatite-poly(methyl methacrylate) biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, NA-NA. <https://doi.org/10.1002/app.31668>
- [23] Espinach, F. X., Julian, F., Verdaguer, N., Torres, L., Pelach, M. A., Vilaseca, F., & Mutje, P. (2013). Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 47, 339–343.
- [24] Wong, K., Nirmal, U., & Lim, B. (2010). Impact behavior of short and continuous fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(23), 3463–3474. <https://doi.org/10.1177/0731684410375639>
- [25] Ambigai, R., & Prabhu, S. (2018). Analysis on mechanical and thermal properties of glass-carbon/epoxy based hybrid composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 402, 012136. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/402/1/012136>
- [26] Olszewski, A., Nowak, P., Kosmela, P., & Piszczyk, Ł. (2021). Characterization of Highly Filled Glass Fiber/Carbon Fiber Polyurethane Composites with the Addition of Bio-Polyol Obtained through Biomass Liquefaction. *Materials*, 14(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/ma14061391>
- [27] Cantwell, W. J., & Morton, J. (1991). The impact resistance of composite materials—A review. *Composites*, 22(5), 347–362. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(91\)90549-V](https://doi.org/10.1016/0010-4361(91)90549-V)
- [28] Liu, T., Huang, A., Geng, L.-H., Lian, X.-H., Chen, B.-Y., Hsiao, B. S., Kuang, T.-R., & Peng, X.-F. (2018). Ultra-strong, tough and high wear resistance high-density polyethylene for structural engineering application:

- A facile strategy towards using the combination of extensional dynamic oscillatory shear flow and ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Composites Science and Technology*, 167, 301–312.
- [29] Yadav, S., Haque, Z., & Kumar, S. (n.d.). *Mechanical and Sliding Wear Behaviour of E-GLASS Fiber Reinforced with EPOXY Composites*. 03(05).
- [30] Chukov, D. I., Stepashkin, A. A., Maksimkin, A. V., Tcherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S. D., Kuskov, K. V., & Bugakov, V. I. (2015). Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 76, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.019>
- [31] Xian, G., & Zhang, Z. (2005). Sliding wear of polyetherimide matrix composites. *Wear*, 258(5–6), 776–782. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.054>
- [32] Chan, K. W., Liao, C. Z., Wong, H. M., Kwok Yeung, K. W., & Tjong, S. C. (2016). Preparation of polyetheretherketone composites with nanohydroxyapatite rods and carbon nanofibers having high strength, good biocompatibility and excellent thermal stability. *RSC Advances*, 6(23), 19417–19429. <https://doi.org/10.1039/C5RA22134J>
- [33] Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- [34] Kong, L., Gao, Y., Lu, G., Gong, Y., Zhao, N., & Zhang, X. (2006). A study on the bioactivity of chitosan/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering. *European Polymer Journal*, 42(12), 3171–3179. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.009>



Derleme Makalesi - Review Article

Yağ Bitkileri İçinde Kıymetli Bir Alternatif; Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) A Valuable Alternative Among Oil Plants; Safflower (*Carthamus tinctorius* L.)

Nazire Gülşah Kütük Dinçel^{1*}

Geliş / Received: 22/08/2022

Reviz / Revised: 22/09/2023

Kabul / Accepted: 05/10/2023

ÖZ

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) yağ bitkisi olarak sınıflandırılmasına rağmen kullanımı sadece bitkisel yağ üretimi ile sınırlı olmayan önemli bir endüstri bitkisidir. Geleneksel ve modern tıpta kendine yer bulan ilaç yapımından, boya sanayisine, kozmetik ürün geliştirilmesinden, çeşitli gıda imalatına, ruminant ve kanatlı hayvan beslenmesinden biodizel üretimine kadar farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Aspir bitkisinin gen merkezinin Anadolu olması özellikle kurağa, kıraç alanlara farklı ekolojilere yüksek adaptasyon göstermesi, yetiştiriciliğinin ülkemizdeki bitkisel üretimde ağırlıklı payı olan ve çiftçinin alışkın olduğu tahıl üretimiyle benzer olması, tahıl mekanizasyonuna uyum sağlanması, yazlık ve kışlık ekiminin yapılabilmesi, yeni çeşitlerin geliştirilmesine açık bir bitki olması aspiri son dönemde öne çıkarmaktadır. Aspir, ülkemizdeki yağ açığının kapatılabilmesi için ayçiçeği ve kolzaya önemli bir alternatif olmaktadır. Nadas alanlarının tarıma kazandırılması için kullanılabilecek değerli bir bitkidir. Bu çalışmada aspir bitkisi birçok açıdan ele alınmış, ülkemiz ve dünya tarımı için önemi vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Aspir, Carthamus tinctorius L., Alternatif Yağ Bitkileri, Kuru Tarım Bitkileri*

ABSTRACT

Although safflower (*Carthamus tinctorius* L.) is classified as an oil plant, it is an important industrial plant whose use is not limited to vegetable oil production. It is used in a wide range of sectors from drug making, paint industry, cosmetic product development, various food production, ruminant, and poultry nutrition to biodiesel production, which has a place in traditional and modern medicine. The gene center of the safflower plant is Anatolia, it has a high adaptability to different ecologies, especially to drought and barren areas, its cultivation is similar to the grain production that the farmer is used to, which has a weighted share in plant production in our country, it is compatible with grain mechanization, can be planted in summer and winter, it is a plant open to the development of new varieties. Safflower is an important alternative to sunflower and rapeseed to meet the oil need in our country. It is a valuable plant that can be used to bring fallow lands to agriculture. In this study, the safflower plant has been discussed in many ways and its importance for our country and world agriculture has been emphasized.

Keywords- *Safflower, Carthamus tinctorius L., Alternative Oil Crops, Dry Crops*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: nazirekutuk@cumhuriyet.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5073-936X>)
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Sivas, Türkiye

I.GİRİŞ

Yağlar insanların beslenme alışkanlıklarındaki elzem besin maddelerindedir. İnsan vücudundaki en küçük yapı taşı olan hücreden başlayarak doku ve organların yapılarında yer alırlar ve organların görevlerini doğru bir şekilde yerine getirebilmesi için gereken temel maddelerdendirler [1]. Yağ bitkilerinin diğer bitkilerden farkı insan beslenmesinde önemli yeri olan yağın elde edildiği bitkilerdir. Soya, ayçiçeği, çığit, kolza, susam, yerfıstığı, aspir, mısır, keten, kenevir, hintyağı, hurma gibi bitkiler dünyada ve ülkemizde yağı için üretilen ve endüstride işlenerek tohumlarından yağ elde edilen bitkilerdir [2]. Vücuda alınması gereken günlük kalori miktarı değerlendirildiğinde, bu ihtiyacın büyük oranda yağlardan karşılandığı görülmektedir. Yağların ana kaynağı bitkiler ve hayvanlardır. İnsan beslenmesinde ağırlıklı olarak bitkisel kökenli yağlar tercih edilir, bunun başlıca nedenleri arasında hayvansal kökenli yağların üretilmesinde karşılaşılan maliyet yüksekliği ve bunun yanı sıra talebi karşılayacak arzın yeterli olmaması gösterilebilir. Ayrıca bitkisel yağların insan sağlığı açısından daha faydalı olması da bunda etkilidir [3]. Dünya genelinde insan beslenmesi için yağ tüketiminde bitkisel kökenli yağlar %76.2' lik paya sahip iken, hayvansal kökenli yağlar ise % 23.8' lik bir paya sahiptir [2]. Yetişkin bir insan için alınması gereken günlük kalori ihtiyacı 2000-3000 kalori olarak hesaplanmaktadır. Bu miktarın 650-900 kalorisinin bitkisel kaynaklı yağlardan karşılanması tavsiye edilmektedir [4].

Tablo 1'de 2016-2020 yılları arasında FAO kayıtlarına göre dünyada en çok ekim alanı ve üretim miktarına sahip yağ bitkileri listelenmiştir. Tablo incelendiğinde en çok ekim alanının soya fasulyesine ait olduğu ikinci sırada kolza yer alırken bunu pamuk çiğdidinin takip ettiği görülmektedir.

Tablo 1. Dünyada en çok ekim ve üretimi bulunan yağ bitkileri [5].

Yağ Bitkileri	2016		2017		2018		2019		2020	
	Ekim Alanı (000 ha)	Üretim (ton)	Ekim Alanı (000 ha)	Üretim (ton)	Ekim Alanı (000 ha)	Üretim (ton)	Ekim Alanı (000 ha)	Üretim (ton)	Ekim Alanı (000 ha)	Üretim (ton)
Hindistan Cevizi	11531.3	50376	11495.3	49598	11521.1	55006	11630.1	53447	11575.3	53148
Pamuk (çiğit)	30155.7	22377	34666.1	21301	32741.7	22005	36716.9	22839	31840.2	26103
Palmiye	23476.4	142224	27066.5	150255	27736.3	147556	28401.7	146434	28736.2	145614
Kolza	32867.8	20763	35761.6	21413	37001.7	20319	34290.2	20950	35496.5	20390
Soya Fasulyesi	122036.5	27528	125862.9	28564	124052.0	27789	121533.2	27674	126951.5	27842
Ayçiçeği	26342.6	18023	26849.8	18104	26809.1	19364	27332.2	20496	27874.3	18020

Ülkemizin ekolojik özellikleri ve coğrafi konumu sebebiyle yağ bitkisi yetiştirilmesi bakımından önemli bir potansiyele ve çeşitliliğe sahiptir. Ülkemizde yetiştirilen yağ bitkileri arasında en büyük pay %70'lik oranda ayçiçeğine aittir [6]. Ülkemizde yetiştirilen yağlı tohumlar sıralamasında ikinci sırayı pamuk bitkisinden elde edilen çığit alırken, kolza, aspir, soya fasulyesi ve susam gibi alternatif yağ bitkilerinin üretimi yıllara göre artıp azalarak değişiklik göstermektedir [7]. Ülkemizde 2015-2022 yılları arasında yağ bitkileri ekim alanlarına ait değişim Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Ülkemizde yetiştiriciliği yapılan önemli yağ bitkilerinin ekim alanlarının yıllara göre değişimi [8].

Yağ Bitkileri	Yıllar/ha							
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Ayçiçeği	568.995	616.780	681.397	648.934	675.983	650.869	811.311	900.518
Pamuk Tohumu (Çığit)	434.013	416.009	501.853	518.634	477.868	359.220	432.279	573.161
Kolza	35.081	35.453	16.519	37.845	52.514	34.989	37.602	41.146
Soya Fasulyesi	36.723	38.180	31.669	32.848	35.294	35.134	43.891	38.009
Aspir	43.107	39.571	27.376	24.693	15.860	15.115	14.588	26.238
Susam	28.088	28.933	28.031	25.985	24.860	25.666	25.486	24.286

Tablo 3'de ise 2015-2022 yılları arasında yağ bitkilerinin değişen üretim miktarları verilmiştir.

Tablo 3. Ülkemizde yetiştiriciliği yapılan önemli yağ bitkilerinin üretim miktarları yıllara göre değişimi [8].

Yağ Bitkileri	Yıllar/Üretim Miktarı (bin ton)							
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Ayçiçeği	1500.0	1500.0	1800.0	1800.0	1950.0	1900.0	2215.0	2350.0
Pamuk Tohumu (Çiğit)	1213.6	1260.0	1470.0	1542.0	1320.0	1064.2	1350.0	1650.0
Kolza	120.0	125.0	60.0	125.0	180.0	121.5	140.0	150.0
Soya Fasulyesi	161.0	165.0	140.0	140.0	150.0	155.2	182.0	155.0
Aspir	70.0	58.0	50.0	35.0	21.9	21.3	16.2	30.0
Susam	18.5	19.5	18.4	17.4	16.9	18.7	17.7	17.4

Ülkemizde ticareti yapılan yağ bitkileri değerlendirildiğinde, aspir 2022 yılında 26.238 ha ekim alanı ile dikkat çekmektedir. Aspir tohumlarından yağ elde edilen bir yağ bitkisidir [8]. Geleneksel yöntemle tohumlarından elde edilen yağ oldukça yüksek kalitede ve tercih edilen değerli bir yağ özelliği göstermektedir. Aspir kaliteli yağ içeriğine rağmen ülkemizde önemi yeterince fark edilmediği ve çiftçinin alışkın olduğu bitkiler arasında olmaması sebebiyle maalesef günümüzde tarımına yeterince yer verilmemektedir [9]. Aspir'in orijini Anadolu'dur. Suya kanaatkar bir bitkidir ve kuru tarım alanlarında rahatlıkla kültüre alınabilmektedir. Yetiştiricilik süresi boyunca yapılan kültürel işlemlerin kolay olması çiftçiye avantaj sağlamaktadır. Ayrıca çeşitli ekolojilere yüksek adaptasyon sağlaması, yeni çeşitlerin geliştirilmeye uygun bir bitki olması aspiri çalışılması kıymetli bir bitki haline getirmiştir. Biyodizel üretimi için uygun yağ asit kompozisyonuna sahip olması da bitkiyi öne çıkaran özelliklerden biridir [10]. Dünyada aspir ekim alanı 652.780 ha, üretimi 590.869 ton verim ise 90 kg/da olarak gerçekleşmiş olup, aspir üretiminde ilk sırada Kazakistan gelmektedir. Bu sırayı Rusya, ABD ve Hindistan takip etmektedir (Tablo 4.). Aspir Hindistan ve Pakistan bölgesinde "kusum", Sanskritçe'de "kusumbha" ve Çin'de "honghua" (kırmızı çiçek) olarak adlandırılmaktadır [11].

Tablo 4. Dünyada 2020 yılında en fazla aspir üretimi yapan ülkelerin ekim alanı, üretim miktarı ve verim durumu [5].

Ülkeler	Ekim alanı (ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/da)
Kazakistan	262.768	199.789	76
Rusya	106.952	81.189	76
ABD	61.800	88.130	142
Hindistan	45.890	24.640	54
Arjantin	28.646	24.327	85
Meksika	27.828	51.655	185
Çin	22.570	14.678	146
Türkiye	15.860	21.883	111
Dünya	652.780	590.869	90

Tablo 4. ve Tablo 5. bağlantılı olarak incelendiğinde ülkemizde aspir tarım alanlarının sürekli azalmasından dolayı dünya da aspir yetiştiriciliği yapan ülkeler sıralamasında ülkemizin beşincilikten sekizinciliğe gerilediği görülmektedir [5]. Ancak 2021 yılında 145.882 da olan ekim alanınının 2022'de 262.375 da alana çıktığı görülmekte, bu artış ülkemizdeki aspir üretimi için umut vermektedir [8].

Tablo 5. Türkiye’de 2010-2022 yılları arasında aspir ekim alanı, üretim miktarı ve verimi [8].

Yıllar	Ekim alanı (da)	Üretim (ton)	Verim (kg/da)
2010	135.000	26.000	193
2011	131.668	18.228	138
2012	155.918	19.945	128
2013	292.920	45.000	154
2014	443.050	62.000	140
2015	431.071	70.000	162
2016	395.710	58.000	147
2017	273.762	50.000	183
2018	246.932	35.000	142
2019	158.601	21.883	138
2020	151.150	21.325	141
2021	145.882	16.200	111
2022	262.375	30.000	114

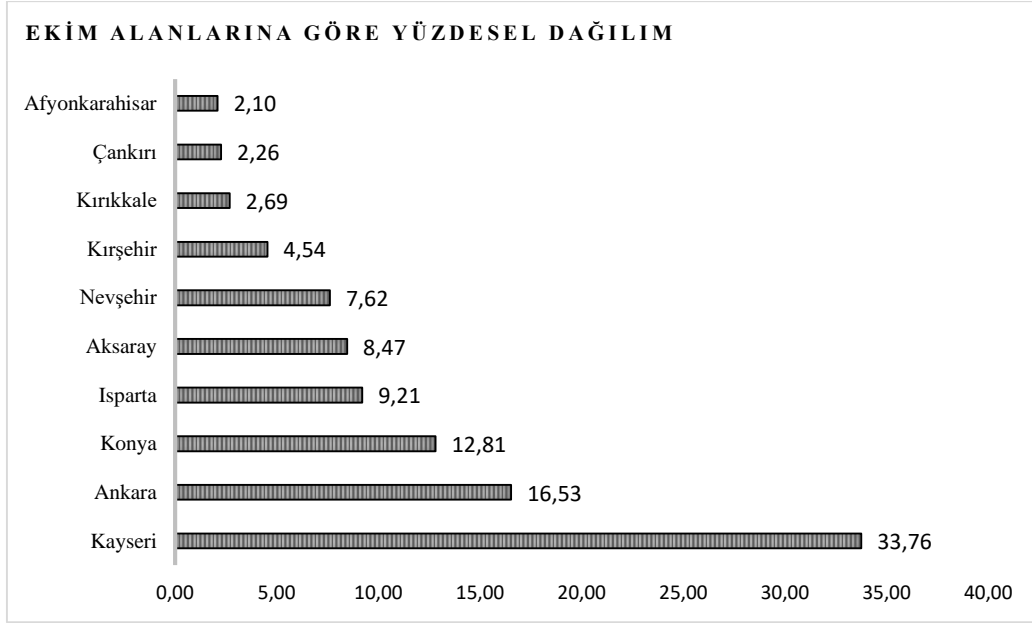
Türkiye’de aspir tarımı, Bulgar göçmenleri vasıtasıyla 1940-1945 yılları arasında ilk önce Marmara Bölgesinde özellikle Balıkesir yöresinde başlamıştır. Daha sonra ülkemize yayılan aspir tarımı Eskişehir, Afyon, Bursa, Konya, Şanlıurfa, Ankara olmak üzere birçok ilimizde yapılmaya başlanmıştır [12].

Ülkemizde aktif olarak 49 ilimizde aspir tarımı yapılmakta olup, 2022 yılında ülke genelinde toplam 262.375 da alanda ekim yapılmış ve ortalama verim 114 kg/da olarak belirlenmiştir. Ülkemizde 2022 yılında en fazla aspir ekim alanına sahip iller ve ekim alanları Tablo 6’da listelenmiştir [13].

Tablo 6. Ülkemizde 2022 yılında en fazla aspir ekim alanına sahip iller [13].

İller	Ekim Alanı (da)	Üretim Miktarı (ton)	Verim (kg/da)
Kayseri	78.185	8.234	105
Ankara	38.296	4.185	109
Konya	29.675	3.598	121
Isparta	21.332	2.584	121
Aksaray	19.615	2.408	123
Nevşehir	17.652	2.076	118
Kırşehir	10.524	1.776	169
Kırıkkale	6.230	611	98
Çankırı	5.246	543	104
Afyonkarahisar	4.857	663	137

Tablo 6. incelendiğinde ülkemizde en fazla aspir üretimi yapan 10 ilin ekim alanı dağılımı, Şekil 1. incelendiğinde ise bu 10 ilin ekim alanının yüzdesel dağılımı görülmektedir. Şekil 1. ‘e göre Kayseri %33,76 ile 10 il içerisinde en fazla paya sahip ilimizdir. Ankara %16,53’lük payı ile 2. il sırada yer alırken, bu ilimizi %12,81’lik payla Konya takip etmektedir. Tablo 5. ve Tablo 6. beraber incelendiğinde ülkemizde aktif olarak 10 ilde aspir tarımının kayda değer rakamlarda ekim alanına sahip olduğu, geri kalan illerin oransal dağılım içinde çok az yer kapladığı görülmektedir [13].



Şekil 1. Ülkemizde Aspir Ekim Alanlarına Göre İllerin Yüzdesel Dağılımı [13].

Bu çalışma; orijini Anadolu olan, kıraç, kurak ve soğuk şartlara dayanımıyla dikkat çeken, aynı zamanda stres şartlarına karşı da dirençli olan, çok yönlü kullanım alanları bulunan ve ülkemizde 49 ilde üretimi yapılan aspir bitkisinin genel özelliklerini ele almak ve değerli bir alternatif olan aspir bitkisinin daha yakından tanınmasına katkı sağlamak amacıyla hazırlanmıştır.

II. ASPIR BITKİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

A. Taksonomisi ve Bitkisel Özellikleri

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.), *Compositae* familyasına ait, $2n = 24$ kromozom sayısına sahip bir yağ bitkisidir. Tek yıllık otsu yapıda, yaklaşık olarak 80-100 cm arasında boylanabilen, dikenli ve dikensiz tipleri bulunan çiçekleri kırmızı, sarı, turuncu, krem ve beyaz renkleri arasında değişkenlik gösteren önemli bir yağ bitkisidir [14]. Aspir bitkisi çiçek renkleri sebebiyle yalancı safran olarak da tanınmakta, dallanan yapısı çiçek tablasıyla son bulmakta, uzanan dalların ucundaki küçük tablaların içinde tohumları bulunmaktadır [15]. Ortalama olarak 110-140 gün aralığında gelişme periyodunu tamamlayan aspir, uzun gün bitkisidir. Bitkinin gelişim dönemleri incelendiğinde kök oluşumu, gövde uzaması ve dallanmaya göre 6 belirgin döneme ayırmak mümkündür. Bu dönemler incelendiğinde ilk dönem çimlenme, daha sonraki dönem ise rozet dönemi olarak belirlenmiştir ve 2-3 hafta süren bu dönemde, gövde boylanması olmazken yapraklar toprak yüzeyine yakın olarak büyümeye devam etmektedir. Henüz dallanmanın başlamadığı bu dönemde; kazık kök sistemi gelişmeye başlamakta ve takip eden süreçte gövde uzaması ve dallanmalar gözlenmektedir. Aspir'in bu gelişim devresinde, gövdenin boylanması oldukça süratli olup bitki boyu hızla artarken, boyları 45 ile 75 cm arasında değişen kuvvetli dallar gelişmektedir. [16]. Aspir'e ait kazık kökler toprağın 1,5-2 m derinlerine inebilmektedir [17]. Bitkinin tohumları dış görünüm bakımından ayçiçeği tohumunu andırmakla bitlikte daha küçük ve beyaz renktedir. Dikenli tipteki aspirlerin tohumdaki yağ oranının dikensiz tiptekilere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aspir çiçekleri tabla üzerinde toplu halde bulunmakta ve her bir çiçek tablasında 20-80 arasında çiçek bulunmaktadır [18]. Döllenme biyolojisi incelendiğinde % 65 kendine, % 35 yabancı döllenmektedir. Aspir bitkisinin renkli çiçeklerinde bulunan polen ve nektar, arı ve diğer böcek türlerini cezbediği için türler arası döllenme oranı artabilmektedir. Rüzgâr ile tozlanma ise gözlemlenmemiştir [19]. Aspir bitkisinden elde edilen tohumlarda % 13-46 arasında değişen oranlarda yağ bulunmaktadır. Yapılan araştırmalarda elde edilen yağın yaklaşık olarak %90'ının insanlar için faydalı doymamış yağ asitlerinden (oleik ve linoleik asit) oluştuğu belirlenmiştir [20]. Aspir tohumlarında yapılan incelemelerde %32-34 karbonhidrat, %14-15 protein, %5-8 nem ve %2-7 oranında kül içerdiği de tespit edilmiştir [21]. Aspir yağının kompozisyonunu oluşturan önemli doymamış yağ asitlerinden olan ve %70'in üzerinde bulunan linoleik asiti (omega-6) sayesinde kardiyovasküler hastalıklarının tedavisinde kullanıldığı bunun yanı sıra kandaki kötü kolesterol olarak tanımlanan kalp damarlarının tıkanmasına sebep olan LDL seviyesinin düşürülmesinde, insan sağlığı için faydalı olan iyi kolesterol (HDL) yükseltilmesinde etkili olabilecek kıymetli bitkisel yağlardan birisi olduğu bildirilmiştir [22].

Aspir tohumunun ana yağ asitleri kompozisyonu detaylı incelendiğinde doymuş yağ asitleri olan palmitik (C16:0), stearik (C18:0) ve doymamış yağ asitleri olan oleik (C18:1), ve linoleik (C18:2) asitlerden oluştuğu tespit

edilmiştir. Bu yağ asitleri dışında laurik (C12:0), miristik (C14:0), palmitoleik (C16:1), linolenik (C18:3), ve araşidik (C20:0) yağ asitleri de düşük oranlarda belirlenmiştir [23]. Yüksek oranda linoleik yağ asidi içeren (%80'in üzerinde) aspir çeşitleri düşük sıcaklıktaki ekolojilerde daha iyi performans verme özelliğine sahiptir [24]. Yağlı tohumlardan elde edilen yağların en önemli niteliklerinden biriside tokoferol oranı ve kompozisyonudur. Aspir bitkisinden elde edilen tohumlardaki ortalama tokoferol miktarı 340 mg g⁻¹ olmakla birlikte α-tokoferol miktarı %90'dan fazladır [25].

B. Aspir Tarımı

Aspir, kurak ve yarı kurak bölgelere kuvvetli adaptasyon kabiliyeti olan bir bitkidir [26]. Aspirin soğuğa, kurağa ve tuzluluğa dayanıklılığı yanında yabancı otlara karşı toleransı da yüksek seviyededir [27]. Yetiştiricilik yapılan bölgenin ekolojik koşullarına bağlı olarak hem yaz hem de kış aylarında ekilebilmektedir. Aspirin en önemli özelliklerinden olan derin kazık kökleri sayesinde toprağı gevşetebilmekte, rahatça toprağın alt katmanlarına inebilmekte, erozyonu önlemekte rahat mücadele edebilmektedir. Aspir erken dönemi atlattıktan sonra yabancı otu bastırabilmesi, tohum dökme riskinin olmaması, kıraç ve organik madde bakımından yetersiz topraklara adaptasyonu sayesinde diğer bitkilere kıyasla daha fazla ürün verimine sahip olması gibi özelliklerinden dolayı özellikle nadas bölgelerinin değerlendirilmesinde tercih edilebilecek alternatif bir bitkidir [28]. Aspir bitkisinin tahıl yetiştiriciliğine benzer tekniklerle yetiştirilmesi, aynı mekanizasyonun kullanılması, kuru tarım alanlarında kolaylıkla yetişmesi sebebiyle nadas alanları için potansiyel bir kültür bitkisi olarak görülmektedir. Bitkinin önemli özelliklerinden biride uygulanan kültürel işlemlere olumlu cevap vermesi ve yetiştiricilik yapılan farklı bölgelerin ekolojik şartlarına yüksek adaptasyon sağlayabilecek çeşitler kullanılarak verim ve kalite unsurlarını artırıcı karaktere sahip olmasıdır [28]. Aspir bitkisinde hasat esnasında tablalarda açılma olmadığı için hasat kayıpları en düşük seviyededir. Ayrıca aspir bitkisi diğer yağ bitkilerine nazaran kendine özel hastalık ve zararlısının olmaması ile de avantajlıdır [29].

Aspir bitkisinin diğer yağ bitkileriyle kıyaslandığında kurak ekolojiler de ve kıraç alanlarda adaptasyon kabiliyetinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir [30]. Bu durum bitkinin gelecekte daha fazla önem kazanacağı fikrini gündeme getirmiştir. Aspir tarımı yapılacak arazilerde dikkat edilmesi gereken konulardan biri ise, aspir ekilecek tarlada tesviyesi iyi yapılmasıdır. Yağmur sularının arazi üzerinde belirli noktalarda birikip göllenmesi istenmez. Eğer arazi üzerinde yağmur suları yada yapılan sulamalar sonucunda göllenme olursa bitkinin kök bölgesinin bir takım hastalıklara açık hala gelmesi söz konusu olmaktadır [32]. Bu sebeple eğimli arazilerde aspir yetiştiriciliği yapmak elverişlidir. Aspir bitkisinde 1000-1200 m. rakımda en iyi verim elde edilirken, 1400 m rakımdan sonra verim azalmaktadır [33].

Aspirde gübreleme dekara 12-15 kg saf azot (N) gelecek şekilde hesaplanarak, bitki gelişmesine destekleyici olması için dekara 3-5 kg fosfor (P) gelecek şekilde hesaplanarak ekimden önce toprağı verilip karışması sağlanmalıdır. Aspir yazlık bir bitki olduğu için ekim zamanı bahar aylarıdır. Ancak, kışı ılıman geçen (Ülkemizde Akdeniz bölgesi gibi) bölgelerde kışlık ekimi de yapılabilir. Ekim de farklı sıra arası mesafeler yapılabilmesine rağmen yapılan kültürel işlemler ve özellikle yabancı ot mücadelesinde sıra arası mesafenin dar tutulması en tercih edilen yöntemdir. Bu açıdan değerlendirildiğinde 15-20 cm sıra arası mesafe tavsiye edilmektedir [31].

C. Kullanım Alanları

Aspir tohumlarından elde edilen yağ çok yönlü kullanıma uygundur, hem yemeklik hem de endüstride kullanılır. Bitki aksamında değerlendirilen aspir bitkisinin sap kısımlarından yakacak elde edilmektedir. Aspirin farklı ve canlı renk tonlarındaki çiçeklerinin etken maddesi olan carthamin, bir boya maddesidir. Bu madde boya ve gıda sanayisinde renklendirici olarak kullanılmaktadır [33]. Aspir tohumlarından elde edilen yağ vernik, cila ve sabun yapımında da değerlendirilmektedir [34]. Endüstride geniş kullanımı bulunan aspir yağı mürekkep imalatında, organik çözücülerde, plastik imalatında, böcek zehri imalatında, biyodizel üretimi, kaplama sanayi gibi birçok alanda da kullanımı bulunmaktadır [35]. Günümüzde doğal yaşama artan ilgi sebebi ile sentetik renk vericiler yerine doğal kırmızı renk verici pigment hammadde olarak aspir kullanılmaktadır [36]. Bu özelliği neticesinde organik tarımda, gıda endüstrisinde ve ekolojik tekstil ürünleri imalatında çok önemli bir ihtiyacı karşılayan hammadde kaynağı olmayı başarmıştır [35]. Aspir yağı hızlı kuruyan özelliktedir bu sayede nem zararına dayanıklıdır [37]. Aspir özellikle ruminant hayvan beslenmesinde otlamanın dışında silaj ve kuru ot yapımında, yem sanayisinde, %25 civarındaki yüksek protein oranıyla küspe yapımında tercih edilebilecek önemli bir bitkidir. Ayrıca kuşyemi, arıcılık ve biyodizel üretiminde kullanılabilir [31].

1. Yemeklik yağ olarak kullanımı: Aspir tohumlarından elde edilen yağ %90 doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Aspir yağı insan sağlığı için kaliteli bir yağ asit kompozisyonu ihtiva etmektedir, %32-34 karbonhidrat, %14-15 protein, %5-8 nem, %2-7 kül içermektedir [38]. Aspir yağının linolenik asit oranı düşük olduğundan, kızartma ve depolama süreçleri boyunca kolza ve soya yağlarına benzer özellik göstererek acılaşıma ile tat değişimi oluşmaktadır. Bunun neticesinde oksidasyon engellenebilmekte, bu durum sonucunda antialerjik

bir etki göstermektedir. Bu da aspir yağının yemeklik yağlar içinde tercih edilen bir yağ olarak öne çıkarmaktadır. Yüksek oranlarda içerdiği linoleik vasıtası ile; margarin ve mayonez yapımında, salata soslarında kullanılmak üzere yağlar ile diğer bazı hazır gıdaların imalatında kullanılabilir [35]. Oleik tipteki aspir bitkilerinden elde edilen yağlar zeytin yağı ile benzer yağ asit kompozisyonuna sahiptir. Aspir yağı duyuşsal olarak değerlendirildiğinde ayçiçek yağı ile yakın özellik göstermektedir [39].

2. *Boya bitkisi olarak kullanımı:* Aspir bitkisinin çiçeklerinden kırmızı ve sarı olmak üzere 2 temel renk elde edilmektedir. Kırmızı rengi veren etken madde "Carthamin" adını almaktadır ve suda çözünmez iken sarı rengi veren etken madde "Carthamidin" adını almakta ve suda çözünmektedir. Aspir bitkisinden elde edilen doğal renk pigmentleri hem gıda hemde tekstil sanayinde kullanılmaktadır. Suda çözünemeyen kırmızı renk veren pigmentler tekstilde kullanılır [40]. Suda çözünen sarı renk pigmentleri ulaşılması nadir pigmentlerdir ve gıda sanayinde doğal renklendirici olarak farklı gıda ürünlerinde kullanılmaktadır [41]. Aspir çiçekleri uzun yıllardır yiyecekleri renklendirmek ve tatlandırmak için değerlendirilmektedir. İlaç sektöründe de uzun yıllar aspir çiçekleri kullanılmış son yıllarda uygun fiyatlı anilin boyaların kullanımının artmasıyla aspir kullanımı azalmaya başlamıştır [42]. Aspir çiçeklerinden elde edilen renk pigmentleri pilav, çorba, jöle, şekerleme, turşu, sos, meşrubat içecek gibi gıdaları renklendirmek için kullanılır [43]. Uzmanlar aspirden elde edilen renklendiricileri güvenli olarak bildirmiş gıdalarda kullanımının zararlı etkisi olmadığını bildirmişlerdir [41].

3. *Tıp alanında kullanımı:* Aspir bitkisi hem farklı toplumlara ait geleneksel tıpta hemde modern tıpta kullanılan bir bitkidir. Hint, Mısır, İran, Çin gibi geleneksel tıbbi köklü ülkelerde aspir aktif olarak değerlendirilmektedir. Hint geleneksel tıbbında aspir bitkisi özellikle deri hastalıkları tedavilerinde, Çin geleneksel tıbbında ise kadın hastalıklarının tedavisinde, yaraların ve mide tümörü tedavisinde sıklıkla kullanılmaktadır [44]. Aspir bitkisinden İran geleneksel tıbbında da farklı rahatsızlıkların tedavisinde (depresyon, diyabet, ateş, balgam gibi) faydalanılmaktadır [45]. Aspir modern tıpta da kullanılan bir bitkidir. Aspir jinekolojik hastalık, hipertansiyon, koroner kalp hastalıkları tedavisinde yaygın kullanımı sebebiyle popülerlik kazanmıştır [46].

Aspir doymamış yağlar bakımından zengin yağ asit kompozisyonuna sahip olması sebebiyle kalp damar hastalıklarının tedavisinde ve yüksek kolesterolünün düşürülmesinde fayda sağlamaktadır [38]. Aspir bitkisi flavonoid glikozitleri de içermektedir. Flavonoidler, polifenolik yapıya sahip olup, antioksidan etkileri ile insan sağlığına olumlu katkıda bulunmaktadır [47]. Bitkinin içerdiği renk pigmentleri, diyabet, yüksek tansiyon ve davranışsal ve otoptoprotektif aktiviteler üzerindeki tedavi edici etkileri nedeniyle tıbbi değere sahiptir [41].

4. *Biyodizel üretiminde kullanımı :* Bitkisel , hayvansal yada atık yağlardan üretilen dizel yakıtlara alternatif olan günümüzde ki önemli yakıtlardan biri biyodizeldir [48]. Biyodizel yakıtlar, üretildikleri yağ bitkilerinin yağ verimi , yağ asit kompozisyonu, genetik yapı ve ekolojik faktörlere göre farklılık gösterir [49]. Birbirinden farklı özellikteki yağ bitkilerinin çok çeşitli coğrafyalarda yetişmeleri, yağlarının kolayca çıkarılması, atıklarının farklı alanlarda yan ürün olarak kullanılabilmesi yağ bitkilerinden biyodizel üretiminin avantajlarından [50]. Aspir yağının kısa zincirli bir alkol ile reaksiyona sokulması ile biyodizel yakıt üretilmektedir. Aspirden elde edilen biyodizel yakıt araçlarda, havacılıkta, ısınmada kullanılmaktadır [51]. Yapılan bir araştırmada soya ve aspir bitkilerinden üretilen biyodizel yakıtlar kıyaslanmış, aspir bitkisinden elde edilen biyodizel yakıttan daha iyi sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir [52].

III. SONUÇLAR

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) bitkisel yağ hammaddesi olarak kullanılan kurağa, kıraç arazilere soğuğa dayanımı olan, adaptasyon kabiliyeti yüksek bir yağlı tohumlu bitkidir. Yağ bitkisi olarak kullanımı ön plana çıksa da, tıbbi özelliklerinden dolayı, geleneksel ve modern tıpta kullanılan, ayrıca boya sanayisinden, kozmetik ürün imalatına, çeşitli gıda maddelerinin üretiminden, ruminant hayvan beslenmesine, kuşyemi olarak ve arıcılıkta kullanımından günümüz dünyasında kısıtlı kaynakları olan fosil yakıtların alternatifi olan biodizel üretimine kadar birbirinden farklı pek çok sahada kullanılabilen kıymetli bir bitkidir. Kuru tarıma uygun olması, yazlık ve kışlık üretilebilen çeşitlerinin olması ile farklı ekolojilerde uygun ekim zamanları gözetilerek yetiştirilebilmesi, tahıl mekanizasyonuna uyum sağlaması, nadas alanlarının tarıma kazandırılması için alternatif bitki olabilmesi, ülkemizin yağ açığına kapatılmasında önemli potansiyeli olması aspire dikkat çekilmesinin başlıca nedenlerindedir. Günümüzde mevcut yağ sorunu bulunurken ve ülkemizde dünya ortalaması üzerinde bir verim alınan aspir bitkisinin, ekim alanlarındaki uzun yıllardaki dalgalanma ve son yıllarda ki ekilişin azalma sebepleri araştırılmalıdır. Çiftçi tarafından daha iyi tanınması için ve alternatif üretim alanlarında üretilmesi için daha fazla tanıtımının yapılması ve verim yönünden daha tatmin edici çeşitlerin ıslah edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Akınerdem, F. (2011). Stratejik ve ekonomik değeri yüksek bir tarım alanı: Yağ bitkileri ve üretim politikaları. *Gübretaşla Verim Dergisi*, 24, 22-24.

- [2] Arıoğlu, H.H., Kolsarıcı, Ö., Göksu, A.T., Güllüoğlu, L., Arslan, M., Çalıskan, S., Söğüt, T., Kurt, C., & Arslanoğlu, F. (2003). Yağ Bitkileri Üretiminin Artırılması Olanakları. *Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Bildiriler Kitabı-1*, 362-362, Ankara, Türkiye.
- [3] Kolsarıcı, Ö., Kaya, M.D., Göksoy, A.T., Arıoğlu, H., Kulan, E.G., & Day, S. (2015). Yağlı tohum üretiminde yeni arayışlar. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, *Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII Teknik Kongresi*, (pp. 413-414). 12-16, Ankara, Türkiye.
- [4] Arıoğlu, H.H., (2000). *Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı Ders Kitabı*. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 204 s, Adana.
- [5] Faostat organization. (2022). <http://www.fao.org/faostat/en/#home>.
- [6] Top, B. T., Uçum, İ. (2012). Türkiye’de bitkisel yağ açığı. *Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü*, Ankara, 14 (2), 1-8.
- [7] Bozdemir, İ., (2020). Aspir Çeşitlerinde (*Carthamus tinctorius* L.) Farklı Ekim Sikliklerinin Verim Ve Kalite Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Ansttüsü, Tarla Bitkileri ABD, Kayseri.
- [8] Türkiye İstatistik Kurumu. (2023). Tarımsal İstatistik verileri. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111dil=1> Erişim Tarihi: 25/03/2023
- [9] Uysal, N., Baydar, H., & Erbaş, S. (2006). Isparta popülasyonundan geliştirilen aspir (*Carthamus tinctorius* L.) hatlarının tarımsal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1(1), 52-63.
- [10] Aktaş, H. (2022). *Van Koşullarında Yeni Geliştirilen Bazı Aspir (Carthamus tinctorius L.) Çeşitlerinin Tarımsal Ve Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] Chavan, V. M. (1961). Niger and Safflower. *Indian Central Oilseeds Committee*.
- [12] Babaoğlu, M. (2011). Dünya’da ve Türkiye’de Aspir Bitkisinin Tarihi, Kullanım Alanları ve Önemi. *Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü*, Edirne.
- [13] Türkiye İstatistik kurumu. (2023). Yerel Üretim İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?locale=tr> Erişim Tarihi: 25/03/2023
- [14] Knowles, P. F. (1982). Safflower: genetics and breeding. In *Improvement of oil-seed and industrial crops by induced mutations*. International Atomic Energy Agency, Vienna. 89-101 pp.
- [15] Baydar, H., & Turgut, İ. (1993). Aspir (*Carthamus tinctorius* L.)’in Antalya Koşullarında Kışlık Olarak Yetiştirme Olanakları Üzerine Araştırmalar. *Akdeniz University Journal of the Faculty of Agriculture*, 5(1-2), 75-92.
- [16] Oplinger, E. S., Oelke, E. A., Kaminski, A. R., Putnam, D. H., Teynor, T. M., Doll, J. D., & Noetzel, D. M. (2008). Crambe. *Alternative Field Crop Manual*, 2000.
- [17] Özçelik, AE (2017). Aspir biyodizelinin avrodizel yakıtı ile karışımlarının common-rail dizel motorlarda motor performansı ve emisyonlara etkilerinin araştırılması. *Ege Ziraat Fakültesi Dergisi*, 54 (1), 9-16.
- [18] Kayaçetin, F., Katar, D., & Arslan, Y. (2012). Aspir (*Carthamus tinctorius* L.)’in dölleme biyolojisi ve çiçek yapısı. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 75-80.
- [19] Dajue, L., & Mündel, H. H., (1996). Safflower, Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops. 7. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, *Gaterslebenj International Plant Genetic Resources Institute*, Rome, 85 pp Italy.
- [20] Johnson, R. C., Bergman, J. W., & Flynn.C.R., A. (1999). Oil and meal characteristics of core and non-core safflower accessions from the USDA collection. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 46, 611-618.
- [21] Coşge, B., Gürbüz, B. & Kıralan, M. (2007). İlkbahar ve kış aylarında ekilen bazı aspir (*Carthamus tinctorius* L.) çeşitlerinin yağ içerikleri ve yağ asidi kompozisyonları. *Uluslararası Doğa ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1 (3).
- [22] Knowles, (1989). Safflower. (Oil crops of the World McGraw-Hill, New York): Eds, Downey R, Röbbelen K, Ashri GA) 363–374.
- [23] Baydar, H., & Erbaş, S. (2014). Yağ bitkileri bilimi ve teknolojisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın*, 97, 313.
- [24] Meka, P. K., & Tripathi, V., RP, S. (2007). Synthesis of biodiesel fuel from safflower oil using various reaction parameters. *Journal of Oleo Science*, 56(1), 9-12.
- [25] Herting, D. C., & Drury, E. J. E. (1963). Vitamin E content of vegetable oils and fats. *The Journal of nutrition*, 81(4), 335-342.
- [26] Güler, M. (2021). *Aspir Tohumlarında Yaşlanma Hasarını Azaltmak İçin Priming Uygulamalarının Etkilerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tarımsal Biyoteknoloji ABD., Isparta.
- [27] Francois, L.E., & Bernstein, L. (1964). Salt Tolerance of Safflower. *Agron. J.*, 54, 38-40.
- [28] Adalı, M. (2016). *Konya koşullarında bazı aspir (Carthamus tinctorius L.) çeşit ve hatlarında verim, verim unsurları ve kalite özelliklerinin belirlenmesi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Köse, A. (2014). Aspir, Tarımsal Araştırmalardan Bakış, *Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müd.*, s. 63 – 70, Ankara

- [30] Baydar, H., & Gökmen, O.Y. (2003). Hybrid Seed Production in Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Following the Induction of Male Sterility by Gibberellic Acid. *Plant Breed.*, 122, 459-461.
- [31] Babaoğlu, M. (2005). Aspir Tarımı (*Carthamus tinctorius* L.), *Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*, s. 7, Edirne.
- [32] Günal, N. (2001). "Türkiye'de Ekim Alanı Daralan Bir Yağ Bitkisi: Aspir", *Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Öneri Dergisi*, Cilt: 4, Sayı: 16, s. 101-105, İstanbul.
- [33] Öztürk, Ö., Akınerdem, F., & Gönülal, E. (1999). Konya ekolojik şartlarında farklı ekim zamanı ve sıra aralıklarının tohum ve yağ verimine etkisi., *Türkiye III. Tarla Bitkileri Kongresi*, Adana.
- [34] Mensink, RP, Temme, EHM & Hornstra, G. (1994). Dietary saturated and trans acids and lipoprotein metabolism, *Annals of Medicine*, 26 (6), 461-464.
- [35] Kırıcı, S. & İnan, M. (2001). Farklı çiçek hasat tarihlerinin çiçek ve tohum verimleri ile toplam boyar madde ve yağ oranlarına etkileri. *Türkiye 4. Tarla Bitkileri Kongresi*, s.67-71, Tekirdağ.
- [36] Kızıl, S. & Gül, Ö. (1999). Diyarbakır koşullarında farklı ekim zamanlarının aspir (*Carthamus tinctorius* L.) de boyar madde oranı, taç yaprağı verimi ve bazı tarımsal karakterler üzerine etkisi. *Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi*, Cilt II, Endüstri Bitkileri, s.241-246, Adana.
- [37] Baydar H, & Turgut, İ. (1993). Aspirin (*Carthamus tinctorius* L.)'in Antalya Koşullarında Kışlık Olarak Yetiştirme Olanakları Üzerine Araştırmalar. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5-6 (1-2): 75-92.
- [38] Kobuk, M., Ekinci, K., & Erbaş, S. (2019). Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) genotiplerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(1), 89-96.
- [39] Öztürk, Ö., & Rahim, A. D. A., Akınerdem, F. (2009). Bazı aspir çeşitlerinin sulu ve kuru koşullarda verim ve verim unsurlarının belirlenmesi. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 23(50), 16-27.
- [40] Kıratlı, N. (2019). *Farklı Formülasyonların Zerde Kalitesi Üzerine Etkisinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [41] Patanèa, C., Salvatore, L., Cosentino, B., Calcagnob, S., Pulvirentic, L., & Siracusac, L. (2020). How do sowing time and plant density affect the pigments safflomins and carthamin in florets of safflower, Elsevier, *Industrial Crops and Products* 148 (2020) 112313.
- [42] Çalışır, S., Marakoğlu, T., Öztürk, Ö., & Ögüt, H. (2005). Some Physical Properties Safflower Seed (*Carthamus tinctorius* L.). *S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi* 19 (36): (2005) 87-92.
- [43] Kuşoğlu, E. (2015). *Aspir (Carthamus tinctorius L.) Bitkisinin Fenolik Bileşiklerinin ve Antioksidan Aktivitesinin Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [44] Imami A, Taleb A, Khalili H. (2010). *PDR for Herbal Medicines*. 1 ed. Tehran: Andisheh-Avar.
- [45] Asgary, S., Rahimi, P., Mahzouni, P., Madani, & H., Antidiabetic effect of hydroalcoholic extract of *Carthamus tinctorius* L. in alloxan-induced diabetic rats. *J Res Med Sci*. 2012;17(4):386-92
- [46] Tu, Y., Xue, Y., Guo, D., Sun, L., & Guo, M. (2015). Carthami flos: a review of its ethnopharmacology, pharmacology and clinical applications. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 25, 553-566.
- [47] Çoban, A. (2010). *Yalancı Safran Bitkisinden Doğal Pigment Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
- [48] Karabaş, H. (2013). Ülkemiz İslahçı Çeşitlerinden Remzibey-05 Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Tohumlarından Üretilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27(1), 9-17.
- [49] Katmer, E., Deric, O., Çelikoğlu, F., Erbahadır, M., A., & Balcı, A. (2005). *Ülkemizde Üretilen Aspir Bitkisinden Elde Edilen Yemeklik Yağın Kalite Özelliklerinin ve Depolama Şartlarının Belirlenmesi*. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü. Proje Kod No: TAGEM/GY/02/11/08/069. Genel Yayın No:127, Bursa
- [50] Dizdar, M. Y. (2003). Türkiye'nin toprak kaynakları. *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Teknik Yayınlar Dizisi*, 2.
- [51] Solak, S. (2015). *Aspir Ve Çay Tohumu Yağlarının Endüstriyel Amaçlı Kullanımının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Türkiye.
- [52] Taşlıgil, N., & Şahin, G. (2016). Stratejik önemi artan bir endüstri bitkisi: Aspir (*Carthamus tinctorius* L.). *Türk Coğrafya Dergisi*, (66), 51-62.



Derleme Makalesi - Review Article

Lityum İyon Batarya Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin İncelemesi ve Türkiye'nin Batarya Üretim Potansiyelinin İrdelenmesi

An Assessment of The Raw Materials, as Well as Turkey's Potential in Lithium-ion Battery Production

Mehmet Feryat Gülcan^{1*}, Engin Alkan², Osman Çotuker³, Neslihan Yuca Doğdu⁴

Geliş / Received: 08/05/2023

Reviz / Revised: 09/08/2023

Kabul / Accepted: 04/09/2023

ÖZ

Sürdürülebilir (Yeşil) bir dünya için gereken en önemli kısıtlardan biri de karbon ayak izinin azaltılmasıdır. Özellikle Sanayi Devriminden itibaren Dünyada karbon salınımı fosil enerji kaynakları ile enerji elde edilmesinden ötürü hızla artmaktadır. Fosil yakıtların ikamesi yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanmaktadır. Ancak yenilenebilir sistemler üzerine yenilikçi çalışmalar yapılmasına karşın, ürettiği enerjinin yönetimi konusunda enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Her ne kadar yeni iyon teknolojileri araştırılsa da lityum iyon batarya teknolojisi özellikle 1991 yılında ilk defa ticarileşmesinden sonraki 15 yıl içerisinde neredeyse tüm taşınabilir araç/cihazlarda kullanılmaktadır ve kullanımına devam edilmektedir. Ayrıca karbonsuz enerji hareketinin en önemli parçalarından biride enerji depolama gereçleridir. Fakat kullanılan hammaddeler incelendiğinde lityum iyon bataryaların üretiminde tedarik problemlerinin yaşanacağı ön görülmektedir. Özellikle kobalt, lityum ve grafit gibi malzemelerin üretimlerinin belli başlı ülkelere ait olması sebebiyle darboğazların gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. Özellikle yakın geçmişte gerçekleşen Covid-19 ve Rusya-Ukrayna Savaşı, tedarik zincirlerinde problem yaratmıştır. Bu noktada özellikle Türkiye jeopolitik konumu, insan gücü ve hammadde imkanları ile ön plana çıkmaktadır. Türkiye'de demir dışı metallerin üretimi mevcuttur. Fakat Türk Metal verileri ile Londra Metal Borsasının verileri kıyaslandığında aynı fiyattan ihracat yapıldığı görülmektedir. Buda satılan ürünlerin katma değerinin düşük olduğunun göstergesidir. Ancak katma değeri arttırabilmek adına yüksek teknoloji ürünlerinin üretilmesi yapılan ihracatın ekonomik hacmini de artırıp ülkenin potansiyeline ulaşmasına yardımcı olacaktır.

Anahtar Kelimeler- Lityum İyon Batarya, Hammaddeler, Türkiye

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: fgulcan@enwair.com (<https://orcid.org/0000-0002-1224-5473>)

Enwair Enerji Teknolojileri AŞ, 34396 Sarıyer, İstanbul, Türkiye

²İletişim: engin.alkan@pomega.com (<https://orcid.org/0000-0002-5933-3147>)

Pomega AŞ, 06900 Polatlı, Ankara, Türkiye

³İletişim: osman.cotuker@kontrolmatik.com (<https://orcid.org/0000-0001-7486-1258>)

Kontrolmatik Teknoloji Enerji ve Mühendislik, 34396, Sarıyer, İstanbul, Türkiye

⁴İletişim: nyuca@enwair.com; neslihan.yuca@pomega.com; nyuca@itu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4566-296X>)

Enwair Enerji Teknolojileri AŞ, 34396 Sarıyer, İstanbul, Türkiye

Pomega AŞ, 06900 Polatlı, Ankara, Türkiye

Enerji Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, Sarıyer, İstanbul, Türkiye

ABSTRACT

Reducing the carbon footprint is one of the most important criteria for a sustainable (Green) world. Especially, since the Industrial Revolution, carbon emissions in the world have been increasing rapidly due to the consumption of fossil energy sources. The replacement of fossil fuels is based on renewable energy sources. However, despite the innovative studies on renewable systems, energy storage systems are needed for the management of the energy it produces. Although new ion technologies are being researched, lithium-ion battery technology has started to be used in almost all portable vehicles/devices, especially after it was commercialized for the first time in 1991. In addition, one of the most important parts of the carbon-free energy movement is energy storage devices. However, when the raw materials used are examined, it is predicted that there will be supply problems in lithium-ion batteries. It is foreseen that bottlenecks will occur, especially since the production of materials such as cobalt, lithium and graphite belong to the limited number of countries. Especially the recent Covid-19 and the Russia-Ukraine War have created problems in supply chains. At this point, Turkey comes to the fore with its geopolitical position, manpower and raw material opportunities. There are production of non-ferrous metals in Turkey. However, when Turkish Metal data and London Metal Exchange data are compared, it is seen that exports are made at the same price. This is an indication that the added value of the products sold is low. However, in order to increase the added value, the production of high-technology products will increase the economic volume of exports and help the country reach its potential.

Keywords- *Lithium Ion Battery, Raw Materials, Turkey*

I. GİRİŞ

Sürdürülebilir bir dünya için karbon salınımının azaltılması büyük önem taşımaktadır. Karbon salınımını azaltıcı önlemler olarak farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Alınan önlemler meskenlere, işletme büyüklüklerine vb. kaidelere göre değişmektedir [1,2]. Dünya da bulunan 160 ülke ilk önce Kyoto protokolünü imzalamış ve emisyon değerlerinin 1990'a nazaran 2012'de en az %5 azalmasını daha sonra da 2050'de %50'lik bir emisyonda azalış hedeflediklerini bildirmişlerdir [3,4]. Global çapta Kyoto protokolünden sonra, 170 ülke Paris Anlaşmasını 2015 yılında imzalayarak endüstri devriminden önceki küresel sıcaklığın 2°C ya da 1,5°C altına inmeyi hedeflediklerini beyan etmişlerdir [5]. 2015'te ülkelerin Paris Anlaşmasını beyan etmiş olmalarına karşın halen küresel sıcaklık ve emisyon değerlerinde artış görülmektedir [3]. Bunun bir sebebi şehirlerin beklenenden daha fazla nüfuslarının artarak, emisyon değerlerinin artmaya devam etmesi gösterilebilir. Bu sebepten ötürü şehirler özelinde de emisyon azaltma politikaları uygulanmaktadır [6]. Örneğin önce Kopenhag daha sonra tüm Danimarka'da 2025 yılında karbon nötrlüğü hedeflenmiştir [7]. Ancak kaynakların yönetim zorluğu gerekçesiyle Danimarka'nın hedefi 2050 yılında %100 yenilenebilir enerji kaynaklarından enerjinin sağlanması şeklinde değiştirilmiştir [7]. Tam bu noktada enerjinin üretildikten sonra depolanıp dağıtımı büyük önem arz etmektedir. Bunun gerçekleştirilmesi büyük ölçüde enerji depolama gereçlerine bağlıdır.

Sanayi devrimi ile enerji ihtiyacının karşılanması için özellikle 19.yy. başlangıcında fosil yakıtların (özellikle kömürün) kullanımına başlanılmıştır [8]. 19.yy. ikinci yarısına gelindiğinde enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç ciddi bir biçimde artmıştır. Değersel olarak ifade etmek gerekirse 1800'de yaklaşık 12 milyon tonluk kömür üretimi varken bu değer 1850'de 40-45 milyon ton olmuş, 1870'lerde ise 200 milyon tonu geçmiştir [9]. Sömürgeleşme veya kaynakların bulunduğu havzalara olan ilginin artmasına sebep olmuştur [8,10]. Bir tezahürü olarak Kıta Avrupa'sında gerçekleşen Sedan savaşı, sadece siyasi sebeplerle başlamış olsa da savaş sonrasında Alsas-Loren bölgesinin Prusya'ya geçmesiyle enerji kaynakları üzerindeki yarışında Dünya çapında başladığının bir belirtisidir. Enerji kaynaklarına ve pazarlara duyulan ilgiden doğan gerilim 1.ve 2. Dünya savaşlarına sebep olmuş. Devamında ise Küba Krizi, Arap-İsrail savaşları gibi politik gelişmelerle devam etmiştir [10].

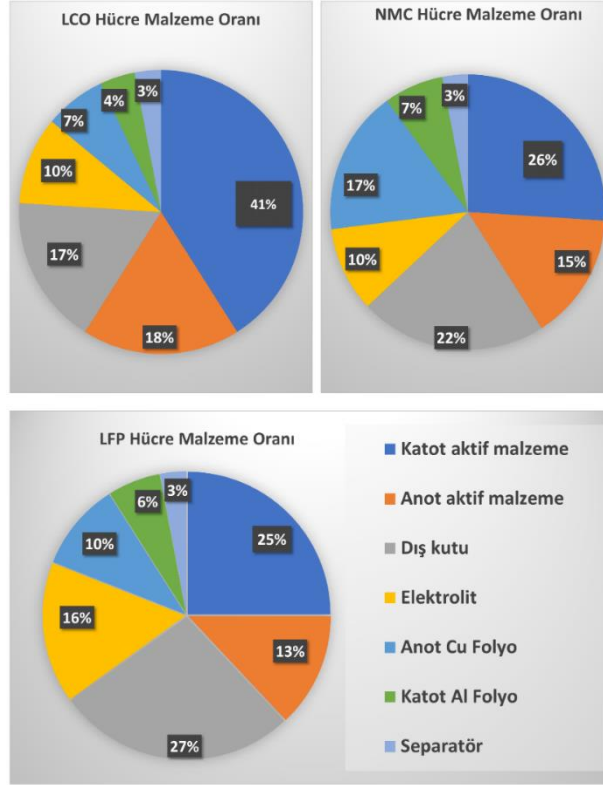
Yine benzer tarihlerde 19.yy'dan itibaren kimyasal olarak elektrokimyasal depolama sistemleri üzerine çalışmaların başladığı söylenebilir. 1970'lerin başında lityum metali ve MoS₂ elektrotların sulu bir sistem üzerinde denemeler gerçekleşmiş ve 1991 yılında ise LiCoO₂ katot, grafit anot ve organik bir çözücüye sahip elektrolit ile günümüzde kullanılan tipte bir batarya ticari olarak tanıtılmıştır [11].

Lityum kobalt oksit katotlar (LiCoO₂) yüksek teorik kapasiteye sahip olmalarına rağmen hem insan sağlığına zararlı etki içermesi hem tedarikinin zor olması hem de kapasite kaybı problemi göstermektedir. Bu sebeple alternatif malzemeler üzerine yönelim artmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda lityum nikel oksit (LiNiO₂), spinel lityum mangan oksit (LiMn₂O₄), lityum nikel mangan oksit (NMC), lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA) ve lityum demir fosfat (LFP) katotlar geliştirilerek gerek performans olarak gerek ticari olarak bir açıklık kapatılmaya çalışılmıştır (Tablo 1) [12].

Şekil 1'de lityum iyon bataryalarda bulunan temel bileşenler görülmektedir. Ticari olarak en yaygın 3 temel batarya kimyasının katot aktif malzeme hariç hemen hemen aynı bileşime sahip olduğu görülmektedir [13]. Ancak kimyasal yapıdaki farklılıklar, batarya hücrelerinde kullanılan malzeme miktarlarının değişmesine yol açmaktadır.

Tüm hücreler incelendiğinde dış kutu ve katot aktif malzemenin ağırlıkça en yüksek bileşenler olduğu görülmektedir. Ağırlıkça en yüksek paydayı alan diğer bileşenler ise bakır folyo ve alüminyum folyo olarak dikkat çekmektedir [14].

Katot malzemelerdeki bu varyasyon çeşidinin fazlalığına karşın, anot malzemesi olarak her ne kadar farklı kompozisyonlar akademik çalışmalarda denense de piyasada grafit, silisyum ve lityum titanat (LTO) anot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Çünkü batarya performansında belirtilen katot malzemeleri sınırlayıcı etmemdir. Bu sebeple genel olarak ucuz ve maliyetleri az olan grafit anot olarak tercih edilmektedir. Bazı elektrikli araçlarda daha hızlı şarj imkânı için LTO anotlar veya yüksek menzil için Si anotlar kullanılmaktadır. Sadece elektrokimyasal performans olarak değil ayrıca lityum iyon bataryalarda %51 ile en yüksek maliyet kalemi katot malzemelerine aittir, bunu üretim maliyetleri, anot ve separatör izlemektedir [15]. Katot malzemelerin hem performans hem de ekonomik olarak geliştirilmesi üzerine durulmaktadır.



Şekil 1. Bazı temel lityum iyon pillerin bileşenleri ve ağırlıkça oranları [13].

Kısacası bataryalar özellikle elektrikli araçlar ve portatif gereçler için yüksek önem arz etmektedir. İklim krizi ve fosil enerji kaynaklarının hem çevresel etki oluşturması hem de tedarik sorunu yenilenebilir kaynakların kullanımına insanları sevk etmektedir. Yenilenebilir kaynaklarda enerjinin dağıtımı konusunda depolama sorunu göze çarpmaktadır. Bu noktada yüksek spesifik kapasiteleri sebebiyle lityum iyon bataryalarla çözüm aramaktadır. Lityum iyon bataryalar için gerekli elementlerin tedariği konusunda araştırmacılar ve sektör paydaşları farklı çözümler aramaktadır. Bunun yanı sıra ortalama batarya maliyetlerinin 2013 yılından (668 \$/kWh) 2020'de de (137 \$/kWh) düşmesine karşın bu yönde de çalışmalara devam edilmektedir [16].

Lityum iyon bataryaların tedariği üzerine yapılan çalışmalar üzerinde özellikle bir bataryanın yaşam döngüsü üzerine irdelemeler literatürde bulunmaktadır. Bu irdelemelerde katot malzemesinin içerdiği metallere geri dönüşürülmesinin önemi vurgulanır [17]. Geri dönüştürmenin yanı sıra global kaynaklara yakınlıkta mesafelerin kısılmasıyla tedariği kolaylaştırarak etmenlerden biridir. Bu noktada hem Asya hem Avrupa hem de Afrika'ya yakınlığı ile Türkiye ön plana çıkabilir. Türkiye jeopolitik konumu sebebiyle asırlardır kıtalar arasında bir geçiş köprüsü olmuştur. İpek ve Baharat yolları gibi ticaret yolları geçmişte Türkiye toprakları üzerinden geçmekteydi. Akdeniz ve Karadeniz'de limanları, Süveyş Kanalına yakın olması sayesinde deniz taşımacılığı konusunda da elverişlidir. Türkiye ayrıca çeşitli maden yataklarına sahip bir ülkedir. Tüm bu avantajların yanı sıra Türkiye sahip olduğu genç nüfus, yatırıma duyduğu ilgi ve verdiği teşvikler ile lityum iyon batarya üretimi için çeşitli avantajlara sahiptir.

Tablo 1. Farklı kimyaya sahip lityum iyon bataryaların özellikleri[18,19]

Lityum iyon batarya kompozisyonu	Hücrenin spesifik kapasitesi [Wh kg ⁻¹]	Nominal gerilim [V]	Çevrim ömrü [Çevrim]	Raf ömrü [Yıl]	Çalışma sıcaklığı [°C]	Isıl sürüklenme [°C]	kWh başına ücret (1 düşük; 5 çok yüksek)	Öncelikli kullanım alanı	Başlıca Üreticiler	Öne çıkan kompozisyonlar
NMC-Grafit	140–200	3,7	2000+	8–10	0–55	210	3-4	Güç ekipmanları, EV	CATL, Sanyo, Panasonic, Samsung, LG Chem, SK	NMC-111, NMC-532, NMC-622, NMC-811
NCA-Grafit	200–250	3,6	2000+	8–10	0–55	150	3	EV	Innovation Tesla/Panasonic	
LFP-Grafit	90–140	3,2	3000+	8–12	0–55	270	2	EV, sabit şebeke tipi	BYD, K2, Lishen, Saft, GS Yuasa, A123, Valence, BAK	
LFP-LTO	≤80	2,7	5000+	10+	-40–55	>270	5	Tüketici elektroniği, bazı Evs	Altairnano, Toshiba, Yabo	
LMO-Grafit	100–140	3,7	1000-2000	6-11	0–55	250	2	Güç ekipmanları, EVs (Typ)	Hitachi, Samsung, LG Chem, Toshiba, NEC	Tabakalı spinel

Bu çalışmada lityum iyon bataryalardaki hammaddeler ortaya konan prosesler ile beraber irdelenecektir. Aktif malzeme prosesleri incelenerek, lityum iyon bataryalar için gereken malzemeler belirtilecektir. Aktif malzemelerin yanı sıra akım toplayıcı ve dış hazneler için gerekli hammaddeler ortaya konulacaktır. Gereken hammaddeler ortaya konulduktan sonra uygunluğu Türkiye özelinde tartışılacaktır. Ayrıca Türkiye'nin sahip olduğu diğer etmenlerden ötürü lityum iyon batarya üretimine elverişi tartışılacaktır. Literatürde ilk defa Türkiye'nin batarya üretim potansiyeli tartışılacaktır.

II. HAMMADELER VE KAYNAKLARI

OECD'in 2020 yılında yayınladığı rapora göre 2060 yılında tüm uygulamaların üretimi için gereken malzeme talebi 167 milyar ton olacağı ön görülmektedir [20]. Bu değer 2020 yılı için 79 milyar ton olduğu göz önüne alınırsa hammaddelerin kaynaklarının ve tedarik şekillerinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Benzer şekilde Avrupa Parlamentosu 2060 yılı için 2020'e nazaran %250 metal kaynaklarının kullanımının artmasını ön görmektedirler [20]. Üretim büyük ölçekte tedarigi mümkün olan malzemelere bağlıdır.

Lityum iyon bataryaların üretiminde kullanılan gerekli malzemelerin içerdiği elementler Tablo 2'deki gibi görülebilir. Tablo 2'den anlaşılacağı üzere yer kürede yüksek miktarda bulunan Al, Fe, Cu gibi metallerin tedarigi konusunda problem yaşanması düşünülmez iken ana bileşen olan lityumun tedarigi konusunda ilerleyen dönemde problemlerin yaşanabileceği ön görülmektedir. Bunların dışında yer alan kobalt ve nikel her ne kadar tedarik problemi belirtilmese de toksik ve alerjen özellik göstermeleri sebebiyle çekinilen malzemelerdendir [21,22]. Bunun yanı sıra 2020'de kobalt üretiminin %69'unu karşılayan Kongo'da yaşanan gelişmeler piyasalara ve tedarige yansımaktadır [23,24].

Laboratuvar ölçekli birçok çalışma bulunmasına rağmen ticari olarak yapılan üretimler daha farklı adımlar içermektedir. Bu sebeple alınmış patentler incelenerek kullanılan hammadde ve kaynakların tespiti mümkündür. Tablo 3'de alınmış patentler ve kullanılan hammaddeler görülebilir.

Tablo 2. Lityum iyon bataryaların üretiminde kullanılan elementlerin tedarik riskleri [25,26]

Elementler	Görevi	Birincil kullanım alanı	EU komisyonuna göre tedarik durumu	RSC göre tedarik durumu	Kaynakça
Li	Elektrot aktif malzemesi	Batarya	Gelecekte kritik	Yüksek (6,7)	[27]
Cu	Akım toplayıcı	Çatı malzemesi olarak	Belirtilmemiş	Düşük (4,3)	[28]
Al	Akım toplayıcı	Ulaştırma	Belirtilmemiş	Düşük (4,8)	[29]
Mn	Elektrot aktif malzemesi	Demir-Çelik	Kritik değil	Orta (5,7)	[30]
Co	Elektrot aktif malzemesi	Demir-Çelik	Kritik değil	Yüksek (7,2)	[31]
Ni	Elektrot aktif malzemesi	Demir-Çelik	Kritik değil	Orta (6,2)	[32]
Fe	Elektrot aktif malzemesi	Demir-Çelik	Belirtilmemiş	Orta (5.2)	[26]
P	Elektrot aktif malzemesi	Gübre	Belirtilmemiş	Orta (5)	[26]
Grafit	Elektrot aktif malzemesi	Demir-Çelik	Belirtilmemiş	Orta (4,5)	[26]

Tablo 3'deki incelendiğinde katot üretiminde kullanılan hammaddeler genel olarak metal veya metal tuzları (sülfat, klorür vb içeren), lityum tuzları (lityum hidroksit, karbonat ağırlıklı) ve eğer olivin tarzında bir ürün üretiliyorsa fosfat kaynağıdır (fosforik asit ve amonyum dihidrojen fosfat ağırlıklı). Anot üretiminde ise lityum titanat (LTO) anotlar için titanyum oksit ve lityum tuzu, silisyum içeren anotlar için silisyum ve silisyum oksitler kullanıldığı görülmektedir.

Tablo 3. Alınan bazı patentler ve kullanılan/belirtilen hammaddeler

Patent no	Patent adı (-ing)	Kullanılan/belirtilen hammaddeler	Kaynakça
JP6789688B2	Substituted metallic lithium manganese phosphate	Metal kaynağı olarak metal fosfat, metal klorür, metal oksit ve metal organik tuzları. Lityum kaynağı olarak lityum hidroksit, lityum oksalat, lityum karbonat ve lityum oksit. Fosfat kaynağı fosforik asit, amonyum dihidrojen fosfat ve hidrojen fosfat	[33]
KR101334050B1	Lithium Manganese Phosphate Positive Material for Lithium Secondary Battery	Lityum ve metal asetat tuzları. Fosfat kaynağı olarak amonyum dihidrojen fosfat	[34]
JP5976026B2	Lithium manganese phosphate / carbon nanocomposite as cathode active material for secondary lithium battery	Metal kaynağı olarak metal fosfat, metal hidroksit, metal klorür, metal oksit ve metal organik tuzları. Lityum kaynağı olarak lityum hidroksit, lityum oksalat, lityum karbonat, lityum dihidrojen fosfat ve lityum oksit. Fosfat kaynağı fosforik asit, amonyum dihidrojen fosfat, lityum dihidrojen fosfat ve hidrojen fosfat	[35]
JP5817963B2	Method for producing lithium manganese iron phosphate particle powder, lithium manganese iron phosphate particle powder, and nonaqueous electrolyte secondary battery using the particle powder	Metal sülfat tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiş	[36]
US9564636B2	Stoichiometric lithium cobalt oxide and method for preparation of the same	Metalik kobalt, lityum karbonat ve farklı indikatörler.	[37]
US9236610B2	Cathode active material for lithium secondary battery	Metal tuzları	
KR102142200B1	Composite silicon anode material, manufacturing method and use	Silisyum veya silisyum oksitler	[38]
US9553304B2	Method of making silicon anode material for rechargeable cells	Silisyum yada alüminyumca zengin Al-Si alaşımı	[39]
CN103682278B	The preparation method of the coated lithium titanate anode material of a kind of nanometer carbon	Titanyum oksit ve farklı lityum tuzları	[40]
WO2021015679A1	Production method for li-rich cathode material	Metal sülfat, metal asetat ve metal nitrat tuzları	[41]

Lityum iyon bataryaların üretimi için hammadde tedarigi üzerine birçok yöntem ve yol önerilmektedir. Ancak tedarik zincirinde sürdürülebilirlik için 6R (İndirgeme, Yeniden kullanım, Geri dönüşüm, Yeniden tasarım, Yeniden üretim) yöntemi [39] hem atık malzemelerin tekrar kazandırılması hem de yeni malzemelerin tedarigi esnasında yaşanacak olan karbon emisyon değerini azaltması sebebiyle üzerinde durulmaktadır. Bu tedarik yöntemine göre atık bataryalar yeni üretilecek lityum iyon bataryalar için hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Atık bataryalar ya kullanılan elektrot malzemelerinin rejenerasyonu ile ya elektrotların tekrar kullanımı ile ya da bataryada kullanılan tüm malzemelerin geri dönüşümü ile tekrar kullanım döngüsüne alınmaktadır. Belirtilen seçenekler için alınan patentler ve bazı çalışmalar Tablo 4'teki gibidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde batarya üretiminde kullanılabilir hammadde kullanım ömrünü tamamlamış bataryalardan elde etmek doğrudan geri dönüşüm, hidrometalurjik, pirometalurjik vb. yöntemlerle mümkündür [17]. Yeniden üretim/tasarım, geri kazanım süreçlerinde işlemin yapılacağı tesise alındığı zaman gerçekleşecek olan işlemlerden önce ön işlemler maliyet yaratabilmektedir [42]. Bu konu üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Tablo 4. Literatürde yer alan bazı geri kazanım üzerine yayınlar ve daha önce alınmış bazı patentler

Yayın/patent	Kazanılan elementler veya bileşikler	Kaynakça
Method and apparatus for recycling lithium iron phosphate batteries	Grafit, karbon ve demir fosfat	[43]
A kind of method of waste and old lithium ion battery recycling production NCM salt	Bakır folyo, mangan ve alüminyum pul	[44]
Waste battery recycling method	Mangan, nikel, kobalt ve lityum oksit	[45]
Method of recycling a battery	Tüm bileşikler	[46]
A method of regenerating positive active material from waste lithium iron phosphate battery	Lityum demir fosfat rejenerasyonu	[47]
Method for recycling and preparing lithium iron phosphate cathode material	Kullanılmış lityum demir fosfat tekrar üretimi	[48]
A kind of method and regeneration positive electrode of recycling waste lithium ion cell anode material	Katot aktif malzemesi rejenerasyonu	[49]
A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process	Alüminyum ve bakır folyo, karbon ve kobalt hidroksit	[50]
Comparison of the effects of incineration, vacuum pyrolysis and dynamic pyrolysis on the composition of NMC-lithium battery cathode-material production scraps and separation of the current collector	Kobalt oksit, nikel oksit, mangan oksit ve lityum karbonat	[51]
Chemical Transformations in Li-Ion Battery Electrode Materials by Carbothermic Reduction	Metalik kobalt, kobalt oksit, metalik nikel, nikel oksit, metalik mangan, mangan oksit, lityum oksit ve lityum karbonat	[52]
Solvent extraction of cobalt from spent lithium-ion batteries: Dynamic optimization of the number of extraction stages using factorial design of experiments and response surface methodology	Kobalt ve nikel çözeltileri	[53]

Birincil hammaddeler incelendiğinde ise, ilk olarak lityum periyodik cetvelde hafif elementlerden biri olması sebebiyle son kullanıcı ürünlerde maliyete en az etkiyen girdi olarak Bridge ve Faigen tarafından tanımlanmıştır [54]. Her ne kadar farklı irdeleme çalışmaları gerçekleşse de lityumun diğer metallerden de üretimi ve deniz tuzlarından da üretilme olasılığı lityum kaynaklarının tedarigi konusunda net bir fikir elde edilmesine olanak tanımamaktadır [55]. Ancak genel olarak lityum bileşiklerinin üretimi hidrometalurjik prosesler ile spodumene ve birne'den karşılanmaktadır [56]. Dünyadaki lityum kaynağı miktarının 65 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir[57]. Bunun yanı sıra okyanuslardan da lityum elde etmek mümkündür, Sonoc ve Jeswiet[57] 5 milyon m³ okyanus suyundan 1 ton lityum elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Lityum karbonata ait fiyatlandırma grafiğı 2015/Ocak-2022/Temmuz arasında incelendiğinde, 2019 yılına kadar bir artış ve azalış trendi görülmektedir[55]. Ancak Kovid-19 sırasında taban değerine ulaşmış ve Rusya'nın Ukrayna'ya başlatmış olduğu müdahale ile beraber tavan noktasına ulaşmış ve takip eden çeyrekte

düşmemiştir [55]. Tablo 5'te genel olarak hem akademik hem de ticari olarak kullanılan lityum kaynaklarının üretim yüzdesi görülmektedir. En çok ticari olarak üretilen ürün olarak %60'lık paya sahip olan lityum karbonat göze çarpmaktadır[56]. 2017 yılı piyasasında lityum tüketiminin en çok olduğu endüstri %59 ile batarya sektörüdür, bunu cam ve seramik sanayi izlemektedir [56]. 2017 yılında yüksek olarak batarya sektörü gözükse de 2004 yılında bu oran %19'dur[58]. En büyük etkisinin lityum iyon bataryaların 1991 yılında gelişme başlarken aynı zaman diliminde gelişmekte olan taşınabilir cihazlara (telefon, bilgisayarlar vb.) bir çözüm oluşturması gösterilebilir[59].

Tablo 5. Lityum ürünleri ve üretilme yüzdeleri[53]

Kaynaklar	Üretim yüzdeleri (2017)
Lityum hidroksit	23
Lityum karbonat	60
Metalik lityum	5
Butyllithium	4
Lityum klorür	3
Diğer	5

Lityum haricinde diğer metaller katot aktif malzemenin üretimi için önem arz etmektedir. Burada demir, kobalt, nikel ve mangan kullanılmaktadır. Demir aktif malzeme olarak ve dış kasa yapımında kullanılmaktadır. Dünya üzerinde en çok bulunan 4. element demirdir[60]. Demirin üretiminde birincil kaynak olarak manyetit veya hematit genel olarak kullanılmaktadır. Ancak global ölçekte ikincil kaynaklar olan hurdalar demir çelik endüstrisi özelinde giderek yüksek miktarda kullanılmaya başlanmıştır ve Dünya Çelik Birliğinin 2022 verilerine göre 109,5 milyon demir-çelik hırdası dünya genelinde ithal edilmiştir [61]. Bu özelliği ile demir bazlı ürünlerin üretiminde pek fazla bir risk ön görülmemektedir.

Kobalt ise ilk ticari katot olarak sunulan bataryadan başlayarak piyasadaki birçok kimyadaki bataryada tercih edilen bir üründür. Fakat demir gibi doğada bulunma miktarı fazla değildir[60]. Genelde kompleks sülfürlü cevherlerden kobalt elde edilir [62]. Özellikle Zambiya ve Kongo'dan bakır cevherinin ekstrüzyonunun bir ürünü olarak kobalt çıkarılmaktadır ve Dünyadaki kobalt temini bu ülkelerden sağlanmaktadır[63]. Zambiya ve Kongo'nun yanı sıra Kanada Rusya ve Avusturalya'da da kobalt madenleri bulunmaktadır [60]. Kobalt dikkat çekici bir element olsa da dalgalı bir fiyatlandırmaya sahip olması sebebiyle güven vaat etmemektedir. Mangan ise hem spinel lityum mangan oksit hem de lityum nikel mangan kobalt oksit hem lityum nikel mangan oksit katotlarda kullanılmaktadır. Mangan ayrıca kuru bataryalarda da tercih edilmektedir. Nikel (78,36 milyon ton), kobalt (6,994 milyon ton) gibi elementlere kıyasla mangan, daha fazla rezerv sahiptir (68,6 milyon ton)[63]. Bunun yanı sıra farklı elementlerin bulunduğu kompozisyonlarda da geri kazanımı mümkün olan bir elementtir[64]. Tüm bunlar demirden sonra en rahat tedariki sağlanabilecek ürün olduğunu göstermektedir.

Bakır negatif elektrot için akım toplayıcı olarak kullanılmaktadır. Batarya uygulamalarında folyo şeklinde kullanımı mevcuttur ancak akademik uygulamalarda köpük şeklinde de kullanıldığı görülmüştür[65]. Bakır üretimi günümüzde ikincil ve birincil kaynaklardan devam etmektedir. 2016 yılında yayınlanan rapora[66] göre 23,4 milyon ton üretimi mevcuttur. Elshkaki ve ekibinin[67] gerçekleştirdiği çalışmaya göre 2050 yılında 2010 yılına kıyasla %275-350 arasında bakıra duyulan arz artacaktır[67]. Aynı çalışmada yapılan hesaplamalara göre bu arz artışının var olan kaynaklardan dolayı bir probleme sebebiyet vermeyeceği belirtilmiştir. Bu açıdan düşünöldüğünde bakır tedariginde küresel bir sorun yaşanacağı ön görülmemektedir.

Alüminyum, lityum iyon bataryalarda akım toplayıcı, dış koruyucu veya aktif malzeme üretiminde kullanılabilir. Yer kabuğunda en çok bulunan 2 element olan alüminyum, demir-çelikten sonra en çok üretimi olan metaldir[60]. Alüminyum boksit cevherlerinden Bayer prosesi ve Hall-Herold prosesleri sırası ile uygulanarak üretilir ve bu esnada yüksek miktarda enerji harcaması gerçekleşmektedir. Ancak alüminyum kolay geri dönüşüm imkânı sağladığı için neredeyse tüm ülkelerde uygulanmaktadır[68]. Üretimi esnasında gereken yüksek enerji tüketimi haricinde alüminyum tedariki konusunda küresel çapta bir sorun yaşanacağı söylenemeyebilir.

Nikel, farklı stokiyometrilere de katot aktif malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Akademik olarak akım toplayıcı olarak ya da aktif malzeme üretiminde köpük ve folyo şeklinde kullanımı mevcuttur[69,70]. Nikel diğer elementlere kıyasla doğada daha az bulunan bir metaldir, bulunma sıklığı sıralamasında 26.sıradadır ve yer kabuğunda %0,008 miktarında bulunur[71,72]. Genel olarak laterit ve sülfittik cevherlerden üretimi gerçekleştirilir. Nikelin en çok kullanıldığı uygulama ferronikel üretimidir (%60), bunu %12 ile demir dışı alaşımlarla %7 ile kaplama sektörü izler[71]. En yüksek rezerv ise Avusturalya'ya aittir. Ancak nikelin uluslararası olarak geri dönüşüm organizasyonlarını gerçekleştirebilen çeşitli firmalar vardır[73]. Şu anda end-life döngüsü içerisinde nikel %57 oranında geri dönüşürölmektedir[73]. Bu oranın artmasıyla ve değişen malzeme tüketimi alışkanlıkları ile ileride tedariki için dar boğaz oluşturmama potansiyeline sahip olabileceği söylenebilir.

Silisyum yer kabuğunda en çok bulunan elementtir. O yüzden tedarik problemi yaşanmayacağı söylenebilir. Bataryalarda silisyum anot aktif malzemesi olarak kullanılmaktadır. Silisyum üretimi kuartzdan başlanarak gerçekleştirildiğinde karbotermal redüksiyonla metalurjik saflıkta ürün elde edilir. Elektronik safiyette ürün elde edebilmek için farklı kimyasalla işlendikten sonra Czochralski metodu ile elektronik safiyette silisyum alttaş (wafer) elde edilebilir. Dünyadaki 2019 yılına ait silisyum üretimi 7 bin ton civarındadır[74].

Son olarak titanyum bataryalarda LTO anotların üretiminde kullanılmaktadır. Normalde Kroll Prosesi ile metalik titanyum üretilir ve bu üretim yüksek enerji tüketimi gerektirir. Ancak LTO sentezi sırasında TiO_2 'de kullanıldığı için daha az enerji harcaması ile üretim gerçekleştirilebilir. İlmenit ve rutil temel olarak titanyum üretimin de kullanılan cevherlerdir, çünkü diğer cevherlerin aksine ekonomik olarak işlenebilirliğe sahiptirler [75]. Dünyada tahmin edilen titanyum rezervi 650 milyar tondur[75].

Bataryada kullanılan malzemeler incelendiğinde tedarik zinciri, yer altı veya açık ocak madenlerinden cevherlerinin çıkarılmasıyla başlar. Cevher daha sonra pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik prosesler dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılarak metalini çıkarmak için işlenir. Metal çıkarıldıktan sonra, çeşitli endüstriyel uygulamalar veya Tablo 2'de belirtilen malzemeleri için üretimine geçilir.

Üretimden sonra, metal ürünleri tipik olarak malzemeyi bitmiş ürünler yapmak için kullanan üreticilere veya distribütörlere satılır. Metal tedarik zinciri karmaşıktır ve madencilik şirketleri, izabe tesisleri, rafineriler, üreticiler ve distribütörler dahil olmak üzere çok sayıda paydaşı içerir. Özellikle çalışma standartlarının ve çevresel düzenlemelerin o kadar katı olmayabileceği gelişmekte olan ülkelerde, metal madenciliği ve üretimiyle ilgili çevresel kaygılar ve insan hakları sorunları gündeme gelmektedir. Malzemelerin etik ve çevreye duyarlı bir şekilde üretilmesini sağlamak için izlenebilirlik ve sertifikasyon programlarının kullanımı da dahil olmak üzere, endüstride sürdürülebilirliği ve sorumlu kaynak kullanımı uygulamalarını iyileştirmek için çaba gösterilmesi gerekmektedir.

III. TÜRKİYE'NİN DURUMU VE POTANSİYELİ

Türkiye gelişmekte olan bir ülkedir. Ayrıca fosil kaynaklar açısından yetersiz bir ülkedir. Bu sebeple hem ekonomik açıdan hem ekolojik olarak yenilenebilir kaynaklar ve daha az karbon salınımında bulunan sistemlere ilgisi oldukça yüksek olacaktır. Bu doğrultuda literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Gönül ve ekibi[76] Türkiye'de kamuoyunun, 2022'de piyasaya çıkması beklenen yerli marka elektrikli araca odaklanmış olduğunu belirtmiştir. Gönül ve ekibi yaptıkları çalışmada tüketicilerin EV'ler konusundaki farkındalığını ve görünürliğini artırmak için bilgilendirme kampanyaları artırılması, vergi indirimi veya teşvikler sağlanması ve elektrikli araçlar için şarj istasyon alt yapısının geliştirilmesi yönünde görüş bildirmişlerdir[77].

Türkiye gelişmekte olan ve genç nüfusa sahip bir ülke olması ile yatırımcılara ve yatırımlara önem vermektedir. Türkiye Cumhuriyeti Sanayi Bakanlığı yatırım gerçekleştirecek olan yatırımcılara çeşitli vergilerde indirim ve çalışan sigortalarını karşılama gibi desteklerde bulunmaktadır[78]. Desteklerde öncelikli alanlar belirleyerek desteğin miktarını ve şeklini arttırmaktadır. Öncelikli alanlar arasında madencilik, savunma sanayi, enerji verimliliği, elektrik ile çalışan araçlar ve ulaştırma sektörleri bulunmaktadır[78]. Belirtilen sektörler batarya üretimine yönelik olması Türkiye'nin batarya üretimine olan desteğini göstermektedir. Tübitak gibi devlete bağlı kurumlarda da enerji teknolojileri üzerine çağrılar açılarak hem akademik hem sanayiye yönelik destekler verilmektedir.

Elektrikli araçlar Türkiye'de kullanım miktarı yıllar geçtikçe artmaktadır[79]. İncelendiği zaman anlaşılacağı üzere, Türkiye'de yüz ölçümü açısından elektrikli araçların menziline uygun birçok il vardır. Örneğin Yılmaz ve Dinçer'in gerçekleştirdiği çalışmada Kilis ilinde fotovoltaik-dizel-bataryalı bir hibrit sistemde fotovoltaik ile gerekli enerjinin karşılanacağı ve artan enerjinin bataryalarda depolanıp yıllık tüketiminde geriye kalan tarafı karşılayabileceğini belirtmişlerdir[80]. Ayrıca bu sayede zararlı gazların salınımında yüksek miktarlarda azalım görüleceği de hesaplanarak ispatlanmıştır[80]. Buda Türkiye'de üretilecek/tedarik edilecek olan elektrikli araçların çok güçlü bir batarya talep ile karşılaşacağı şeklinde yorumlanabilir. Türkiye'de bir diğer batarya talebini arttıracak kalem ise yenilenebilir enerji altyapılarıdır. Altun ve Kılıç'ın gerçekleştirdiği hibrit enerji sistemleri üzerine çalışmada Türkiye'nin farklı bölgeleri için hesaplamalar yapılmıştır[81]. Gerçekleştirilen çalışma neticesinde yenilenebilir alt yapıların birçok bölgede uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Fakat sistemlerin ihtiyaçları karşılaması için enerji depolamanın gerekliliğine vurgu yapılmıştır[81].

Yenilenebilir kaynakların ve elektrikli araçların kullanımını ve uygulanabilirliği için yüksek potansiyeli olan Türkiye'de batarya üretimi 21.yüzyılın ilk çeyreğinin sonlarında başlamıştır. Lakin üretimdeki hammaddelerin çoğunluğu ithal edilmektedir. Bu noktada bir önceki bölümde lityum iyon pillerde kullanıldığı belirtilen ürünlerin bir kısmının Türkiye'de üretimleri mevcuttur. Özellikle demir hammaddeleri [82] ve lityum karbonatın Türkiye'deki üretimi, 0,3 GWh'lik bir üretimi karşılayacak kadar malzeme üretimine elvermektedir. Potansiyel olarak Türkiye'de lityum, borat cevherinde, göllerde ve brine cevherinde de bulunmaktadır[82,83] [78,79]. Bu kaynaklardan farklı yöntemler ile lityum içeren bileşikler üretmek mümkündür[83]. Fakat ekonomik

olarak Türkiye’de mevcut kaynaklar şu anlık üretime elverişli değildir[84]. Ancak Türkiye’de lityum iyon bataryaların üretiminde kullanılmak üzere farklı lityum ürünlerinin üretim geliştirme çalışmalarına devam edilmektedir [85]. Başlıca kullanılan diğer kaynaklardan olan demir de ise Türkiye’de MTA tarafından verilen 164 ruhsatlı demir sahası mevcuttur ve üretilen miktar 2021 yılı için 16,051 milyon tondur [86]. Ayrıca Türkiye’de farklı demirli bileşiklerin üreticileri mevcuttur. Bu özellikle LFP ve dış paket üretimi için avantaj sağlamaktadır.



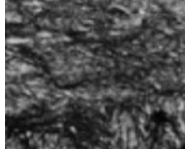

Katot aktif malzemede kullanılan manganezin üretiminde Türkiye 21.yüzyılı başında neredeyse varlık göstermezken günümüze yaklaşıldığında özellikle zenginleşmiş manganez ve manganez cevheri satışında yaklaşık 49 bin ton rakamına (2018 yılı için) ulaşmıştır[87]. Sahip olduğu görünür han cevher rezervi 62 milyon ton olduğu düşünöldüğünde Türkiye mangan tedariki konusunda bir sıkıntı yaşamayacağı düşünölmektedir. Ayrıca Türkiye’de manganez tuzların üretimi mevcuttur. Nikel ise, Türkiye’de ekonomik işlenebilirliği açısından Manisa-Çaldağ-*Turgutlu*, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre’de bulunmaktadır[71]. Manisa’daki cevherlerden üretime başlanmıştır, bu işlenen maden yatağının 29,7 milyon ton ham cevhere ve 400 bin ton nikel sahip olduğu tahmin edilmektedir[71]. NMC tarzı yahut yeni nesil nikelce zengin katotların üretimi konusunda Türkiye’nin potansiyelli olduğu söylenebilir. Kobalt madeni küresel olarak sorun teşkil etmekte iken, Türkiye’de nikelle beraber Manisa-Çaldağ-*Turgutlu*, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre’de bulunmaktadır[88]. Türkiye Kobalt üretimi sınırlı miktarda olarak 2016 yılında başladığı söylenebilir[88]. Kobalt tabanlı aktif malzemelerin geçerliliğini yitirdiği ve NMC kimyasında az miktarda kullanıldığı göz önüne alındığında Türkiye’de olası bir üretim sayesinde tedariki kolay olarak görölmektedir. Diğer girdileri inceleyecek olursak elektronik kalite silisyum Türkiye’de geçtiğimiz son 10 yıl içerisinde üretilmektedir[89]. Grafitin ise yüksek safiyette olmasa da yaklaşık 50000 tona yakın üretimi Kütahya’da gerçekleşmektedir [90]. Titanyum ise Türkiye’de TiO₂ şeklinde üretilmekte olup 2016 yılında Dünyadaki pazarın %0,07’ine sahiptir[91].

Türkiye’de grafit madeni Şekil 2’de göröleceği üzere birçok ilde mevcuttur. Türkiye doğal grafit açısından oldukça zengin yataklara sahiptir. Ancak Türkiye’de çıkarılan grafitin saflık derecesi, batarya uygulamalarında kullanıma elverişli değildir. Bu bakımdan grafitin bazı saflaştırma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir[92]. Grafit malzemesi lityum iyon bataryalarda negatif aktif malzeme olarak kullanılmaktadır. Grafit aynı zamanda yağlayıcı olarak, motor gömleklerinde, nükleer reaktörlerde, refrakter malzeme olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır türlerine göre grafitin kullanım alanları Tablo 6’da verilmektedir. Tablo 6’da Lityum iyon pillerde en sık kullanılan grafitin sentetik grafit olduğu görölmektedir. Aynı zamanda doğal grafit olarak, yüksek saflıktaki Flake tipi grafitin de Lityum iyon pillerde kullanım yaygındır. Grafit, başlıca Çin olmak üzere Hindistan, Brezilya, Kanada ve Güney Kore gibi ölkelerde üretilmektedir.

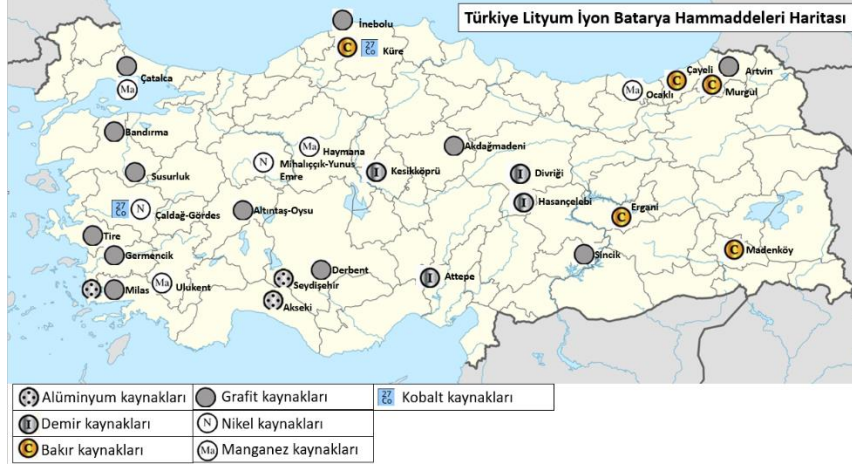
Grafitin saflaştırılmasında kullanılan yöntemlerden ilki hidrometalurjik saflaştırma olarak dikkat çekmektedir. Bu yöntemde kendi arasında 3 farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Grafitin yüzdürülebilirliği kullanılarak yapılan en düşük maliyetli yöntemle, grafiti saflaştırmak mümkündür. İkinci olaraksa grafit alkali çözelti (Sodyum hidroksit, NaOH) ile işleme tabi tutulmaktadır. Burada grafit içinde yer alan impüriteler yüksek sıcaklıkta NaOH ile tepkimeye girerek çözelti fazına geçer. Böylece impüritelerin bir kısmından kurtulunur. Üçüncü yöntem ise HF gibi kuvvetli bir asitle muamele edilerek impüritelerden kurtulmaktadır[93].

Grafitin saflaştırılmasında kullanılan genel yöntemlerden ikincisi ise pirometalurjik saflaştırma. Bu yöntemde grafit 2600°F’de yüksek sıcaklıklı fırınlarda tutulmaktadır[94]. Böylece bu sıcaklıkta buharlaşan impüriteler uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı yüksek maliyete sahip olmasıdır. Bir diğer pirometalurjik yöntem ise klorlamadır. Belli sıcaklıkta tutulan grafit üzerinden klor gazı geçirilerek içindeki impüritelerin klor gazıyla tepkimeye girmesi sağlanmaktadır. Daha sonra su içinde çözdürülerek impüriteler çözelti fazına geçirilmiş böylece safsızlıklardan arındırılmaktadır[95].

Tablo 6. Grafit türlerinin temel özellikleri[92]

	Vein Grafit	Flake Grafit	Amorf Grafit	Sentetik Grafit
Grafit Türü				
Tanımlama	Ağırlıklı olarak % 98’den fazla karbon Ton başına fiyat bazında en nadir ve en değerli form.	%80-95 arasında kristalliğe sahiptir Orta ölçekli fiyata sahiptir.	Karbon oranı %85’den küçüktür. Ton başına en düşük fiyata sahiptir	İmpürite oranı oldukça düşük Üretim sırasında enerji harcaması yüksektir
Kullanım alanları	Refrakterler, potalar, kalıplar, dökümler	Refrakterler, potalar, kalıplar, dökümler, lityum-iyon piller	Refrakterler, potalar, kalıplar, dökümler	Lityum iyon piller

Yukarıda bahsedilen hammaddelerin ülke haritası üzerinde dağılımı Şekil 2’de görülebilir. Türkiye’de grafit İstanbul-Çatalca, Balıkesir Bandırma-Susurluk, İzmir-Tire, Aydın-Germencik, Muğla-Milas, Kütahya-Altıntaş, Konya-Derbent, Adıyaman-Sincik, Yozgat-Akdağmadeni, Kastamonu-İnebolu ve Artvin’de bulunmaktadır. İşlenebilir değerinde manganez, Trabzon-Ocaklı, İstanbul-Çatalca, Denizli-Ulukent ve Ankara-Haymana’da bulunmaktadır. Şu an da işletilen ve işletilebilir bakır yatakları Kastamonu-Küre, Rize-Çayeli, Artvin-Murgül, Elâzığ-Ergani ve Siirt-Madenköy’de bulunmaktadır. Demir işlenebilir olarak Sivas-Divriği, Malatya-Hasançelebi, Kırkkale-Kesikköprü ve Adana-Attepe’de bulunur. Kobalt ekonomik olarak Manisa-Çaldağ ve Kastamonu-Küre’de bulunmaktadır.



Şekil 2. Türkiye lityum-iyon batarya hammaddeleri haritası

Belirtildiği üzere Türkiye kendisine yetebilecek ve ihracat gerçekleştirebilecek imkanlara sahiptir. Ekonomik olarak kullanılabilir olan batarya elementlerine Türkiye’nin ulaşabilmesi jeopolitik konumundan ötürü kolaydır. Türkiye konumu itibarı ile Kuzey Afrika’ya güney limanları ile Akdeniz’den, karasal bağlantıları ile Avrupa’ya ve yine karasal olarak Asya’ya bağlantısı vardır. Zaten tarihi ticaret yolları göz önüne alındığı zaman İpek ve Baharat Ticaret yolları Türkiye’nin mevcut konumu üzerinden geçmiştir.

Türkiye son yıllardaki yerli lityum-iyon batarya üretimini artırmayı ve elektrikli araçların benimsenmesini teşvik etmeyi amaçlayan bir politika izlemektedir. Türkiye’de ilk defa Aspilsan’ın 2022 yılında hatlarını devreye almaları ile NMC kimyasına sahip lityum-iyon batarya üretimine başlanmıştır[96]. Ayrıca Özdemir’in gerçekleştirdiği çalışmada [96] belirttiği üzere Kontrolmatik firmasının Omega işbirliği 2023 yılında LFP kimyasına sahip lityum-iyon batarya üretimine başlayacaklardır. Yine Özdemir’in çalışmasında belirtildiği [96] üzere kendi araçları için batarya üretimi gerçekleştiren firmalarda Türkiye’de mevcuttur. Gerçekleşen gelişmeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Lityum-iyon batarya üretim tesisi kurulması: Türkiye’de, ülkede yılda 3 gigawatt-saat (GWh) kapasiteli bir lityum-iyon batarya üretim tesisleri kurmayı planlamaktadır. Kurulacak olan fabrikaların istihdam yaratması ve ülke ekonomisine katkı sağlanması beklenmektedir.
2. Elektrikli araç üretimi için teşvikler: Türkiye hükümeti, ülkede elektrikli araç üretimini teşvik etmek için çeşitli teşvikler sunmaktadır. Bunlar arasında vergi indirimleri, şarj istasyonları için daha düşük elektrik fiyatları ve araştırma ve geliştirme için hibeler yer almaktadır. Şu an üretilen TOGG bunlardan faydalanmaktadır.
3. Şarj altyapısının geliştirilmesi: Türkiye, elektrikli araçların benimsenmesini desteklemek için kapsamlı bir şarj altyapısının geliştirilmesine yatırım yapmayı planlamaktadır. Türkiye, 2023 yılına kadar ülke genelinde 1000 şarj istasyonu kurmayı hedeflemektedir.
4. Yerli üretimin teşvik edilmesi: Türkiye, elektrikli araç ve bataryaların imalatında yerli olarak üretilen bileşenlerin kullanılmasını teşvik etmektedir. Bu, hammaddeler ve bileşenler için yerel tedarik zincirlerinin geliştirilmesini içermektedir.

IV. SONUÇ

Karbon emisyonunu azaltıcı önlemlerin alındığı günümüz dünyasında yenilebilir enerji kaynakları ve dolayısı ile enerji depolama gereçleri yadsınamaz biçimde önem kazanmaktadır. Enerji depolama gereçleri özelinde lityum-iyon bataryalar farklı kimyalara sahip olması, uzun çevrim ömrü, yüksek kullanılabilir kapasite, şarj verimi gibi özelliklere sahip olmaları sebebiyle ön plandadır. Hem ticari olarak hem akademik olarak lityum-iyon bataryaların üretiminde birçok yöntem bulunmuştur ve buna bağlı olarak farklı hammaddelerin kullanımı söz konusudur. Kaynakların yönetiminin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Kaynaklar her ne kadar sınırlı olarak gözükse de Türkiye jeopolitik konumu, potansiyeli ve mevcut altyapısı sayesinde avantajlara sahiptir. Akım toplayıcı olarak kullanılan bakır ve alüminyum folyolar, çeşitli metal kaynakları (kobalt, nikel, mangan, demir) ve fosfat kaynakları hali hazırda Türkiye de üretilmektedir. Tüm bu maddi kaynaklara kendisi sahiptir. Ayrıca lityum bileşenlerinin yüksek miktarda üretildiği Asya ülkelerine ve grafit madenleri bulunan Avrupa ülkelerine aynı mesafede konumlanmıştır. Tüm bunların yanında genç ve dinamik nüfusu ile insan kaynağında sahiptir.

Türkiye lityum iyon batarya üretimi için oldukça yüksek bir potansiyele sahiptir. Türkiye'nin sürekli gelişmekte olan yapısı buna destek olmaktadır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynakları ve yönetimi üzerine çalışmalar ve teşvikler oldukça yüksektir. Bunların yanı sıra bataryaların kullanımı için gereken elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji sistemleri üzerine pazarlar gelişmektedir. Özellikle son 10 yılda açılan lityum iyon batarya tesisleri buna işaret etmektedir. Hem akademik hem ticari olarak Türkiye'de faaliyet gösteren kuruluşlar, yenilenebilir enerji kaynakları ve Türkiye'de mevcut olarak bulunan madenler geliştirilen teknolojiler göz önüne alındığında batarya ekipmanı üretiminde kullanılmaya uygundur.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, X. & Wang, Y.(2017). How to reduce household carbon emissions: A review of experience and policy design considerations. *Energy Policy* 102:116–24.
- [2] Yao, X., Huang,R. & Song, M.. (2019) How to reduce carbon emissions of small and medium enterprises (SMEs) by knowledge sharing in China. *Prod Plan Control* 2019;30:881–92..
- [3] Ibrahim, N., Sugar, L., Hoornweg, D. & Kennedy, C. (2012) Greenhouse gas emissions from cities: Comparison of international inventory frameworks. *Local Environ* 2012;17:223–41.
- [4] Global Temperature | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet n.d. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>, (09.08.2023).
- [5] Wei, T., Wu, J. & Chen, S., (2021). Keeping Track of Greenhouse Gas Emission Reduction Progress and Targets in 167 Cities Worldwide. *Front Sustain Cities* 2021;3:1–13.
- [6] Københavns Kommune. Climate Plan Roadmap(2016) 2017–2020 2016:64.
- [7] Mathiesen, B.V., Lund., R.S., Connolly, D. & Ridjan-Nielsen S.(2015) Copenhagen Energy Vision 2050: A sustainable vision for bringing a capital to 100% renewable energy.
- [8] Franta B. & Supran G. (2017) The fossil fuel industry's invisible colonization of academia. *Guard* 2017:5–8.
- [9] Black, B.C. (2020). Burning Up: A Global History of Fossil Fuel Consumption by Simon Pirani. *Technol Cult* 2020;61:700–2.
- [10] Williams S.J.(2022). Sustainability and the New Economics. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-78795-0>.
- [11] Rajender B. & Inamuddin, R.P. (2020). Rechargeable Batteries History, *Progress, and Applications*. 2020.
- [12] Li ,M., Lu J., Chen, Z.,& Amine, K.(2018) 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv Mater* 2018;30:1–24.
- [13] Golubkov, A.W., Fuchs, D., Wagner, J., Wiltsche, H., Stangl, C. & Fauler, G., (2014) Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv* 2014;4:3633–42.
- [14] Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., Omar, N., Vanhaverbeke, L., Mierlo J.V. (2017) Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030. *Energies* 2017;10.
- [15] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G.(2014). Li-ion battery materials: Present and future. *Mater Today* 2015;18:252–64.
- [16] Gonzalez, A.L., Guerra, A.M., Pinzon, J.D. (2021) Regulatory and market challenges for battery energy storage systems worldwide. 2021 IEEE PES Innov Smart Grid Technol Conf - Lat Am ISGT Lat Am 2021 2021.
- [17] Thompson, D.L., Hartley, J.M., Lambert, S.M., Shiref, M., Harper, G.D.J., Kendrick, E., (2020). The importance of design in lithium ion battery recycling-a critical review. *Green Chem* 2020;22:7585–603.
- [18] Kang, H. (2020) The Application analysis of electrochemical energy storage technology in new energy power generation side. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 2020;558.
- [19] Houache, M.S.E, Yim, C.H., Karkar, Z. & Abu-Lebdeh, Y. (2022) On the Current and Future Outlook of Battery Chemistries for Electric Vehicles—Mini Review. *Batteries* 2022;8.
- [20] (2021). The New Industrial Strategy for Europe. *Intereconomics* 2021;56:132–132.
- [21] Saito, M., Arakaki, R., Yamada, A., Tsunematsu, T., Kudo, Y., Ishimaru, N. (2016). Molecular mechanisms of nickel allergy. *Int J Mol Sci* 2016;17:1–8.
- [22] Paustenbach, D.J., Tvermoes, B.E., Unice, K.M., Finley, B.L. & Kerger, B.D. (2013) A review of the health hazards posed by cobalt. *Crit Rev Toxicol* 2013;43:316–62.
- [23] Gulley, A.L. (2022) One hundred years of cobalt production in the Democratic Republic of the Congo. *Resour Policy* 2022;79:103007.
- [24] The EV boom is being fueled by exploited cobalt miners - The Verge <https://www.theverge.com/2022/2/15/22933022/cobalt-mining-ev-electriv-vehicle-working-conditions->

- congo, (05.05.2023).
- [25] Periodic Table – Royal Society of Chemistry n.d. <https://www.rsc.org/periodic-table/>, (05.05.2023).
- [26] Bartlett, N.J. (2011). Critical materials strategy for clean energy technologies. *Crit Mater Strateg Clean Energy Technol* 2011:1–170.
- [27] Yıldız, N. (2016). Lityum. *Maden Mühendisleri Odası*.
- [28] Wang, M., Liang, Y., Yuan, M., Cui, X., Yang, Y. & Li, X.(2018). Dynamic analysis of copper consumption, in-use stocks and scrap generation in different sectors in the U.S. 1900–2016. *Resour Conserv Recycl* 2018;139:140–9.
- [29] Aluminium Market https://www.aluminiumleader.com/economics/world_market/, (05.05.2023).
- [30] U.S. Department of the Interior (2022) *U.S Geological Survey*. Mineral Industry Surveys: manganese 2022.
- [31] (2021). Cobalt in December 2021, *Mineral Industry Surveys* 2021:1–7.
- [32] Stanković, S., Kamberović, Ž., Friedrich, B., Stopić, S.R., Sokić, M. & Marković, B. (2022). Options for Hydrometallurgical Treatment of Ni-Co Lateritic Ores for Sustainable Supply of Nickel and Cobalt for European Battery Industry from South-Eastern Europe and Turkey. *Metals* (Basel) 2022;12.
- [33] Johnson Matthey PLC (2020), Substituted metallic lithium manganese phosphate (Patent no: JP6789688B2). *Japonya Patent Ofisi*.
- [34] (2006) Lithium Manganese Phosphate Positive Material for Lithium Secondary Battery (Patent no:KR101334050B1). *Güney Kore Patent Ofisi*.
- [35] (2016) Lithium manganese phosphate / carbon nanocomposite as cathode active material for secondary lithium battery (Patent no: JP5976026B2). *Japonya Patent Ofisi*.
- [36] Toda Kogyo Corp (2015). Method for producing lithium manganese iron phosphate particle powder, lithium manganese iron phosphate particle powder, and nonaqueous electrolyte secondary battery using the particle powder (Patent no: JP5817963B2). *Japonya Patent Ofisi*.
- [37] Paulsen, M.J., SHIN, S.S.& Park H. (2017). Stoichiometric lithium cobalt oxide and method for preparation of the same (Patent no: US9564636B2 2). *Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisi*.
- [38] (2020). Composite silicon anode material, manufacturing method and use (Patent no: KR102142200B1). *Güney Kore Patent Ofisi*.
- [39] Rayner P.J. (2017). Method of making silicon anode material for rechargeable cells (Patent no: US9553304B2). *Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisi*.
- [40] Shandong Goldencell Electronics Technology Co Ltd(2016). The preparation method of the coated lithium titanate anode material of a kind of nanometer carbon (Patent no: CN103682278B). *Çin Patent Ofisi*
- [41] Yuca, N., Çetin B.,& Taşkın, O.S. (2021). Production method for li-rich cathode material (Patent no: WO2021015679A1). *Dünya Patent Ofisi*.
- [42] Hua, Y., Zhou, S., Huang, Y., Liu, X., Ling, H., Zhou, X., Zhang, C. & Yang, S. (2020). Sustainable value chain of retired lithium-ion batteries for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 478(June), 228753.
- [43] Wang Y (2020). Method and apparatus for recycling lithium iron phosphate batteries (Patent no: US10741890B2). *Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisi*
- [44] Hubei Bituo New Material Technology Co.,Ltd. (2019). A kind of method of waste and old lithium ion battery recycling production NCM salt (Patent no: CN107768763B). *Çin Halk Cumhuriyeti Patent Ofisi*
- [45] (2015). Waste battery recycling method (Patent no: JP5745348B2). *Japonya Patent Ofisi*
- [46] Hashimoto Z (2011). Method of recycling a battery (Patent no: US7964299B2 2). *Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisi*
- [47] Central South University (2019). A method of regenerating positive active material from waste lithium iron phosphate battery (Patent no: CN106910889B 23). *Çin Halk Cumhuriyeti Patent Ofisi*
- [48] Contemporary Amperex Technology Co Ltd (2021). Method for recycling and preparing lithium iron phosphate cathode material (Patent no: CN109721043B 17). *Çin Halk Cumhuriyeti Patent Ofisi*
- [49] Guangdong University of Technology (2019). A kind of method and regeneration positive electrode of recycling waste lithium ion cell anode material (Patent no: CN109309266A 05). *Çin Halk Cumhuriyeti Patent Ofisi*
- [50] Contestabile, M., Panero, S. & Scrosati, B. (2001). Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *Journal of Power Sources*, 92(1–2), 65–69.
- [51] Lombardo, G., Ebin, B., Steenari, B. M., Alemrajabi, M., Karlsson, I. & Petranikova, M. (2021). Comparison of the effects of incineration, vacuum pyrolysis and dynamic pyrolysis on the composition of NMC-lithium battery cathode-material production scraps and separation of the current collector. *Resources, Conservation and Recycling*, 164(August 2020), 105142.
- [52] Lombardo, G., Ebin, B., St Foreman, M. R. J., Steenari, B. M. & Petranikova, M. (2019). Chemical Transformations in Li-Ion Battery Electrode Materials by Carbothermic Reduction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(16), 13668–13679.
- [53] Vieceli, N., Ottink, T., Stopic, S., Dertmann, C., Swiontek, T., Vonderstein, C., Sojka, R., Reinhardt, N., Ekberg, C., Friedrich, B. & Petranikova, M. (2023). Solvent extraction of cobalt from spent lithium-ion

- batteries: Dynamic optimization of the number of extraction stages using factorial design of experiments and response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 307(November 2022).
- [54] Bridge, G. & Faigen, E. (2022). Towards the lithium-ion battery production network: Thinking beyond mineral supply chains. *Energy Research and Social Science*, 89(May), 102659.
- [55] Sun, X., Hao, H., Geng, Y., Liu, Z. & Zhao, F. (2023). Exploring the potential for improving material utilization efficiency to secure lithium supply for China's battery supply chain. *Fundamental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.12.008>
- [56] Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S. S. & Ghahreman, A. (2021). Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(2), 123–141.
- [57] Sonoc, A. & Jeswiet, J. (2014). A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other materials. *Procedia CIRP*, 15, 289–293.
- [58] Ebersperger, A., Maxwell, P. & Moscoso, C. (2005). The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resources Policy*, 30(3), 218–231.
- [59] Liang, Y., Zhao, C. Z., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, W., Huang, J. Q., Yu, D., Liu, Y., Titirici, M. M., Chueh, Y. L., Yu, H. & Zhang, Q. (2019). A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 1(1), 6–32.
- [60] Tan, L. & Chi-Lung, Y. (2009). Abundance of chemical elements in the earth's crust and its major tectonic units. *International Geology Review*, 12(7), 778–786.
- [61] World Steel in Figures 2022 - worldsteel.org. (n.d.), from <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/#world-trade-in-ferrous-scrap-by-area-2021>, (07.05.2023).
- [62] Gunn, G. (2013). Critical Metals Handbook. In *Critical Metals Handbook*.
- [63] Mayyas, A., Steward, D. & Mann, M. (2019). The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 19, e00087.
- [64] Hagelstein, K. (2009). Globally sustainable manganese metal production and use. *Journal of Environmental Management*, 90(12), 3736–3740.
- [65] Li, Q., Hu, S., Wang, H., Wang, F., Zhong, X. & Wang, X. (2009). Study of copper foam-supported Sn thin film as a high-capacity anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5884–5888.
- [66] (2017). Non-ferrous metals industry : Building the future. (2017). <https://assets.kpmg.com/content/dam/kpmg/in/pdf/2017/09/non-ferrous-metals.pdf>, (09.08.2023).
- [67] Elshkaki, A., Graedel, T. E., Ciacci, L. & Reck, B. (2016). Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change*, 39, 305–315.
- [68] Pahlevan, S. M., Hosseini, S. M. S. & Goli, A. (2021). Sustainable supply chain network design using products' life cycle in the aluminum industry. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [69] Varghese, B., Reddy, M. V., Yanwu, Z., Lit, C. S., Hoong, T. C., Rao, G. V. S., Chowdari, B. V. R., Shen Wee, A. T., Lim, C. T. & Sow, C. H. (2008). Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3360–3367.
- [70] Feng, N., Hu, D., Wang, P., Sun, X., Li, X. & He, D. (2013). Growth of nanostructured nickel sulfide films on Ni foam as high-performance cathodes for lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24), 9924–9930.
- [71] Akgök, D. (2018). Dünyada ve Türkiyede Nikel. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*, 1–19.
- [72] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. & Timur, S. (n.d.). Metallerin Çevresel Etkileri -II.
- [73] Henckens, M. L. C. M. & Worrell, E. (2020). Reviewing the availability of copper and nickel for future generations. The balance between production growth, sustainability and recycling rates. *Journal of Cleaner Production*, 264, 121460.
- [74] National Minerals Information Center, U. (2020). Silicon data sheet. 703, 148–149.
- [75] El Khalloufi, M., Drevelle, O. & Soucy, G. (2021). Titanium: An overview of resources and production methods. *Minerals*, 11(12).
- [76] Gönül, Ö., Duman, A. C. & Güler, Ö. (2021). Electric vehicles and charging infrastructure in Turkey: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143(January).
- [77] Şahin, M. (2021). Tam Elektrikli ve Hibrit Otomobillerde Vergi ve Vergi Dışı Kamusal Teşvikler. *Vergi Sorunları Dergisi*, 388, 0–2.
- [78] T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. (2021). Yatırım Teşvik Uygulamaları.
- [79] Ustabaş, A., Simav, O.. (2018). Transformation in Automotive Industry and Turkey. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Uluslararası Sos Bilim Derg* 2018;3:211–31.
- [80] Yılmaz, S. & Dincer, F. (2017). Optimal design of hybrid PV-Diesel-Battery systems for isolated lands: A case study for Kilis, Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77(May 2016), 344–352.
- [81] Altun, A. F. & Kilic, M. (2020). Design and performance evaluation based on economics and environmental impact of a PV-wind-diesel and battery standalone power system for various climates in Turkey. *Renewable*

- Energy*, 157, 424–443.
- [82] Helvacı, C., Mordogan, H., Çolak, M. & Gündogan, I. (2004). Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central turkey. *International Geology Review*, 46(2), 177–190.
- [83] Cetiner, Z. S., Dogan, Ö., Özdilek, G. & Erdogan, P. Ö. (2015). Toward utilising geothermal waters for cleaner and sustainable production: Potential of Li recovery from geothermal brines in Turkey. *International Journal of Global Warming*, 7(4), 439–453.
- [84] Akgök, Y. Z. & Şahiner, M. (2017). Dünyada Ve Türkiye’de Lityum. *Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı*, 1–22.
- [85] Karakaş A.V.& Yılmaz M. (2022) Türkiye’de Bulunan Bor Rezervlerinin Stratejik Açidan Değerlendirilmesine Yönelik Akademik Algi. *Ankara Üniversitesi Sos Bilim Derg* 2022;13:10–25.
- [86] Tuncel, S., Ari, N., Yoleri, B. & Şahiner, M. (2017). Dünyada ve Türkiye’de Demir. *MTA*.
- [87] Eroğlu, G. & Şahiner, M. (2019). Dünyada ve Türkiye’de Manganez. 1–18.
- [88] İMİB. (2019). Kobalt yataklarının durumu, işletmeciliği ve geleceği.
- [89] Kalyon PV Teknoloji (n.d.) <https://kalyonpv.com/teknolojimiz.html#2>, (09.08.2023).
- [90] Karabacak Madencilik – (n.d.). <https://www.karabacakmaden.com.tr/>, (07.05.2023).
- [91] Yücel, M. B. (2018). Dünyada ve Türkiye’de Titanyum. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı*, Ankara.
- [92] Jara, A. D., Betemariam, A., Woldetinsae, G. & Kim, J. Y. (2019). Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(5), 671–689.
- [93] Rao, R. B. & Patnaik, N. (2004). Preparation of high pure graphite by alkali digestion method. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33(5), 257–260.
- [94] Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Speziali, N. L., Jorio, A. & Pimenta, M. A. (2008). Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon*, 46(2), 272–275.
- [95] Lu, X. J. & Forssberg, E. (2002). Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Minerals Engineering*, 15(10), 755–757.
- [96] Özdemir, A. (2023). Türkiye’de Lityum İyon Pil Üretimi Yatırımlari. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilim Derg* 2023;10:79–86.



Derleme Makalesi - Review Article

Kütle Spektrometresinden Glikan Mikrodizilerine: Glikomikte Analitik Tekniklere Genel Bir Bakış

From Mass Spectrometry to Glycan Microarrays: An Overview of Analytical Techniques in Glycomics

Burcu Tekin¹, Rafiq Gurbanov^{2*}

Geliş / Received: 06/07/2023

Revize / Revised: 23/08/2023

Kabul / Accepted: 08/09/2023

ÖZ

Glikanlar, çeşitli biyolojik süreçlerde önemli rol oynayan ve sağlık ile hastalık üzerinde önemli etkileri olan karmaşık karbonhidrat molekülleri olarak bilinmektedir. Glikanların kapsamlı bir şekilde analiz edilmesi, gelişmiş analitik tekniklerin bir kombinasyonunu gerektirmektedir. Bu derleme, glikan analizinde kullanılan çeşitli tekniklerin, örnekleme hazırlığı, glikan zenginleştirme, glikan salımı, etiketleme, ayırıştırma ve tespit gibi adımlarının ayrıntılı bir iş akışını sunmaktadır. Her adımın prensipleri, uygulamaları ve avantajları açıklanarak, glikan araştırmalarına katkıları vurgulanmaktadır. Ayrıca, spesifik glikan analiz hedefleri için uygun tekniklerin seçiminin önemi üzerinde durulmaktadır. Bu iş akışı, glikanların kapsamlı bir anlayışını sağlayarak, biyolojik sistemlerdeki rollerini açığa çıkarmaya ve yeni terapötik müdahalelerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır.

Anahtar Kelimeler- *Glikomik, Analitik teknikler, Kütle spektrometrisi, Sıvı kromatografi, Glikan mikroarrayleri*

ABSTRACT

Glycans, complex carbohydrate molecules, play crucial roles in various biological processes, significantly affecting health and disease. The comprehensive analysis of glycans requires a combination of advanced analytical techniques. This review provides a detailed workflow of the various methods employed in glycan analysis, including sample preparation, glycan enrichment, glycan release, labeling, separation, and detection. Each step's principles, applications, and advantages are described, highlighting their contributions to glycan research. Additionally, the review emphasizes the importance of selecting appropriate techniques for specific glycan analysis goals. The workflow provides a comprehensive understanding of glycans, unraveling their roles in biological systems and facilitating the development of novel therapeutic interventions.

Keywords- *Glycomics, Analytical techniques, Mass spectrometry, Liquid chromatography, Glycan microarrays*

¹İletişim: burcutekinofficial@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4177-2245>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyoteknoloji Dr. Programı, Bilecik, Türkiye

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: rafiq.gurbanov@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5293-6447>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Bilecik, Türkiye

Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama Ve Araştırma Merkezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

I. GİRİŞ

Glikomik, karbonhidratların veya glikanların biyolojik sistemlerdeki rollerinin incelenmesidir [1]. Glikanlar, hücre-hücre etkileşimleri [2], protein katlanması [3] ve sinyalleşme [4] de dahil olmak üzere birçok biyolojik süreç için önemli olan karmaşık biyomoleküllerdir. Glikanlar, basit şeker üniteleri veya monosakkaritlerden oluşurlar ve doğrusal veya dallı yapılar oluşturmak için birleştirilebilirler. Glikan yapıları son derece karmaşık olabilir. Hücre tipi, gelişim aşaması ve hastalık durumu gibi faktörlere bağlı olarak glikan yapıları değişebilir [1].

Biyolojik sistemlerde glikanların rollerini anlamak, geniş bir hastalık yelpazesinde etkili tedaviler ve teşhis araçları geliştirmek için kritiktir [5]. Glikanlar, tümör büyümesi, metastazı, iltihaplanma ve immün kaçınma gibi hastalık patogenezinin birçok yönünde rol oynarlar. Anormal glikosilasyon desenleri, meme [6], akciğer [7] ve kolon [8] kanseri de dahil olmak üzere çeşitli kanser türlerinde tespit edilmiştir, ve bu durum daha agresif hastalık ve kötü prognoz ile ilişkilidir. Virüs ve bakterilerin yüzeyindeki glikanlar, bulaşıcılık ve konak spesifliğinde rol oynayabilir. Bu nedenle, bu yapıların anlaşılması aşılarda ve tedavilerin geliştirilmesine de yardımcı olabilir [9].

Glikan temelli tedaviler, kanser ve otoimmün hastalıkların tedavisinde umut vaat etmektedir. Örneğin, kanser hücrelerindeki belirli glikanları tanıyan antikolar, bu hücreleri normal hücrelere zarar vermeden seçici olarak hedefleyerek yok edilebilir. Ayrıca, glikan temelli aşılarda [10], influenza, HIV ve COVID-19 de dahil olmak üzere farklı enfeksiyöz hastalıkların önlenmesi için geliştirilmiştir [11].

Glikomik, bir organizmanın biyolojik sistemlerini anlamak için genomik ve proteomik'e benzer bir amaç taşır. Ancak, glikomik çalışmaları, glikosilasyon yoluyla proteinlere ve lipidlere bağlanan glikan yapılarına odaklanması açısından benzersizdir. Doğru bir genomik ve proteomik, sırasıyla DNA ve proteinlerin çalışmasına odaklanırken, glikomik çalışmaları glikan yapılarının incelenmesine odaklanır. Bilindiği üzere glikosilasyon en yaygın ve kompleks post-translasyonel protein modifikasyonlarından [12]. Proteinlere ek olarak birçok yağ molekülünde glikosile olabilir [13]. Dahası, yakın zamanda gösterildiği üzere glikan yapıları RNA molekülünde bağlanabilmektedir [14]. Önemli olarak, protein glikosilasyonunda, farklı glikanların proteinde aynı bağlanma bölgesine bağlanmaları büyük oranda bu proteinlerin yapısal çeşitliliğine etki etmektedir. Aynı zamanda bu durum molekül fonksiyonunda da değişimlere neden olmaktadır.

Protein glikosilasyonunun en çok çalışıldığı alanlardan bir tanesi patojenlere karşı mücadelede etkili olan immunoglobulinlerdir [15]. Yabancı bir antijene bağlanmak, immunoglobulinlerin işlevinin yalnızca bir yönüdür. Immunoglobulin G (IgG) glikozilasyonunda değişiklik, immunoglobulinlerin farklı reseptörlere yönlendirilerek farklı immün sistem dallarını aktive etme konusunda bir kontrol noktası oluşturur. Antikoların sabit bölge alanı (CH2) içinde yer alan fragman kristalizasyonel (Fc) bölgesine bağlı glikanlar, Fc reseptörleri ve diğer proteinlerle etkileşime giren ayrılmaz yapısal bir bileşen olarak rol oynarlar [9]. Polipeptit omurgasına farklı bir glikan bağlanması, antikoru yapısını modüle ederek farklı reseptörlere olan afinitesini değiştirir. En iyi bilinen örnek, IgG'nin Fc- γ -reseptör IIIA'ya bağlanması zayıflatarak antikör bağımlı hücrel sitotoksisteye (Antibody-dependent cell-mediated cytotoxicity /ADCC) karşı bir "güvenlik anahtarı" olarak işlev gören çekirdek-fukozun rolüdür. Antikör-bağımlı fagositoz ve sıklıkla çeşitli glikozilasyon özelliklerinin etkileyici bir şekilde bağımlı olduğu kompleman aktivasyonu gibi diğer etkileyici işlevler de IgG Fc glikozilasyonu tarafından modüle edilir. Bu ve benzer nedenlerle, glikozilasyon, farklı terapötik monoklonal antikoların (mAb'ler) geliştirilmesinde temel bir unsurdur [16].

Proteinin yapısını etkileyen genetik değişikliklerden farklı olarak, glikanlar epigenetik ve çevresel etkilere bağlı karmaşık bir gen ağı tarafından regüle edilir [17]. Bu durum protein fonksiyonunun dinamik olarak düzenlenmesine imkan verir. Glikozilasyondaki değişiklikler çeşitli hastalıklar ve fizyolojik durumlarda gözlemlenmiştir ve genellikle belirgin semptomlardan önce ortaya çıkar. Bu değişiklikler hastalıkların gelişimine ve ilerlemesine katkıda bulunabilir [18]. Örneğin, yaşlanma ile birlikte IgG antikolarının glikozilasyon profilinde anti-enflamatuar bir durumdan pro-enflamatuar bir duruma geçiş görülür ve bu durum kardiyometabolik ve enflamatuar hastalıkların artan riski ile ilişkilidir. Glikozilasyon desenlerinin anlaşılması hastalık mekanizmalarına dair önemli bilgiler sunabilir ve hedefe yönelik tedavilerin geliştirilmesine olanak sağlar.

Bu çalışmanın amacı, protein glikozilasyon analiz tekniklerini açıklamak ve bunların temel iş akışlarını özetlemektir. Bu teknikler, protein glikozilasyonunun karmaşıklığına ve heterojenliğine uygun olarak, farklı glikan yapıları ve bileşenlerinin tanımlanmasına olanak tanır. Ancak, glikan analizi, özel bilgi ve uzmanlık gerektiren karmaşık ve zorlu bir alandır. Dolayısıyla bu derleme, glikan analizi için kullanılan ana teknikleri, kütle spektrometrisi, sıvı kromatografisi ve glikan mikroarray teknolojisi de dahil olmak üzere özetlemeyi, bu tekniklerin avantajlarını, sınırlamalarını ve farklı bağlamlarda kullanımlarını tartışmayı amaçlamaktadır. Sonuç olarak, çalışmamız, glikan analizi tekniklerine kapsamlı bir genel bakış sağlayarak, araştırmacıların bu önemli alana erişimini kolaylaştırmayı hedeflemektedir.

II. PROTEİN GLİKOZİLASYONUNUN YAPISAL ANALİZİ VE KARAKTERİZASYONU

Glikoproteinler, spesifik amino asit kalıntılarına kovalent olarak bağlı karbonhidrat (glikan) kısımlarına sahip proteinlerdir [19]. Glikan zincirleri tipik olarak dallıdır ve glikoz, mannoz, galaktoz ve sialik asit gibi çeşitli monosakkarit birimlerinden oluşur. Glikoproteinlerin yapısı iki ana bileşene ayrılabilir: protein omurgası ve bağlı glikanlar. Bir glikoproteinin protein omurgası, doğrusal bir amino asit dizisinden oluşur. Glikanların eklendiği amino asit kalıntıları tipik olarak asparajin (N-bağlı glikosilasyon) veya serin/treonindir (O-bağlı glikosilasyon). N-bağlı glikosilasyon, glikan, X'in prolin dışında herhangi bir amino asit olabileceği konsensüs dizisi Asn-X-Ser/Thr içindeki bir asparajin kalıntısının yan zincir nitrojen atomuna bağlandığında meydana gelir [20]. Glikoproteinlere bağlı glikanların uzunluğu, dallanma modeli ve bileşimi değişebilir. Karbonhidrat zincirleri, glikan kesme ve terminal şeker kalıntılarının eklenmesi gibi işlemlerle daha da modifiye edilebilir [18]. Bu modifikasyonlar, glikoproteinler arasında önemli yapısal çeşitliliğe yol açar. Üç boyutlu yapı açısından, glikoproteinler, glikosile edilmemiş proteinlere benzer şekilde alfa sarmalları, beta yaprakları ve rastgele sarmallar dahil olmak üzere çeşitli konformasyonlarda bulunabilir. Bağlı glikanlar, protein yüzeyinden uzağa uzanarak protein-protein etkileşimlerini, antijeniteyi ve çözünürlüğü etkileyebilen bir glikan kalkanı oluşturabilmektedirler [21].

Glikan karakterizasyonu, bir glikan molekülünün spesifik yapısını ve özelliklerini belirleme sürecini ifade eder [22]. Bu bilgi, glikanların biyolojik işlevini anlamamın yanı sıra glikan işlev bozukluğuyla ilgili hastalıklar için teşhis araçları ve tedaviler geliştirmek için gereklidir. Glikan karakterizasyon yöntemleri arasında kütle spektrometrisi (Mass spectrometry / MS), nükleer manyetik rezonans (Nuclear magnetic resonance / NMR) spektroskopisi, kapiler elektroforez ve kromatografi yer alır. Bu yaklaşımlara ek olarak, glikan karakterizasyonu için glikan mikrodizileri, enzimatik yöntemler ve glikan etiketlemesi kullanılır. Araştırmacılar, çeşitli yaklaşımları birleştirerek, bir glikan molekülünün benzersiz yapısı ve özelliklerinin yanı sıra biyolojik sistemlerdeki diğer biyomoleküllerle nasıl etkileşime girdiği hakkında kapsamlı bir bilgi edinebilirler. Bu bilgi, glikanlarla ilgili hastalıklar için yeni tanı araçları ve tedaviler geliştirmede kullanılabilir.

A. Glikan Analiz Aşamaları

Glikan analizi ve karakterizasyonu, glikanların yapısını ve biyolojik işlevlerini anlamak için kritik öneme sahip olan bir dizi teknik ve metodolojiyi kapsayan bir disiplindir. Glikanlar, hücre-yüzey reseptörleri, hücre adezyonu, enfeksiyon ve inflamasyon gibi birçok biyolojik süreçte önemli rol oynarlar [23]. Bu nedenle, glikanların analizi ve karakterizasyonu, hastalıkların tanısı, progresyonu ve tedavisi için kritik öneme sahiptir. Bu bölümde, glikan analizinde uygulanan tipik bir iş akışı anlatılacaktır. Bu iş akışı, numune hazırlığı, analitik yöntem seçimi, glikan ayrımı, glikan analizi, veri yorumlama/doğrulama ve karakterizasyon aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Glikan analiz aşamalarının şematik bir gösterimi

B. Glikan Örneklerinin Analiz Hazırlığı

Numune hazırlama, ekstrakte edilen glikanların kalitesini ve güvenilirliğini önemli ölçüde etkileyen, glikan analizinde kritik ve karmaşık bir adımdır. Numune hazırlama tekniklerinin seçimi, biyolojik matrisin

doğasına ve gerçekleştirilen spesifik glikan analizine bağlıdır. Glikoprotein analizi için ilk adım, proteinlerin biyolojik numuneden çıkarılmasını içerir. Bu, çöktürme, diyaliz veya santrifüjleme gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Bu teknikler, karışan maddelerin çıkarılmasına ve ilgilenilen glikoproteinlerin izole edilmesine yardımcı olur.

Proteinler ekstrakte edildikten sonra, glikanları protein omurgasından serbest bırakmak için yaygın olarak enzimatik sindirim kullanılır [24]. PNGase F veya Endo H gibi enzimler, sırasıyla glikan ve protein arasındaki N-glikan veya O-glikan bağlantısını ayırmak için kullanılır [25]. Bu adım, daha fazla analiz için glikanların serbest bırakılmasına izin verir. Bazı durumlarda, salınan glikanları numunede bulunan diğer bileşenlerden izole etmek için ek ayırma teknikleri gereklidir. Örneğin katı faz ekstraksiyonu (Solid phase extraction / SPE), glikanları proteinlerden ve diğer kontaminantlardan ayırarak karışımdan seçici olarak bağlamak ve ayırtmak için kullanılabilir [26]. İyon değiştirme kromatografisi [27] veya boyut dışlama kromatografisi [28] gibi kromatografi teknikleri de glikanları boyutlarına, yüklerine veya diğer fiziksel özelliklerine göre ayırmak ve saflaştırmak için kullanılabilir.

Alternatif olarak, glikanlar doğrudan dokular, kan veya idrar gibi biyolojik numunelerden ekstrakte edilebilir. Asit hidrolizi veya alkali bozunma yöntemleri, glikan yapılarını parçalamak ve bunları numune matrisinden serbest bırakmak için yaygın olarak kullanılır [29]. Bununla birlikte, doğrudan ekstraksiyon yöntemlerinin genellikle daha fazla saflaştırma ve ayırma adımları gerektiren karmaşık glikan karışımları verdiği dikkat edilmelidir. Belirli durumlarda, ekstrakte edilmiş glikanların türevlendirilmesi, sonraki analitik yöntemlerde bunların saptanmasını veya ayrılmasını geliştirmek için gerçekleştirilebilir. Bu, kimyasal etiketler veya floresan etiketler ekleyerek glikanların kimyasal veya fiziksel özelliklerini değiştirmeyi içerir [30]. Türevlendirme, belirli analitik tekniklerle glikanların duyarlılığını, seçiciliğini ve uyumluluğunu geliştirebilir.

Genel olarak, glikan analizinde doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için uygun numune hazırlama tekniklerinin titizlikle seçilmesi çok önemlidir. Seçilen yöntemler, kontaminasyonu veya bozulmayı en aza indirirken glikanları biyolojik matristen etkili bir şekilde çıkarmalı ve serbest bırakmalıdır. Uygun numune hazırlama, glikanların kalitesini ve bütünlüğünü garanti ederek güvenilir aşağı akış analizleri yapılmasını ve yapı/işlevlerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlar.

C. Glikan Ayrımı

Glikan ayırma teknikleri, glikanların karmaşık bir biyolojik matristen izolasyonuna ve saflaştırılmasına izin veren glikan analizinde kritik bir adımdır. Glikanlar, biyolojik numunelerde farklı glikoformların bir karışımı olarak bulunabilir [31]. Doğru bir analiz için bu glikanların uygun bir şekilde ayrılması gereklidir. Glikanların, karmaşık bir matristen ayrımı, kromatografi, elektroforez ve MS gibi çeşitli teknikler ile sağlanabilmektedir.

Kromatografi uygulamaları, glikanları sahip oldukları, boyut, yük ve hidrofobiklik gibi fizikokimyasal özelliklerine ayırabildiğinden, glikan ayrımı için yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Literatürde, glikanların ayrımı için kullanılmış farklı kromatografi çeşitleri bulunmaktadır. Bunlardan iyon değiştirme kromatografisi (Ion-exchange chromatography / IEC) glikanları sahip oldukları yüklerine göre ayırmaktadır [27, 33]. Glikanların yükleri, karboksil, sülfat ve fosfat grupları gibi çeşitli fonksiyonel grupların varlığından etkilenir. IEC tekniğinde, yüklü fonksiyonel gruplar içeren bir kolon kullanılmaktadır [34]. Glikan karışımı bu kolondan geçirildiğinde, karışımın içerisindeki glikanlar sahip oldukları yüklerle bağlı olarak kolonun üzerindeki yüklü fonksiyonel gruplar ile etkileşime girerler. Bu etkileşimin derecesi, glikanların net yüküne, yapılarına ve mobil fazın sahip olduğu pH ve tuz konsantrasyonuna göre değişebilmektedir. Net pozitif yüke sahip glikanlar, negatif yüklü fonksiyonel gruplarla, net negatif yüklü glikanlar ise pozitif yüklü fonksiyonel gruplar ile etkileşime girer [35]. Nötür net yüke sahip glikanlar ise herhangi bir etkileşime girmeden kolondan geçerler. IEC tekniğinde, mobil fazın pH ve tuz konsantrasyonları ayarlanarak, glikanların yüklü fonksiyonel gruplar ile etkileşimi ayarlanabilir ve istenilen glikan gruplarının ayrımı sağlanabilir [36].

Bir diğer kromatografi tekniği glikanları boyutlarına göre ayırabilen boyut dışlama kromatografisidir (Size exclusion chromatography / SEC) [28]. Bu teknikte, belirli boyut aralığına sahip gözenekli jel matris içeren bir kolon kullanılır. Karışık glikan örneği bu kolondan geçirilir. Örnek kolon boyunca ilerledikçe, farklı boyutlardaki glikanlar jel matrisin gözeneklerine giriş yapar ve çıkış yaparken farklı hızlarda ilerler. Daha büyük glikanlar, daha küçük gözeneklere giremez ve bu nedenle kolondan daha önce çıkar, daha küçük glikanlar ise daha küçük gözeneklere girebilir ve kolondan çıkış yapmaları daha uzun süre alır. Her glikanın elüsyon hacmi kaydedilir ve moleküler ağırlıkları karşısında grafiklenir, bu da örnek içindeki glikanların moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesini sağlar. SEC'nin bir sınırlaması, moleküler ağırlığın elüsyon hacminden çıkarılmasıdır, bu nedenle kolonu kalibre etmek için uygun moleküler ağırlık standartlarının kullanılması önemlidir [28]. Ayrıca, glikanların şekli, elüsyon profilini etkileyebilir, bu nedenle SEC sonuçlarını yorumlarken hem glikanların boyutunu hem de şeklini dikkate almak önemlidir.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High performance liquid chromatography / HPLC), farklı bileşenlerin bir karışımdan ayrılması için kullanılan bir tekniktir [37, 38]. HPLC, sıvı fazda bulunan bileşenlerin mobil fazda taşınması ve ayrılması prensibine dayanır [39]. HPLC'nin en yaygın kullanılan türü, aşamalı olarak değişen polariteye sahip bir sabit faz üzerindeki mobil fazın hareketiyle ayırım sağlayan ters fazlı kromatografidir (Reverse-phase chromatography / RPC) [40]. RPC'de, hidrofobik bir malzeme olan C18-bağlanmış silika gibi bir sabit faz kullanılır ve glikanlar gibi hidrofilik biyomolekülleri hidrofobisitelere göre ayırmak için mobil fazda organik bir çözücü kullanılır [41]. Glikanlar, kolon üzerine yüklenir ve artan organik çözücü konsantrasyonundaki mobil faz gradyanı ile elüe edilirler. Çözücü daha hidrofobik hale geldikçe, daha yüksek hidrofobisitesi olan glikanlar sabit faza daha güçlü bir şekilde bağlanacak ve daha uzun süre kolonda kalacaklardır. Glikanlar daha sonra daha güçlü bir çözücü veya daha yüksek oranda organik çözücü kullanılarak kolondan elüe edilebilirler. RPC, benzer yapıları olan ancak farklı hidrofobisiteyi olan glikanların ayırımı için kullanışlı bir tekniktir. Mobil faz koşullarını değiştirerek, ayırımı optimize etmek ve glikanların yüksek çözünürlüklü ayırımını elde etmek mümkündür. Ayırt edilen glikanlar daha sonra kütle spektrometresi gibi çeşitli tekniklerle analiz edilerek yapıları ve fonksiyonel grupları tanımlanabilir [42, 43]. Bunun yanında, hidrofilik etkileşim kromatografisi (Hydrophilic interaction liquid chromatography / HILIC), glikanların ayrılması için kullanılan bir diğer kromatografi tekniğidir [44]. Bu teknik, glikanların hidrofilik özelliklerine dayanır. HILIC'de, bir sıvı kromatografi kolonu kullanılır ve kolonda yer alan bir adsorban, yüksek hidrofilikliği olan polar gruplara sahip bir malzemedir [45]. Glikan karışımı, polar bir mobil faz içinde kolona enjekte edilir. Mobil faz, suya benzer bir polar çözücü içerir ve genellikle organik çözücü ile karıştırılır. Bu sayede hidrofilik etkileşim kolaylaştırılır. Polar glikanlar, yüksek hidrofilikliğe sahip olan adsorban üzerindeki hidrofilik gruplarla güçlü bir şekilde etkileşime girer ve kolon içinde yavaş hareket ederken daha az polar olanlar daha hızlı hareket eder [46]. HILIC kromatografisi, diğer kromatografi yöntemlerinden farklı olarak, sadece şeker moleküllerini değil, aynı zamanda glikoproteinlerin veya glikolipitlerin hidrofilik oligosakkaritlerini de ayırabilir [47]. Bu nedenle, HILIC, diğer kromatografi teknikleri ile birlikte kullanıldığında, karmaşık glikan karışımlarını ayırtmak için etkili bir yöntem olabilir [44, 48].

Son olarak, spesifik glikanların ayırılması için özelleşmiş kromatografik tekniklerde bulunmaktadır. Bunlardan biri olan afinite kromatografisi, spesifik moleküllerin, bir katı destek üzerine immobilize edilmiş ligandlarla etkileşimlerine dayanarak ayrılması ve saflaştırılması için kullanılan bir tekniktir. Glikanların ayrılması için kullanılan afinite kromatografisinde, ligand olarak spesifik şeker bileşenlerine yüksek özgüllükte bağlanabilen lektinler sıkça kullanılmaktadır [49]. Afinite kromatografisinde, immobilize edilmiş lektin içeren bir kolon kullanılır ve glikan karışımı sütun üzerinden geçirilir [50]. Lektinin bağlanma bölgesi ile eşleşen spesifik bir şeker bileşenine sahip olan glikanlar immobilize edilmiş lektine bağlanırken, diğer glikanlar bağlanmadan kolonun içinden geçer [51]. Bağlanan glikanlar daha sonra deney koşulları değiştirilerek (örneğin, pH veya tuz konsantrasyonunu) veya rekabetçi bir ligand kullanarak kolondan elüe edilebilir. Afinite kromatografisi, özellikle ilgilenilen glikanların belirli bir lektin tarafından tanınabilen benzersiz bir şeker yapısına sahip olduğu durumlarda, spesifik glikanların saflaştırılması için güçlü bir teknik olabilir [52]. Her kromatografi yönteminin kendi avantajları ve dezavantajları vardır ve yöntemin seçimi, spesifik glikanın özelliklerine bağlıdır.

Elektroforez, biyomoleküllerin ayrılması için kullanılan diğer bir tekniktir. Bu teknik, moleküllerin yük ve büyüklük farklılıklarına göre ayrılmasını sağlar [53]. Glikanların ayrılması için kullanılan elektroforez teknikleri arasında poliakrilamid jel elektroforezi (Polyacrylamide gel electrophoresis / PAGE) [54], ve kapiller elektroforez (Capillary electrophoresis / CE) [55] yer alır. PAGE, glikanları yük ve büyüklük farklılıklarına göre ayırmak için kullanılmaktadır. Glikan numuneleri poliakrilamid jel üzerine yerleştirilir ve ardından elektrik alanı uygulanır. Daha küçük ve negatif yüklü glikanlar, jeli daha hızlı geçer. Dolayısıyla farklı glikan yapıları, jeldeki göç paternleri ile belirlenebilir. CE ise glikanları dar bir kapillar tüp içinde elektrolitik tampon kullanarak ayırır. Glikan örnekleri yüksek çözünürlüklü ayırım elde etmek için sisteme enjekte edilir. Elektrik alanı altında, glikanlar tüp içinde yükleri ve büyüklükleri nedeniyle farklı hızlarda hareket ederler. Bu yöntem, özellikle glikoproteinlerde bulunan glikanların analizinde yaygın olarak kullanılır ve yüksek çözünürlüklü ayırım sağlama kapasitesi ile öne çıkar [56]. Elektroforez teknikleri, glikanların ayrılması için güçlü araçlardır ve farklı glikan yapılarını ayırt etmek için kullanılır. Her teknik, belirli uygulamaya ve istenen çözünürlüğe bağlı olarak seçilebilir, ayrıca elektroforez farklı teknikler ile birlikte de kullanılabilir [57].

Özet olarak, glikan ayırımı, glikanların karmaşık biyolojik matrislerden izolasyonuna ve saflaştırılmasına izin veren glikan analizinde çok önemli bir adımdır. Ayırma yönteminin seçimi, spesifik glikan özelliklerine ve daha fazla analiz için kullanılan analitik saptama yöntemlerine bağlıdır. Doğru ve kapsamlı glikan analizi, glikanların biyolojik işlevinin daha iyi anlaşılmasını, tanısal ve terapötik uygulamaların geliştirilmesini sağlayan uygun glikan ayırımına dayanır.

Tablo 1. Glikan analizinde kullanılan kromatografi yöntemleri ve teknik özellikleri.

Kromatografi Yöntemi	Tipik Kolon Dolgu Maddeleri	Temel Ayırma Prensipleri	Kullanım Alanları	Avantajlar
Ters Fazlı Sıvı Kromatografisi (RP-HPLC) [37-43]	C18 (oktadekil silika); C8 (oktil silika); C4 (butil silika) gibi alkil zincirli, hidrofobik dolgular	Glikanların hidrofobik bölgelerine göre ayrılması	- Hidrofobik glikan bölgelerin analizi için etkilidir. - Protein-glikan etkileşimlerinin araştırılmasında kullanılır.	- Geniş uygulama yelpazesi. - Kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar.
Hidrofilik Etkileşim Kromatografisi (HILIC) [45-48]	Amin/Amid veya diol grupları içeren silika tabanlı dolgu maddeleri (ZIC®-HILIC kolonu, BEH-Amid HILIC kolonu, HALO® kolonu)	Glikanların hidrofilik bölgelerine göre ayrılması.	- Hidrofilik glikan bölgeleri analizi için idealdir. - Glikan türlerinin belirlenmesi ve profillemeye için yaygın olarak kullanılır.	- Genellikle hızlı analiz süreleri. - Düşük çözücü tüketimi.
İyon Değişirme Kromatografisi (IEC) [27-36]	İyon değiştirici gruplar içeren dolgu maddeleri	Glikanların yüklü bölgelerine göre ayrılması.	- Glikanların yüklü bölgeleri ve iyonik bileşenlerin analizi için uygundur. - Glikan türlerinin karakterizasyonu ve kuantifikasyonu için kullanılır.	- İyonik özelliklerin hassas ayarlanabilir olması. - Geniş pH aralığında kullanılabilirlik.
Boyut Dışlama Kromatografisi (SEC) [28]	Poröz jel türleri (sefalozon, agaroz)	Glikanların boyutlarına göre ayrılması.	- Büyüklük bazlı glikan analizi ve karşılaştırmalı profillemelerde kullanılır. - Glikan varyantlarının belirlenmesi ve moleküler ağırlık tahmini için kullanışlıdır.	- Basit örnek hazırlığı. - Non-denatürant koşullarda çalışma.
Afinite Kromatografisi [49-52]	Spesifik bağlama ligandları ile kaplı dolgu maddeleri (lektinler, antikolar)	Glikanların özgül bağlama etkileşimlerine göre ayrılması.	- Glikan-protein etkileşim analizi ve tanımlanması için kullanılır. - Yapısal ve fonksiyonel glikan analizleri için özgül bir yöntemdir.	- Yüksek özgüllük ve seçicilik.

D. Glikan Analizi: Analitik Teknikler

Glikan analizi, glikanların birçok biyolojik süreçteki kritik rolü nedeniyle önemli, ilgi uyandıran, hızlı ilerleyen bir alandır. Glikan analizi için analitik yöntemler, bu karmaşık karbonhidrat moleküllerinin saptanmasını, ölçülmesini ve karakterizasyonunu sağlayan çeşitli teknikleri içerecek şekilde gelişmiştir. MS, NMR ve glikan dizileri, glikan analizinde sıklıkla kullanılan üç ana analitik yöntemdir.

MS, karmaşık glikanların analizi için güçlü bir analitik tekniktir [58]. MS, glikanların kütlesi, bileşimi ve yapısı hakkında bilgi sağlayarak karmaşık biyolojik numunelerde bunların tanımlanmasını ve miktarının belirlenmesini sağlayabilir [59]. Glikan analizinde MS, karmaşık karışımlardaki glikanların saptanmasını ve miktarının belirlenmesini sağlamak için kütle etiketleme veya flüoresan etiketleme gibi glikan işaretleme teknikleriyle birlikte yaygın olarak kullanılır [60, 61]. MS ayrıca bozulmamış glikanların veya glikopeptidlerin analizi için kullanılabilir. Teknik, glikan kalıntısı ve glikosilasyon bölgesi hakkında ayrıntılı yapısal bilgi sağlar [62]. Glikanların MS analizi tipik olarak numune hazırlama, ayırma, iyonizasyon ve kütle analizi dahil olmak üzere birkaç adımı içerir. Numune hazırlama, glikanların glikoproteinlerden enzimatik salınmasını veya kromatografi teknikleri kullanılarak glikanların zenginleştirilmesini içerebilir. Ayırma, sıvı kromatografisi (Liquid chromatography / LC) [63] veya CE kullanılarak elde edilebilir; LC, glikan analizinde en yaygın kullanılan tekniktir. Ayırma işleminden sonra glikanlar, tipik olarak matris destekli lazer desorpsiyon/iyonlaştırma (Matrix-assisted laser deposition/ionization / MALDI) [64] veya elektrosprey iyonlaştırma (Electrospray ionization / ESI) [65] kullanılarak iyonlaştırılır. MALDI bozulmamış glikanların analizini sağlarken, ESI daha yaygın olarak glikopeptidlerin veya glikoproteinlerin analizi için kullanılır. İyonize glikanlar daha sonra uçuş süresi (Time-of-flight / TOF) [66] veya iyon tuzağı kütle analizörleri kullanılarak gerçekleştirilebilen kütle analizine tabi tutulur. Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonansı (Fourier-transform ion cyclotron resonance / FT-ICR) veya Orbitrap gibi yüksek çözünürlüklü kütle analizörleri daha fazla hassasiyet ve çözünürlük sağlayabilir [67]. MS'in glikan tespit limitleri, kullanılan özel teknik, enstrümanın duyarlılığı, örnek hazırlığı ve analiz edilen glikan türüne göre değişkenlik gösterir. MS teknikleri, genel olarak glikan analizi için düşük tespit limitleri sunma eğilimindedir. MALDI-TOF-MS, ESI-MS ve LC-MS gibi çeşitli MS yöntemleri, genellikle femto- ila pikomol (10^{-15} ila 10^{-12} mol) aralığındaki glikan tespit limitlerine sahiptir. Ancak bu hassas sınırlar, iyonizasyon verimliliği, enstrüman çözünürlüğü ve örnek matrisinin karmaşıklığı gibi faktörlere bağlı olarak farklılık gösterebilir [68]. Elde edilen MS verileri, glikanların tanımlanmasını, ölçülmesini ve karakterizasyonunu sağlayan GlycoWorkbench [69] veya SimGlycan [70] gibi özel yazılım araçları kullanılarak analiz edilebilir. Glikanların karmaşık doğası yanlış pozitif veya yanlış negatif verilerin oluşmasına yol açabileceğinden, MS tabanlı glikan analizinde veri doğrulama ve kalite

kontrolü kritik öneme sahiptir[71]. Bu nedenle, verilerin doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamak için sıkı bir şekilde doğrulama ve kalite kontrol prosedürleri kullanılmalıdır [72].

Glikan analizi için kullanılan tekniklerden bir diğeri NMR spektroskopisidir [73, 74]. NMR spektroskopisi, çözelti içindeki moleküllerin yapısal ve dinamik özellikleri hakkında bilgi sağlayabilen güçlü bir analitik tekniktir. NMR spektroskopisinin glikan tespit limitleri, kullanılan özel NMR tekniği, enstrüman duyarlılığı, örnek hazırlığı ve analiz edilen glikan türüne bağlı olarak değişebilir. Genel olarak, NMR, glikan analizi için nispeten orta düzeyde veya düşük tespit limitleri sunar. NMR teknikleri ile glikan türlerini tespit etmede genellikle en az nanomol (10^{-9} mol) seviyesinde glikan örneği gereklidir. Ancak bazı araştırmalarda gerekli optimizasyon işlemleri sonrasında 15 pikomol seviyelerinde bir glikan miktarının NMR analizi için yeterli olabileceği gösterilmiştir [75]. Tespit limitleri, sinyal-gürültü oranı, örnek saflığı ve örnekteki diğer bileşiklerin varlığı gibi faktörlerden etkilenir. NMR, bazı MS teknikleri kadar hassas olmasa da, glikan moleküllerinin bağlantıları ve konformasyonları konusunda değerli yapısal bilgiler sunar [76]. Glikan analizi bağlamında, NMR spektroskopisi glikanların bileşimini, bağlantısını ve konformasyonunu belirleme konusunda bilgi sağlayabilir. Bir glikanın NMR spektrumu, moleküldeki farklı atomlara karşılık gelen bir dizi rezonans içerir. Bu rezonansların kimyasal kaymaları, hangi atom türlerinin ve kimyasal çevrelerinin mevcut olduğunu belirlemek için kullanılabilir. Örneğin, bir glikan kalıntısının anomerik karbonu genellikle karakteristik bir kimyasal kayma noktasında rezonansa girer ve bu, şeker kalıntısının kimliğini belirlemek için kullanılabilir [77]. Kimyasal kaymaların yanı sıra, glikanda çekirdekler arasındaki bağlar, şeker kalıntıları arasındaki bağlantıyı belirlemede bilgi sağlayabilir. Örnek olarak, anomerik karbon ve glikozidik bağın yanındaki proton arasındaki etkileşim, bağlantının α veya β konfigürasyonunu belirlemek için kullanılabilir [78]. NMR spektroskopisi ayrıca, glikanların çözeltideki konformasyonu hakkında bilgi sağlayabilir [79]. Glikanın konformasyonu, diğer biyomoleküllerle etkileşimlerini etkileyebilir ve biyolojik işlevinde rol oynayabilir. NMR spektroskopisi, bağ açılarını yansıtan bağlanma sabitlerinin ölçümü yoluyla glikanların konformasyonunu belirleyebilir [80, 81]. Bu bilgi, glikanların bağışıklık yanıtları, hücre yüzey tanımlaması ve diğer biyolojik işlevleri üzerindeki etkilerini anlamamıza yardımcı olabilir. Ancak, NMR spektroskopisi glikan analizi için tek başına yeterli değildir [75]. Glikanların yapısının tam olarak belirlenmesi için genellikle diğer tamamlayıcı tekniklerle birlikte kullanılmalıdır.

Glikan mikrodizileri, çoklu glikan-protein etkileşimlerinin yüksek verimli taranmasına izin veren glikan analizi için güçlü bir araçtır [82]. Glikan mikrodizileri, esas olarak, yüksek yoğunluklu bir dizi biçiminde hareketsizleştirilmiş glikanların bir koleksiyonudur ve araştırmacıların, birden fazla glikanın bağlanma özelliklerini biyolojik olarak ilgili, fakat, farklı numunelerle aynı anda test etmelerine olanak tanır. Bir glikan mikrodizisi oluşturma işlemi, çok sayıda farklı glikanın bir cam slayt veya bir mikrotitre plakası gibi katı bir destek üzerine sabitlenmesini içerir. Glikanlar, glikan-protein etkileşimlerinin verimli ve sistematik olarak taranmasına izin verecek şekilde uzamsal olarak adreslenebilir bir şekilde düzenlenir [83]. Glikanlar mikrodizi üzerinde hareketsiz hale getirildikten sonra, glikanlarla etkileşimleri için farklı biyolojik numuneler test edilebilir. Örneğin, floresan etiketli proteinler veya antikolar, hareketsizleştirilmiş glikanların bağlanma özelliklerini ve etkileşim güçlerini araştırmak için kullanılabilir [84]. Hareketsizleştirilmiş glikanlar ve numuneler arasındaki etkileşimler, floresan tespiti [85] veya yüzey plazmon rezonansı gibi çeşitli teknikler kullanılarak tespit edilebilir ve ölçülebilir [86, 87]. Glikan mikrodizileri, glikan analizi için çeşitli avantajlar sunar [88]. İlk olarak, çoklu glikan-protein etkileşimlerinin aynı anda yüksek verimli taranmasına izin verirler. Bu yüksek verimli yaklaşım, glikan bağlanması için çeşitli özelliklere sahip lektinleri veya antikoları incelemek için özellikle değerlidir. İkincisi, glikan mikrodizileri, karmaşık ve dinamik glikan-protein etkileşimlerinin sistematik ve tekrarlanabilir şekilde incelenmesini sağlar. Araştırmacılar, sabitlenmiş glikanları sistematik olarak değiştirerek, glikan tanıma için önemli olan belirli yapısal özellikleri veya motifleri belirleyebilir ve glikan-protein etkileşimlerinin moleküler temeli hakkında fikir edinebilir. Ek olarak, glikan mikrodizileri, glikan etkileşimlerini incelemede düşük tespit limitleri sağlayan önemli bir araç olarak öne çıkar. Bu teknoloji, genellikle glikanların hedef moleküllerle etkileşimlerini nanomolar (10^{-9} mol) ila pikomolar (10^{-12} mol) konsantrasyon aralığında tespit edebilir. Tespit limitleri, kullanılan yönteminin hassasiyeti, immobilize edilen glikanların kalitesi ve glikan ile hedef molekül arasındaki etkileşimler gibi bir dizi faktöre bağlı olarak şekillenir [89].

Sonuç olarak, glikan analizi, çeşitli analitik tekniklere dayanan karmaşık bir alandır. MS, NMR spektroskopisi ve glikan dizileri, glikan analizinde kullanılan ve her biri glikanların yapısı, işlevi ve etkileşimleri hakkında benzersiz bilgiler sağlayan ana yöntemlerdendir. Yeni analitik yöntemlerin sürekli gelişimi, bu karmaşık karbonhidrat moleküllerinin tespiti ve bunların biyoloji ve hastalığındaki rolleri hakkındaki anlayışımızı ilerletmek için önemlidir.

E. Glikan Etiketleme

Glikan işaretleme teknikleri, kompleks karbonhidrat moleküllerinin tanımlanması, miktarlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu için kullanılan araçlardır [30]. Bu teknikler, glikanların biyolojik fonksiyonları ve hastalıkta oynadıkları roller hakkında bilgiler sağlayarak, glikan analizinde önemli bir yer tutarlar. Florasan

işaretleme, kütle etiketi işaretleme, hidrazit işaretleme, klik kimyasal işaretleme ve enzimatik işaretleme gibi birkaç yaygın kullanılan glikan işaretleme tekniği vardır.

Floresan etiketleme, glikanların gerçek zamanlı tespitini sağlama kabiliyeti nedeniyle glikan analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır [90]. Teknik, floresan boyaların glikanlara bağlanmasını içerir ve böylece glikanların görselleştirilmesine ve miktarının belirlenmesine olanak tanır. İşaretleme işlemi tipik olarak glikanların sodyum borohidrit gibi bir indirgeyici madde ile indirgenmesini ve ardından indirgeyici ucun bir floresan boya ile etiketlenmesini içerir. Floresan boyalardan, 2-aminobenzamid (2-AB) ve 2-aminobenzoik asit (2-AA) glikan etiketleme için yaygın olarak kullanılan floresan boyalardandır [91]. Floresan etiketli glikanlar, CE, HPLC ve MS dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılarak analiz edilebilir [92]. Bu teknik, kısa sürede birden çok numunenin analizini mümkün kıldığından, özellikle yüksek verimli uygulamalar için kullanışlıdır. Floresan etiketleme aynı zamanda mikropilaka okuyucular, floresan mikroskoplar ve akış sitometreleri gibi çeşitli tespit sistemleriyle de uyumludur [93]. Avantajlarına rağmen, floresan etiketlemenin, floresan boyanın söndürülmesi (Quenching effects) veya floresan yoğunluğunun kalıcı olarak azalması (Photobleaching) da dahil olmak üzere bazı sınırlamaları vardır, bu da duyarlılığın azalmasına ve arka plan gürültüsünün artmasına neden olabilir [94, 95]. Etiketleme koşullarının dikkatli optimizasyonu ve flüoresan boya seçimi, sınırlamaları en aza indirmeye ve tekniğin hassasiyetini ve özgüllüğünü en üst düzeye çıkarmaya yardımcı olabilir [96].

Kütle etiketleme, kararlı izotopların veya kütleye özgü etiketlerin, MS kullanılarak tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için glikanlara eklenmesini içeren bir glikan etiketleme tekniğidir [97, 98]. Bu teknikte glikanlara, kararlı izotopların veya kütle etiketlerinin dahil edilmesi için enzimatik veya kimyasal modifiye işlemleri uygulanır. Etiketli glikanlar daha sonra, kütle/yük oranlarına göre etiketli glikanları tespit edebilen/ölçebilen MS ile analiz edilebilir. Kütle etiketi ekleme yöntemleri arasında, izotop kodlu afinite etiketleri (Isotope-coded affinity tag / ICAT), hücre kültüründe amino asitlerle kararlı izotop etiketleme (Stable isotope labeling using amino acids in cell culture / SILAC) ve tandem kütle etiketleri (Tandem mass tag / TMT) gibi farklı seçenekler bulunmaktadır [99, 100]. Kütle etiketleme, oldukça hassas ve spesifik bir glikan etiketleme yöntemidir ve bu, onu düşük miktarlardaki glikanların kantitatif olarak tanımlanması için ideal kılar. Bununla birlikte, teknik zaman alıcı olabilir ve özel ekipman gerektirir. Yeni kütle etiketleme yöntemlerinin geliştirilmesi, glikan analizi için mevcut araç yelpazesini genişletmeye olanak sağlayarak, karmaşık karbonhidrat moleküllerinin incelenmesini kolaylaştırabilir.

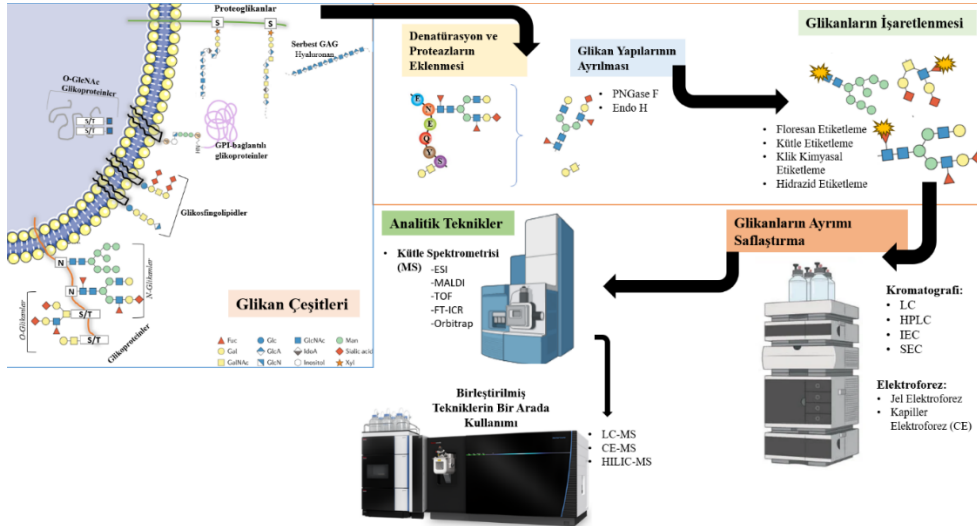
Hidrazid etiketleme, glikan indirgeme uçlarının hidrazid grupları ile türetilmesini içeren seçici bir glikan etiketleme tekniğidir [101]. Bu teknik, glikan içeren peptitlerin seçici analizine izin verdiği için glikoproteomik uygulamalarında özellikle yararlıdır [102]. Hidrazid etiketleme işlemi birkaç adım içerir. İlk olarak glikanlar, indirgeyici uçlarda aldehit grupları oluşturmak için sodyum periyodat gibi hafif bir oksitleyici ile oksitlenir. Oksitlenmiş glikanlar daha sonra hafif koşullar altında hidrazid bileşikleri, tipik olarak hidrazid işlevselleştirilmiş boncuklar veya katı destekler ile reaksiyona sokulur. Hidrazid grupları, aldehit grupları ile reaksiyona girerek kararlı hidrazin bağları oluşturur [103]. Hidrazid etiketleme, karmaşık biyolojik numunelerden glikan içeren peptitlerin seçici olarak yakalanmasını sağlar. İşaretleme reaksiyonundan sonra, glikan etiketli peptitler hidrazid işlevli katı desteğe bağlı kalırken, bağlanmamış peptidler ve kontaminantlar yıkanarak çıkarılabilir. Bağlı peptitler daha sonra LC ve MS gibi teknikler kullanılarak ayrıştırılabilir ve analiz edilebilir [104]. Hidrazid etiketlemenin bir avantajı, göreceli basitliği ve çok yönlü olmasıdır [105]. Özel ekipman gerektirmez ve piyasada bulunan hidrazid işlevli malzemelerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca teknik, glikan içeren peptidlerin seçici analizine izin vererek glikoprotein bileşimi ve glikosilasyon modelleri hakkında değerli bilgiler sağlar. Bununla birlikte, hidrazid etiketlemesinin de bazı sınırlamaları vardır. Hidrazid reaktifleri ve diğer karbonil içeren moleküller arasında spesifik olmayan çapraz reaksiyonlar meydana gelebilir ve bu da hedef dışı etiketlemeye yol açar [30]. Bu istenmeyen etiketlemeyi en aza indirmek için işaretleme koşullarının dikkatli bir şekilde iyileştirilmesi ve uygun kontrollerin kullanılması gereklidir. Ayrıca, etiketleme reaksiyonunun verimliliği glikan yapısına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir ve bu da farklı glikanlar için özel optimizasyon gerektirir.

Klik kimyasal etiketleme, oldukça spesifik ve etkili bir glikan etiketleme yöntemidir [106]. Teknik, glikanları bir florofor veya başka bir saptanabilir grupta seçici olarak etiketleyen biyoortogonal reaksiyonların kullanımını içerir. Klik kimya reaksiyonu, kararlı bir triazol bağı oluşturmak üzere bir bakır katalizörün mevcudiyetinde birbirleriyle reaksiyona giren azitle ve alkinle modifiye edilmiş iki farklı molekülün kullanımını içerir [107]. Azit ve alkin grupları, kimyasal veya enzimatik modifikasyon yoluyla glikanlara dahil edilir ve karmaşık karışımlar içindeki spesifik glikanların etiketlenmesini sağlar [108]. Teknik aynı zamanda hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir, bu da onu yüksek verimli uygulamalar için kullanışlı hale getirir. Klik kimyasal etiketleme, biyolojik numunelerdeki glikanların görselleştirilmesi [109], MS ile glikanların tanımlanması ve miktarının belirlenmesi, ayrıca terapötik amaçlar için glikanların modifikasyonu dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için kullanılabilir [110]. Bu tekniğin bir avantajı, kantitatif etiketleme için yüksek verimliliğidir. Ayrıca, reaksiyon seçicidir ve işaretleme glikanların biyolojik aktivitesini koruyarak hafif koşullar altında gerçekleştirilebilir. Hem in vitro hem de in vivo uygulamalar için uygun olan bu teknik glikanların kendi doğal

ortamlarında incelenmesine olanak tanır [111]. Bununla birlikte, teknik, azit ve alkin ile değiştirilmiş glikanların kullanımı ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu dahil olmak üzere özel reaktifler ve uzmanlık gerektirir. Reaksiyon, bakır katalizörü engelleyebilen ditiyotritol (DTT) gibi indirgeyici maddelerin ortamdaki varlığından etkilenir [112]. Bu nedenle, klik kimyasal etiketlemenin başarısını sağlamak için deneysel koşullara dikkat edilmelidir.

Son olarak, enzimatik etiketleme, glikanlardaki şeker kalıntılarını transfer etmek veya değiştirmek için glikosiltransferazların veya glikosidazların kullanımını içeren bir glikan etiketleme tekniğidir [113, 114]. Bu teknik oldukça spesifik ve analitik veya terapötik amaçlar için spesifik glikanları etiketlemek/glikanları modifiye etmek için kullanılabilir [115]. Enzimatik etiketleme, enzimatik transfer ve enzimatik modifikasyon olmak üzere iki ana yaklaşımla elde edilebilir [116]. Enzimatik transferde, değiştirilmiş şeker kalıntısını bir glikan yapısına aktarmak için glikosiltransferaz enzimi kullanılır. Değiştirilmiş şeker kalıntısı, floresan boya veya biyotin kısım gibi saptanabilir bir gruba etiketlenebilir. Glikosiltransferaz enzimi spesifik şeker motiflerini tanır ve modifiye edilmiş şeker kalıntısının hedef glikan üzerine transferini katalize ederek etiketli glikan molekülünü oluşturur [117]. Enzimatik modifikasyon, belirli şeker bağlantılarını spesifik olarak tanıyan ve parçalayan çeşitli glikosidaz enzimleri aracılığıyla gerçekleştirilebilir. Enzimatik modifikasyonda, glikosidaz enzimleri, glikan yapısındaki belirli şeker kalıntılarını seçici olarak bölmek için kullanılır [31] ve bu da, parçalanma yerlerine değiştirilmiş şeker kalıntılarının eklenmesine izin verir. Modifiye edilmiş şeker kalıntıları, tespit edilebilir bir gruba etiketlenebilir veya glikanın fizikokimyasal özelliklerini değiştirmek için modifiye edilebilir. Enzimatik etiketlemenin çeşitli avantajları vardır. Karmaşık karışımlar içindeki belirli glikanların seçici olarak etiketlenmesini veya değiştirilmesini sağladığından bu teknik oldukça spesifik [118]. Enzimatik etiketleme aynı zamanda MS, LC ve floresan bazlı algılama teknikleri gibi çeşitli aşağı yönlü analitik yöntemlerle de uyumludur [119, 120]. Bunların yanında, enzimatik etiketlemenin bazı sınırlamaları da vardır. İşlem, istenen etiketleme veya modifikasyon reaksiyonları için spesifik glikosiltransferaz veya glikosidaz enzimlerinin mevcudiyetini gerektirir. Enzimatik reaksiyonların verimliliği, farklı glikanlar ve enzimler için optimizasyon gerektiren substrat özgüllüğü ve reaksiyon koşulları gibi faktörlere bağlı olarak da değişebilir. Dahası, enzimatik etiketleme işlemi, diğer etiketleme tekniklerine kıyasla çok sayıda adım içerebilir ve daha uzun reaksiyon süreleri gerektirebilir.

Glikan etiketleme tekniğinin seçimi, araştırmanın hedefleri, glikan örneklerinin doğası ve kullanılan analitik yöntemler gibi faktörlere bağlıdır. Glikanların doğru ve güvenilir analizini sağlamak için her tekniğin avantajlarını ve sınırlamalarını dikkate almak önemlidir.



Şekil 2. Genel bir glikan analizinde izlenecek aşamaların şematik bir gösterimi. GAG: Glikozaminoglikan; GPI: Glikosilfosfatidilinositol.

F. Glikan Analiz Verilerinin İşlenmesi ve Doğrulaması

Glikan analizinde veri işleme ve doğrulama, analitik tekniklerden elde edilen büyük miktardaki ham glikan verilerinin doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamada oldukça önemlidir [121-125]. Bu süreçler, ham verileri önceden işlemek, analitik yöntemleri doğrulamak ve verilerin kalitesini değerlendirmek için çeşitli adımları içerir. Glikan analizinde veri işleme aşaması, veri temizleme, normalleştirme, hizalama ve özellik çıkarma da dahil olmak üzere birkaç adımı kapsar. Veri temizleme, veri kalitesini iyileştirmek için ham verilerden gürültü, yapaylık veya aykırı değerlerin çıkarılmasını içerir [126]. Numune hazırlama veya cihaz tepkisindeki farklılıklar gibi teknik varyasyonları hesaba katmak için normalizasyon gerçekleştirilir ve verilerin farklı numuneler veya deneyler arasında karşılaştırılabilmesi sağlanır [127]. Hizalama, ortak glikan yapılarının doğru bir şekilde karşılaştırılmasına ve tanımlanmasına izin vererek, farklı veri kümelerindeki bantları veya özellikleri hizalamada

çok önemlidir [128]. Özellik çıkarımı ise, MS veya kromatografi gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak elde edilebilen, spesifik glikan bantlarının veya ilgilenilen özelliklerin tanımlanmasını içerir [129, 130].

Glikan analizi verilerinin doğrulanması aşaması, kullanılan analitik yöntemlerin doğruluğunun, kesinliğinin, özgüllüğünün ve duyarlılığının değerlendirilmesine dayanır [131]. Analizden elde edilen verilerin güvenilir olması ve dolayısıyla gerçek glikan bileşiminin temsilini sağlar. Doğrulama, uygun kontrollerin, standartların ve kalite kontrol önlemlerinin kullanımı ile sağlanmaktadır. Validasyon ayrıca doğrusalılık, doğruluk, kesinlik ve sağlamlık gibi faktörleri göz önünde bulundurur [132]. Örneğin, glikan analizi sonuçları, referans standartlarla veya bilinen numunelerle karşılaştırarak doğrulanabilir [133, 134]. Kesinlik, kullanılan analitik yöntemin tekrarlanabilirliği ve yeniden üretilebilirliği ölçülerek değerlendirilebilir. Spesifiklik, yöntemin yalnızca hedef glikanları tespit ettiği ve karışan maddeleri ayıklama durumu kesinleştirilerek doğrulanabilir. Duyarlılık ise, analitik yöntemin tespit limiti ve kantitasyonu belirlenerek değerlendirilebilir. Analitik yöntemin zaman içindeki performansını izlemek, tutarlı ve doğru sonuçlar sağlamak için kalite kontrol numuneleri ve tekrarlı analizler ile mümkün olabilmektedir [135].

İşleme, doğrulama ve düzeltmeye ek olarak glikan analizi, verilerden anlamlı içgörüler elde etmek için uygun istatistiksel yöntemlerin uygulanmasını da gerektirir. Bu yöntemler, çok değişkenli analiz [136], kümeleme (Cluster analysis / CA) [137], temel bileşen analizi (Principal component analysis / PCA) [138] ve makine öğrenimi algoritmalarını [139, 140] içerebilir. Genel olarak, glikan analizi, sonuçların doğruluğunu, güvenilirliğini ve tekrarlanabilirliğini sağlamak için veri işleme, doğrulama ve düzeltmeye yönelik sistematik ve titiz bir yaklaşım gerektirir. Uygun yöntemlerin kullanılması, temel araştırma, teşhis ve terapötik geliştirmede glikan analizi verilerinin yorumlanmasını ve uygulanmasını daha da geliştirebilir.

III. UYGULAMA ALANLARI VE SONUÇ

Son yıllarda, glikan analiz teknikleri, temel biyoloji, klinik teşhis ve biyofarmasötik geliştirme dahil olmak üzere çeşitli araştırma alanlarında vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir. Hücrelerin ve proteinlerin yüzeylerini kaplayan karmaşık karbonhidratlar olan glikanların incelenmesi, ve bunların biyolojik süreçteki sayısız önemli rolleri, bu alana olan ilgiyi artırmaktadır. Yukarıda ayrıntıları açıklanan, MS ve kromatografi gibi gelişmiş tekniklerin kullanılması sayesinde, araştırmacılar glikanların karmaşık yapısını ve bileşimini benzeri görülmemiş bir hassasiyet ve ayrıntıyla inceleyebilme fırsatı bulmaktadırlar.

Temel araştırmalarda glikan analiz teknikleri, glikanların biyolojik sistemlerdeki işlevlerini ve rollerini araştırmak için yeni yollar açmıştır. Araştırmacılar, glikan bileşimindeki değişiklikleri tanımlayarak ve ölçerek, hastalıkların altında yatan moleküler mekanizmaları çözebilmekte ve glikanların biyolojik önemi hakkında daha derin bir anlayış kazanabilmektedirler [141]. Dahası, glikanlar ve lektinler arasındaki etkileşimlerin araştırılmasını sağlayan lektin bazlı analizler, hücre sinyali ve bağışıklık tepkileri gibi hücresel süreçlerin incelenmesinde de temel araçlar haline gelmiştir [142, 143].

Glikan analiz tekniklerinin klinik uygulamaları da geniştir [144]. Bu analiz tekniklerinin kullanımı, hastalık tespiti ve prognoz için gelecek vaad etmektedir. Kanser ve otoimmün bozukluklar dahil olmak üzere çok sayıda hastalıkta glikan yapısı ve bileşiminde belirli değişiklikler gözlemlenmiştir ve bu değişiklikler potansiyel biyobelirteçler olarak kullanılabilir [145, 146]. Araştırmacılar, biyosıvıllardaki veya dokulardaki glikan modellerini analiz ederek erken teşhis [147, 148], hastalık izleme ve kişiselleştirilmiş tıp [149] gibi alanlarda glikan bazlı biyobelirteçlerin belirlenmesine katkı sağlamaktadırlar [150].

Öte yandan, biyofarmasötik geliştirme alanında, terapötik proteinlerin kalitesini, etkinliğini ve güvenliğini sağlamak için glikan analiz teknikleri kullanılmaktadır [151]. Çok önemli bir post-translasyonel modifikasyon olan glikosilasyon, terapötik proteinlerin fonksiyonelliği ve farmakokinetiğinde çok önemli bir rol oynar [152]. Çeşitli glikan analiz teknikleri, bu proteinlerin glikosilasyon profilini izlemek ve optimize etmek için üretim süreci boyunca kullanılmaktadır. Ayrıca, glikan analiz teknikleri, terapötik protein etkinliğini arttırmak ve immünojenisiteyi azaltmak için glikosilasyon modellerini değiştirmeyi hedefleyen glikomühendislik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [153-155].

Sonuç olarak, glikan analiz teknikleri, glikobiyoloji biliminin ilerlemesinde çok önemli bir rol oynamakta, temel araştırma, klinik teşhis ve biyofarmasötik geliştirme dahil olmak üzere birçok alanda karbonhidratların biyolojik fonksiyonlarına ilişkin içgörüler sağlamaktadır. Teknolojideki gelişmelerle birlikte, glikanların yüksek verimli ve yüksek çözünürlüklü analizini mümkün kılan çok sayıda teknik geliştirilmiştir (Tablo 2). Her tekniğin avantajları ve sınırlamaları olmakla birlikte, glikan analizinde tekniğin seçimi araştırma sorusuna, örneğin karmaşıklığına ve mevcut kaynaklara bağlıdır. Tekniklerin sürekli geliştirilmesi ve iyileştirilmesiyle, glikan analizleri ile daha fazla bilgi elde etmek mümkün olacak; bu da sağlık ve tıp alanında yenilikçi gelişmeler için büyük fırsatlar sunacaktır.

Tablo 2. Glikan analizinde kullanılan birleştirilmiş teknikler.

Birleştirilmiş Analitik Teknikler	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım Alanları
MALDI-TOF MS [22, 156, 157]	<ul style="list-style-type: none"> -Glikan kütlelerinin ve kompozisyonlarının hassas belirlenmesini sağlar. -Yüksek verimli glikan profillemesi için hızlı analiz imkanı sunar. -Genellikle basit örnek hazırlığı gerektirir. -Düşük yoğunluktaki glikan türlerini tespit etme yeteneğine sahiptir. -Glikan kütleleri, kompozisyonları ve dallanma desenleri hakkında bilgi sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> -Matris bileşenleri glikan sinyallerini etkileyebilir, tekrarlanabilirliği etkileyebilir. -Karmaşık örneklerde örtüşen sinyaller yorumu zorlaştırabilir. -Birlikte iyonlaşan bileşenler glikan sinyallerini baskılayabilir, niceliklendirmeyi etkileyebilir. -Büyük glikan yapılarını etkin bir şekilde iyonlaştıramayabilir, tespit hassasiyetini azaltabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nötr oligosakkaritler için oldukça uygun -Uygun matrisle birlikte negatif yüklü glikanlar için de kullanılabilir.
LC-ESI-MS [158, 159]	<ul style="list-style-type: none"> -Sıvı kromatografisi ESI-MS ile birleştirilerek glikan karışımlarını yüksek çözünürlükle ayırma olanağı sunar. -Düşük yoğunluğa sahip glikan türlerinin tespiti için yüksek hassasiyet sunar. -Glikan kompozisyonları, dallanma desenleri ve izomerik formlar hakkında detaylı yapısal bilgi sağlar. -Farklı glikan boyutları, yükleri ve karmaşıklıkları için uygundur, bu da yöntemi çok yönlü kılar. -Glikan türlerinin nicel analizine imkan tanır, göreceli bollukları anlama konusunda yardımcı olur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Karmaşık glikan örnekleri geniş çaplı örnek hazırlığı gerektirebilir. -ESI verimliliği farklı glikan türleriyle değişebilir. -Birlikte iyonlanan bileşenler, glikan sinyallerini baskılayabilir ve niceliklendirme doğruluğunu etkileyebilir. -Yöntem, karmaşık enstrümantasyon ve uzmanlık gerektirir. -Benzer kütle/yük oranları nedeniyle glikan izomerleri arasındaki farkı ayırt etmek zor olabilir. - Analiz süresi MALDI-MS'ten çok daha yüksektir. 	<ul style="list-style-type: none"> -Her tür glikan çeşidinin saptanmasında kullanılabilir.
CE-ESI-MS [160-163]	<ul style="list-style-type: none"> - Yüksek ayırma verimliliği ve yüksek tespit hassasiyeti nedeniyle LC-ESI-MS'e alternatif bir teknik - Küçük örnek miktarlarıyla çalışabilme yeteneği, sınırlı örneğin kullanılması gereken durumlarda avantaj sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> - CE, pH, tampon bileşimi, polarite ve kapiller türüne duyarlıdır. Uygun olmayan koşullar, suboptimal sonuçlara hatta örneğin kaybına yol açabilir. - CE tampon bileşiminin ESI ile uyumluluğu gereklidir. 	<ul style="list-style-type: none"> -N ve O-glikanların saptanmasında, -Sialik asit ile modifiye glikanların analizinde, -Heterojen glikan yapılarının tespitinde kullanılabilir. - Glikopeptit düzeyinde Fc-glikosilasyonun karakterize edilmesi ve miktarının belirlenmesi.
RP-HPLC-MS [164, 165]	<ul style="list-style-type: none"> - Post-translasyonel modifikasyonlar, glikan profilleri, terminal varyantlar, dizi varyantları ve bozunma ürünleri de dahil olmak üzere nitel ve nicel olarak geniş bir yapısal bilgi dizisini sağlayabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> - MS iyonizasyon verimliliği, farklı glikan türleri arasında farklılık gösterebilir. - Spesifik glikan sınıfları için RP-HPLC koşullarının optimizasyonu zaman alıcı olabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> -Sialik asit ile modifiye edilmiş glikanların analizi -N-glikan karakterizasyonu
HILIC-MS [166, 167]	<ul style="list-style-type: none"> - Glikanlar yüksek derecede hidrofilik olduklarından, HILIC-MS, doğal ve indirgeyici uç etiketli glikanları analiz etmek için en iyi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. -Glikanları izomerik olarak ayırabilmektedir. -Tipik antikör glikanları için yüksek seçiciliğe sahiptir -Farklı kolon tipleri kullanılarak analizi yapılan glikanlar çeşitlendirilebilir. 	<ul style="list-style-type: none"> - HILIC-MS, izomerik glikan çalışmaları için kullanılmasına rağmen, nispeten düşük çözünürlük, karmaşık biyolojik numunelerde uygulanmasını engellebilmektedir. - Benzer polariteye sahip glikanları ayırmak zor olabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> -Glikan izomerlerinin ayrımı -Hidrofilik glikanların analizi

KAYNAKLAR

- [1] Hart, G. W., & Copeland, R. J. (2010). Glycomics hits the big time. *Cell*, 143(5), 672-676.
- [2] Kleene, R., & Schachner, M. (2004). Glycans and neural cell interactions. *Nature Reviews Neuroscience*, 5(3), 195-208.
- [3] Molinari, M. (2007). N-glycan structure dictates extension of protein folding or onset of disposal. *Nature Chemical Biology*, 3(6), 313-320.
- [4] Garner, O. B., & Baum, L. G. (2008). Galectin-glycan lattices regulate cell-surface glycoprotein organization and signalling. *Biochemical Society Transactions*, 36(6), 1472-1477.

- [5] Varki, A. (2017). Biological roles of glycans. *Glycobiology*, 27(1), 3-49.
- [6] Brockhausen, I. (2006). Mucin-type O-glycans in human colon and breast cancer: glycodynamics and functions. *EMBO reports*, 7(6), 599-604.
- [7] Lattová, E., Skříčková, J., Hausnerová, J., Frola, L., Křen, L., Ihnatová, I., Zdráhal, Z., Bryant, J., & Popovič, M. (2020). N-Glycan profiling of lung adenocarcinoma in patients at different stages of disease. *Modern Pathology*, 33(6), 1146-1156.
- [8] Shimodaira, K., Nakayama, J., Nakamura, N., Hasebe, O., Katsuyama, T., & Fukuda, M. (1997). Carcinoma-associated expression of core 2 β -1, 6-N-acetylglucosaminyltransferase gene in human colorectal cancer: role of O-glycans in tumor progression. *Cancer Research*, 57(23), 5201-5206.
- [9] Irvine, E. B., & Alter, G. (2020). Understanding the role of antibody glycosylation through the lens of severe viral and bacterial diseases. *Glycobiology*, 30(4), 241-253.
- [10] Mettu, R., Chen, C.-Y., & Wu, C.-Y. (2020). Synthetic carbohydrate-based vaccines: challenges and opportunities. *Journal of Biomedical Science*, 27, 1-22.
- [11] Kumbhar, P. S., Pandya, A. K., Manjappa, A. S., Disouza, J. I., & Patravale, V. B. (2021). Carbohydrates-based diagnosis, prophylaxis and treatment of infectious diseases: Special emphasis on COVID-19. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100052.
- [12] Eichler, J. (2019). Protein glycosylation. *Current Biology*, 29(7), R229-R231.
- [13] Bucala, R., Makita, Z., Koschinsky, T., Cerami, A., & Vlassara, H. (1993). Lipid advanced glycosylation: pathway for lipid oxidation in vivo. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90(14), 6434-6438.
- [14] Flynn, R. A., Pedram, K., Malaker, S. A., Batista, P. J., Smith, B. A., Johnson, A. G., George, B. M., Majzoub, K., Villalta, P. W., & Carette, J. E. (2021). Small RNAs are modified with N-glycans and displayed on the surface of living cells. *Cell*, 184(12), 3109-3124. e3122.
- [15] Arnold, J. N., Wormald, M. R., Sim, R. B., Rudd, P. M., & Dwek, R. A. (2007). The impact of glycosylation on the biological function and structure of human immunoglobulins. *Annual Review of Immunology*, 25, 21-50.
- [16] Wang, Z., Zhu, J., & Lu, H. (2020). Antibody glycosylation: impact on antibody drug characteristics and quality control. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104, 1905-1914.
- [17] Indelicato, R., & Trinchera, M. (2021). Epigenetic Regulation of Glycosylation. *The Role of Glycosylation in Health and Disease*, 173-186.
- [18] Reily, C., Stewart, T. J., Renfrow, M. B., & Novak, J. (2019). Glycosylation in health and disease. *Nature Reviews Nephrology*, 15(6), 346-366.
- [19] Marshall, R. (1972). Glycoproteins. *Annual Review of Biochemistry*, 41(1), 673-702.
- [20] Mitra, N., Sinha, S., Ramya, T. N., & Suroliya, A. (2006). N-linked oligosaccharides as outfitters for glycoprotein folding, form and function. *Trends in Biochemical Sciences*, 31(3), 156-163.
- [21] Watanabe, Y., Bowden, T. A., Wilson, I. A., & Crispin, M. (2019). Exploitation of glycosylation in enveloped virus pathobiology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1863(10), 1480-1497.
- [22] Pabst, M., & Altmann, F. (2011). Glycan analysis by modern instrumental methods. *Proteomics*, 11(4), 631-643.
- [23] Sperandio, M., Gleissner, C. A., & Ley, K. (2009). Glycosylation in immune cell trafficking. *Immunological Reviews*, 230(1), 97-113.
- [24] Jensen, P. H., Kolarich, D., & Packer, N. H. (2010). Mucin-type O-glycosylation—putting the pieces together. *The FEBS Journal*, 277(1), 81-94.
- [25] Mulloy, B., Hart, G. W., & Stanley, P. (2009). Structural analysis of glycans. *Essentials of Glycobiology 2nd ed.* Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor (NY), Chapter 47.
- [26] Ongay, S., Boichenko, A., Govorukhina, N., & Bischoff, R. (2012). Glycopeptide enrichment and separation for protein glycosylation analysis. *Journal of Separation Science*, 35(18), 2341-2372.
- [27] Kosanović, M., Milutinović, B., Goč, S., Mitić, N., & Janković, M. (2017). Ion-exchange chromatography purification of extracellular vesicles. *Biotechniques*, 63(2), 65-71.
- [28] Alvarez-Manilla, G., Atwood III, J., Guo, Y., Warren, N. L., Orlando, R., & Pierce, M. (2006). Tools for glycoproteomic analysis: size exclusion chromatography facilitates identification of tryptic glycopeptides with N-linked glycosylation sites. *Journal of Proteome Research*, 5(3), 701-708.
- [29] Dwek, R. A., Edge, C. J., Harvey, D. J., Wormald, M. R., & Parekh, R. B. (1993). Analysis of glycoprotein-associated oligosaccharides. *Annual Review of Biochemistry*, 62(1), 65-100.
- [30] Ruhaak, L., Zauner, G., Huhn, C., Bruggink, C., Deelder, A., & Wuhrer, M. (2010). Glycan labeling strategies and their use in identification and quantification. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 3457-3481.
- [31] Marino, K., Bones, J., Kattla, J. J., & Rudd, P. M. (2010). A systematic approach to protein glycosylation analysis: a path through the maze. *Nature Chemical Biology*, 6(10), 713-723.

- [32] Qing, G., Yan, J., He, X., Li, X., & Liang, X. (2020). Recent advances in hydrophilic interaction liquid chromatography materials for glycopeptide enrichment and glycan separation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 124, 115570.
- [33] Kozlik, P., Vaclova, J., & Kalikova, K. (2021). Mixed-mode hydrophilic interaction/ion-exchange liquid chromatography–Separation potential in peptide analysis. *Microchemical Journal*, 165, 106158.
- [34] Cummins, P. M., Rochfort, K. D., & O'Connor, B. F. (2017). Ion-exchange chromatography: basic principles and application. *Protein Chromatography: Methods and Protocols*, 209-223.
- [35] Szabo, Z., Thayer, J. R., Agroskin, Y., Lin, S., Liu, Y., Srinivasan, K., ... & Pohl, C. (2017). In-depth analyses of native N-linked glycans facilitated by high-performance anion exchange chromatography-pulsed amperometric detection coupled to mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(12), 3089-3101.
- [36] Zhou, J. X., Dermawan, S., Solamo, F., Flynn, G., Stenson, R., Tressel, T., & Guhan, S. (2007). pH-conductivity hybrid gradient cation-exchange chromatography for process-scale monoclonal antibody purification. *Journal of Chromatography A*, 1175(1), 69-80.
- [37] Akash, M. S. H., Rehman, K., Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). High performance liquid chromatography. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, 175-184.
- [38] Campbell, M. P., Royle, L., Radcliffe, C. M., Dwek, R. A., & Rudd, P. M. (2008). GlycoBase and autoGU: tools for HPLC-based glycan analysis. *Bioinformatics*, 24(9), 1214-1216.
- [39] Coskun, O. (2016). Separation techniques: chromatography. *Northern Clinics of Istanbul*, 3(2), 156.
- [40] Andrade-Eiroa, A., Le-Cong, T., Nguyen, M.-L., & Dagaut, P. (2011). Reverse-high performance liquid chromatography mechanism explained by polarization of stationary phase. *CheM*, 1, 62-79.
- [41] Ni, W. (2013). Advances in protein post-translational modifications (PTMS) using liquid chromatography-mass spectrometry. Doctoral dissertation, Northeastern University, Department of Chemistry and Chemical Biology, College of Science.
- [42] Selman, M. H., Derks, R. J., Bondt, A., Palmblad, M., Schoenmaker, B., Koeleman, C. A., van de Geijn, F. E., Dolhain, R. J., Deelder, A. M., & Wührer, M. (2012). Fc specific IgG glycosylation profiling by robust nano-reverse phase HPLC-MS using a sheath-flow ESI sprayer interface. *Journal of Proteomics*, 75(4), 1318-1329.
- [43] Prater, B. D., Connelly, H. M., Qin, Q., & Cockrill, S. L. (2009). High-throughput immunoglobulin G N-glycan characterization using rapid resolution reverse-phase chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical Biochemistry*, 385(1), 69-79.
- [44] Wührer, M., de Boer, A. R., & Deelder, A. M. (2009). Structural glycomics using hydrophilic interaction chromatography (HILIC) with mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(2), 192-206.
- [45] Gutierrez Reyes, C. D., Jiang, P., Donohoo, K., Atashi, M., & Mechref, Y. S. (2021). Glycomics and glycoproteomics: Approaches to address isomeric separation of glycans and glycopeptides. *Journal of Separation Science*, 44(1), 403-425.
- [46] McCalley, D. V. (2017). Understanding and manipulating the separation in hydrophilic interaction liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1523, 49-71.
- [47] Mariño, K., Lane, J. A., Abrahams, J. L., Struwe, W. B., Harvey, D. J., Marotta, M., Hickey, R. M., & Rudd, P. M. (2011). Method for milk oligosaccharide profiling by 2-aminobenzamide labeling and hydrophilic interaction chromatography. *Glycobiology*, 21(10), 1317-1330.
- [48] Zauner, G., Koeleman, C. A., Deelder, A. M., & Wührer, M. (2010). Protein glycosylation analysis by HILIC-LC-MS of Proteinase K-generated N- and O-glycopeptides. *Journal of Separation Science*, 33(6-7), 903-910.
- [49] Iwaki, J., & Hirabayashi, J. (2018). Carbohydrate-binding specificity of human galectins: an overview by frontal affinity chromatography. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*, 30(172), SE137-SE153.
- [50] Monzo, A., Bonn, G. K., & Guttman, A. (2007). Lectin-immobilization strategies for affinity purification and separation of glycoconjugates. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(5), 423-432.
- [51] Tateno, H., Nakamura-Tsuruta, S., & Hirabayashi, J. (2007). Frontal affinity chromatography: sugar-protein interactions. *Nature Protocols*, 2(10), 2529-2537.
- [52] Cummings, R. D., Etzler, M., Hahn, M. G., Darvill, A., Godula, K., Woods, R. J., & Mahal, L. K. (2022). Glycan-recognizing probes as tools. *Essentials of Glycobiology 4th ed.* Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor (NY), Chapter 48.
- [53] Suzuki, S. (2013). Recent developments in liquid chromatography and capillary electrophoresis for the analysis of glycoprotein glycans. *Analytical Sciences*, 29(12), 1117-1128.
- [54] Haslam, S. M., Freedberg, D. I., Mulloy, B., Dell, A., Stanley, P., & Prestegard, J. H. (2022). Structural Analysis of Glycans. *Essentials of Glycobiology 4th ed.* Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor (NY), Chapter 50.
- [55] Lu, G., Crihfield, C. L., Gattu, S., Veltri, L. M., & Holland, L. A. (2018). Capillary electrophoresis separations of glycans. *Chemical Reviews*, 118(17), 7867-7885.

- [56] Geyer, H., & Geyer, R. (2006). Strategies for analysis of glycoprotein glycosylation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1764(12), 1853-1869.
- [57] Dave, M. B., Dherai, A. J., Udani, V. P., Hegde, A. U., Desai, N. A., & Ashavaid, T. F. (2018). Comparison of transferrin isoform analysis by capillary electrophoresis and HPLC for screening congenital disorders of glycosylation. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, 32(1), e22167.
- [58] Morelle, W., & Michalski, J.-C. (2007). Analysis of protein glycosylation by mass spectrometry. *Nature Protocols*, 2(7), 1585-1602.
- [59] North, S. J., Hitchen, P. G., Haslam, S. M., & Dell, A. (2009). Mass spectrometry in the analysis of N-linked and O-linked glycans. *Current Opinion in Structural Biology*, 19(5), 498-506.
- [60] Zauner, G., Koeleman, C. A., Deelder, A. M., & Wuhler, M. (2012). Mass spectrometric O-glycan analysis after combined O-glycan release by beta-elimination and 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone labeling. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1820(9), 1420-1428.
- [61] Tie, C., & Zhang, X.-X. (2012). A new labelling reagent for glycans analysis by capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Analytical Methods*, 4(2), 357-359.
- [62] Suttapitugsakul, S., Sun, F., & Wu, R. (2019). Recent advances in glycoproteomic analysis by mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 92(1), 267-291.
- [63] Zhou, S., Wooding, K. M., & Mechref, Y. (2017). Analysis of permethylated glycan by liquid chromatography (LC) and mass spectrometry (MS). *High-Throughput Glycomics and Glycoproteomics: Methods and Protocols*, 83-96.
- [64] Hu, Y., & Mechref, Y. (2012). Comparing MALDI-MS, RP-LC-MALDI-MS and RP-LC-ESI-MS glycomic profiles of permethylated N-glycans derived from model glycoproteins and human blood serum. *Electrophoresis*, 33(12), 1768-1777.
- [65] Stadlmann, J., Pabst, M., Kolarich, D., Kunert, R., & Altmann, F. (2008). Analysis of immunoglobulin glycosylation by LC-ESI-MS of glycopeptides and oligosaccharides. *Proteomics*, 8(14), 2858-2871.
- [66] Sparbier, K., Asperger, A., Resemann, A., Kessler, I., Koch, S., Wenzel, T., Stein, G., Vorwerk, L., Suckau, D., & Kostrzewa, M. (2007). Analysis of glycoproteins in human serum by means of glycospecific magnetic bead separation and LC-MALDI-TOF/TOF analysis with automated glycopeptide detection. *Journal of Biomolecular Techniques: JBT*, 18(4), 252.
- [67] Otto, V. I., Damoc, E., Cueni, L. N., Schürpf, T., Frei, R., Ali, S., Callewaert, N., Moise, A., Leary, J. A., & Folkers, G. (2006). N-glycan structures and N-glycosylation sites of mouse soluble intercellular adhesion molecule-1 revealed by MALDI-TOF and FTICR mass spectrometry. *Glycobiology*, 16(11), 1033-1044.
- [68] Wuhler, M., Koeleman, C. A., Hokke, C. H., & Deelder, A. M. (2004). Nano-scale liquid chromatography-mass spectrometry of 2-aminobenzamide-labeled oligosaccharides at low femtomole sensitivity. *International Journal of Mass Spectrometry*, 232(1), 51-57.
- [69] Ceroni, A., Maass, K., Geyer, H., Geyer, R., Dell, A., & Haslam, S. M. (2008). GlycoWorkbench: a tool for the computer-assisted annotation of mass spectra of glycans. *Journal of Proteome Research*, 7(4), 1650-1659.
- [70] Apte, A., & Meitei, N. S. (2010). Bioinformatics in glycomics: Glycan characterization with mass spectrometric data using SimGlycan™. *Functional Glycomics: Methods and Protocols*, 269-281.
- [71] Liu, M.-Q., Zeng, W.-F., Fang, P., Cao, W.-Q., Liu, C., Yan, G.-Q., Zhang, Y., Peng, C., Wu, J.-Q., & Zhang, X.-J. (2017). pGlyco 2.0 enables precision N-glycoproteomics with comprehensive quality control and one-step mass spectrometry for intact glycopeptide identification. *Nature communications*, 8(1), 438.
- [72] Dotz, V., Haselberg, R., Shubhakar, A., Kozak, R. P., Falck, D., Rombouts, Y., Reusch, D., Somsen, G. W., Fernandes, D. L., & Wuhler, M. (2015). Mass spectrometry for glycosylation analysis of biopharmaceuticals. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 73, 1-9.
- [73] Battistel, M. D., Azurmendi, H. F., Yu, B., & Freedberg, D. I. (2014). NMR of glycans: shedding new light on old problems. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 79, 48-68.
- [74] Lundborg, M., & Widmalm, G. (2011). Structural analysis of glycans by NMR chemical shift prediction. *Analytical Chemistry*, 83(5), 1514-1517.
- [75] Fellenberg, M., Çoksezen, A., & Meyer, B. (2010). Characterization of picomole amounts of oligosaccharides from glycoproteins by ¹H NMR spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(14), 2630-2633.
- [76] Broberg, A., Thomsen, K. K., & Duus, J. Ø. (2000). Application of nano-probe NMR for structure determination of low nanomole amounts of arabinoxylan oligosaccharides fractionated by analytical HPAEC-PAD. *Carbohydrate Research*, 328(3), 375-382.
- [77] Łowicki, D., Czarny, A., & Mlynarski, J. (2013). NMR of carbohydrates. *Nuclear Magnetic Resonance*, 383-419.

- [78] Malkina, O., Hricovini, M., Bizik, F., & Malkin, V. (2001). Chemical Shifts and Spin– Spin Coupling Constants in Me α -d-Xylopyranoside: A DFT Approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(40), 9188-9195.
- [79] Wormald, M. R., Petrescu, A. J., Pao, Y.-L., Glithero, A., Elliott, T., & Dwek, R. A. (2002). Conformational studies of oligosaccharides and glycopeptides: complementarity of NMR, X-ray crystallography, and molecular modelling. *Chemical Reviews*, 102(2), 371-386.
- [80] Pollex-Krüger, A., Meyer, B., Stuike-Prill, R., Sinnwell, V., Matta, K. L., & Brockhausen, I. (1993). Preferred conformations and dynamics of five core structures of mucin type O-glycans determined by NMR spectroscopy and force field calculations. *Glycoconjugate Journal*, 10, 365-380.
- [81] Kumar, A., Narayanan, V., & Sekhar, A. (2019). Characterizing post-translational modifications and their effects on protein conformation using NMR spectroscopy. *Biochemistry*, 59(1), 57-73.
- [82] Liang, P.-H., Wu, C.-Y., Greenberg, W. A., & Wong, C.-H. (2008). Glycan arrays: biological and medical applications. *Current Opinion in Chemical Biology*, 12(1), 86-92.
- [83] Gao, J., Ma, L., Liu, D., & Wang, Z. (2012). Microarray-based technology for glycomics analysis. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 15(1), 90-99.
- [84] Fittolani, G., Shanina, E., Guberman, M., Seeberger, P. H., Rademacher, C., & Delbianco, M. (2021). Automated Glycan Assembly of 19F-labeled Glycan Probes Enables High-Throughput NMR Studies of Protein–Glycan Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(24), 13302-13309.
- [85] Song, X., Xia, B., Lasanajak, Y., Smith, D. F., & Cummings, R. D. (2008). Quantifiable fluorescent glycan microarrays. *Glycoconjugate Journal*, 25, 15-25.
- [86] Shinohara, Y., & Furukawa, J.-i. (2014). Surface Plasmon Resonance as a Tool to Characterize Lectin–Carbohydrate Interactions. *Lectins: Methods and Protocols*, 185-205.
- [87] Day, C. J., Poole, J., Pluschke, G., & Jennings, M. P. (2022). Investigation of Mycobacterium ulcerans Glycan Interactions Using Glycan Array and Surface Plasmon Resonance. *Mycobacterium ulcerans: Methods and Protocols*, 29-40.
- [88] Kim, Y., Hyun, J. Y., & Shin, I. (2022). Glycan microarrays from construction to applications. *Chemical Society Reviews*.
- [89] Belický, Š., Katrlík, J., & Tkáč, J. (2016). Glycan and lectin biosensors. *Essays in Biochemistry*, 60(1), 37-47.
- [90] Domann, P. J., Pardos-Pardos, A. C., Fernandes, D. L., Spencer, D. I. R., Radcliffe, C. M., Royle, L., Dwek, R. A., & Rudd, P. M. (2007). Separation-based glycoprofiling approaches using fluorescent labels. *Proteomics*, 7(S1), 70-76.
- [91] Bigge, J., Patel, T., Bruce, J., Goulding, P., Charles, S., & Parekh, R. (1995). Nonselective and efficient fluorescent labeling of glycans using 2-amino benzamide and anthranilic acid. *Analytical Biochemistry*, 230(2), 229-238.
- [92] Kamoda, S., Nakano, M., Ishikawa, R., Suzuki, S., & Kakehi, K. (2005). Rapid and sensitive screening of N-glycans as 9-fluorenylmethyl derivatives by high-performance liquid chromatography: a method which can recover free oligosaccharides after analysis. *Journal of Proteome Research*, 4(1), 146-152.
- [93] Wu, X., & Bruchez, M. P. (2004). Labeling cellular targets with semiconductor quantum dot conjugates. In *Methods in Cell Biology* (Vol. 75, pp. 171-183). Elsevier.
- [94] Johansson, M. K., & Cook, R. M. (2003). Intramolecular dimers: a new design strategy for fluorescence-quenched probes. *Chemistry–A European Journal*, 9(15), 3466-3471.
- [95] Sapsford, K. E., Berti, L., & Medintz, I. L. (2006). Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor–acceptor combinations. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(28), 4562-4589.
- [96] Vogelsang, J., Kasper, R., Steinhauer, C., Person, B., Heilemann, M., Sauer, M., & Tinnefeld, P. (2008). A reducing and oxidizing system minimizes photobleaching and blinking of fluorescent dyes. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(29), 5465-5469.
- [97] Hahne, H., Neubert, P., Kuhn, K., Etienne, C., Bomgarden, R., Rogers, J. C., & Kuster, B. (2012). Carbonyl-reactive tandem mass tags for the proteome-wide quantification of N-linked glycans. *Analytical chemistry*, 84(8), 3716-3724.
- [98] Zhong, X., Chen, Z., Snovida, S., Liu, Y., Rogers, J. C., & Li, L. (2015). Capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry for quantitative analysis of glycans labeled with multiplex carbonyl-reactive tandem mass tags. *Analytical Chemistry*, 87(13), 6527-6534.
- [99] Iliuk, A., Galan, J., & Tao, W. A. (2009). Playing tag with quantitative proteomics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 503-513.
- [100] Zhu, W., Smith, J. W., & Huang, C.-M. (2009). Mass spectrometry-based label-free quantitative proteomics. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2010.

- [101] Walker, S. H., Taylor, A. D., & Muddiman, D. C. (2013). Individuality normalization when labeling with isotopic glycan hydrazide tags (INLIGHT): a novel glycan-relative quantification strategy. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 24(9), 1376-1384.
- [102] Sun, Z., Qin, H., Wang, F., Cheng, K., Dong, M., Ye, M., & Zou, H. (2012). Capture and dimethyl labeling of glycopeptides on hydrazide beads for quantitative glycoproteomics analysis. *Analytical Chemistry*, 84(20), 8452-8456.
- [103] Huang, J., Qin, H., Sun, Z., Huang, G., Mao, J., Cheng, K., Zhang, Z., Wan, H., Yao, Y., & Dong, J. (2015). A peptide N-terminal protection strategy for comprehensive glycoproteome analysis using hydrazide chemistry based method. *Scientific Reports*, 5(1), 1-15.
- [104] Zeng, X., Hood, B. L., Sun, M., Conrads, T. P., Day, R. S., Weissfeld, J. L., Siegfried, J. M., & Bigbee, W. L. (2010). Lung cancer serum biomarker discovery using glycoprotein capture and liquid chromatography mass spectrometry. *Journal of Proteome Research*, 9(12), 6440-6449.
- [105] Zhang, Y., Hu, Z., Zhang, C., Liu, B.-F., & Liu, X. (2020). A robust glycan labeling strategy using a new cationic hydrazide tag for MALDI-MS-based rapid and sensitive glycomics analysis. *Talanta*, 219, 121356.
- [106] Best, M. D. (2009). Click chemistry and bioorthogonal reactions: unprecedented selectivity in the labeling of biological molecules. *Biochemistry*, 48(28), 6571-6584.
- [107] Gil, M. V., Arévalo, M. J., & Lopez, O. (2007). Click chemistry-what's in a name? Triazole synthesis and beyond. *Synthesis*, 2007(11), 1589-1620.
- [108] Zhang, X., & Zhang, Y. (2013). Applications of azide-based bioorthogonal click chemistry in glycobiology. *Molecules*, 18(6), 7145-7159.
- [109] Liu, B. (2019). Bio-orthogonal click chemistry for in vivo bioimaging. *Trends in Chemistry*, 1(8), 763-778.
- [110] Smeekens, J. M., Chen, W., & Wu, R. (2014). Mass spectrometric analysis of the cell surface N-glycoproteome by combining metabolic labeling and click chemistry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 26(4), 604-614.
- [111] Kim, E., & Koo, H. (2019). Biomedical applications of copper-free click chemistry: in vitro, in vivo, and ex vivo. *Chemical Science*, 10(34), 7835-7851.
- [112] McKay, C. S., & Finn, M. (2014). Click chemistry in complex mixtures: bioorthogonal bioconjugation. *Chemistry & Biology*, 21(9), 1075-1101.
- [113] Park, S., Lee, M.-R., & Shin, I. (2008). Chemical tools for functional studies of glycans. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1579-1591.
- [114] Lopez Aguilar, A., Briard, J. G., Yang, L., Ovryn, B., Macauley, M. S., & Wu, P. (2017). Tools for studying glycans: recent advances in chemoenzymatic glycan labeling. *ACS Chemical Biology*, 12(3), 611-621.
- [115] Lindhout, T., Iqbal, U., Willis, L. M., Reid, A. N., Li, J., Liu, X., Moreno, M., & Wakarchuk, W. W. (2011). Site-specific enzymatic polysialylation of therapeutic proteins using bacterial enzymes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(18), 7397-7402.
- [116] Rashidian, M., Dozier, J. K., & Distefano, M. D. (2013). Enzymatic labeling of proteins: techniques and approaches. *Bioconjugate Chemistry*, 24(8), 1277-1294.
- [117] Moremen, K. W., & Haltiwanger, R. S. (2019). Emerging structural insights into glycosyltransferase-mediated synthesis of glycans. *Nature Chemical Biology*, 15(9), 853-864.
- [118] Wu, Z. L., & Ertelt, J. M. (2022). Endoglycosidase assay using enzymatically synthesized fluorophore-labeled glycans as substrates to uncover enzyme substrate specificities. *Communications Biology*, 5(1), 501.
- [119] Bynum, M. A., Yin, H., Felts, K., Lee, Y. M., Monell, C. R., & Killeen, K. (2009). Characterization of IgG N-glycans employing a microfluidic chip that integrates glycan cleavage, sample purification, LC separation, and MS detection. *Analytical Chemistry*, 81(21), 8818-8825.
- [120] Zhang, S., Li, W., Lu, H., & Liu, Y. (2017). Quantification of N-glycosylation site occupancy status based on labeling/label-free strategies with LC-MS/MS. *Talanta*, 170, 509-513.
- [121] Temme, J. S., & Gildersleeve, J. C. (2022). General strategies for glycan microarray data processing and analysis. *Glycan Microarrays: Methods and Protocols*, 67-87.
- [122] Shah, B., Jiang, X. G., Chen, L., & Zhang, Z. (2014). LC-MS/MS peptide mapping with automated data processing for routine profiling of N-glycans in immunoglobulins. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 25(6), 999-1011.
- [123] Jansen, B. C., Reiding, K. R., Bondt, A., Hipgrave Ederveen, A. L., Palmblad, M., Falck, D., & Wuhrer, M. (2015). MassyTools: a high-throughput targeted data processing tool for relative quantitation and quality control developed for glycomics and glycoproteomic MALDI-MS. *Journal of Proteome Research*, 14(12), 5088-5098.

- [124] Artemenko, N. V., Campbell, M. P., & Rudd, P. M. (2010). GlycoExtractor: a web-based interface for high throughput processing of HPLC-glycan data. *Journal of Proteome Research*, 9(4), 2037-2041.
- [125] Bao, B., Kellman, B. P., Chiang, A. W., Zhang, Y., Sorrentino, J. T., York, A. K., Mohammad, M. A., Haymond, M. W., Bode, L., & Lewis, N. E. (2021). Correcting for sparsity and interdependence in glycomics by accounting for glycan biosynthesis. *Nature Communications*, 12(1), 4988.
- [126] Lacher, N. A., Roberts, R. K., He, Y., Cargill, H., Kearns, K. M., Holovics, H., & Ruesch, M. N. (2010). Development, validation, and implementation of capillary gel electrophoresis as a replacement for SDS-PAGE for purity analysis of IgG2 mAbs. *Journal of Separation Science*, 33(2), 218-227.
- [127] Uh, H.-W., Klarić, L., Ugrina, I., Lauc, G., Smilde, A. K., & Houwing-Duistermaat, J. J. (2020). Choosing proper normalization is essential for discovery of sparse glycan biomarkers. *Molecular Omics*, 16(3), 231-242.
- [128] Misra, B. B., & van der Hoof, J. J. (2016). Updates in metabolomics tools and resources: 2014–2015. *Electrophoresis*, 37(1), 86-110.
- [129] Chang, D., & Zaia, J. (2022). Methods to improve quantitative glycoprotein coverage from bottom-up LC-MS data. *Mass Spectrometry Reviews*, 41(6), 922-937.
- [130] Gillet, L. C., Navarro, P., Tate, S., Röst, H., Selevsek, N., Reiter, L., Bonner, R., & Aebersold, R. (2012). Targeted data extraction of the MS/MS spectra generated by data-independent acquisition: a new concept for consistent and accurate proteome analysis. *Molecular & Cellular Proteomics*, 11(6).
- [131] Rambla-Alegre, M., Esteve-Romero, J., & Carda-Broch, S. (2012). Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. *Journal of Chromatography A*, 1232, 101-109.
- [132] Araujo, P. (2009). Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *Journal of Chromatography B*, 877(23), 2224-2234.
- [133] Trbojević-Akmačić, I., Ugrina, I., & Lauc, G. (2017). Comparative analysis and validation of different steps in glycomics studies. In *Methods in Enzymology* (Vol. 586, pp. 37-55). Elsevier.
- [134] Campbell, M. P., Nguyen-Khuong, T., Hayes, C. A., Flowers, S. A., Alagesan, K., Kolarich, D., Packer, N. H., & Karlsson, N. G. (2014). Validation of the curation pipeline of UniCarb-DB: building a global glycan reference MS/MS repository. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1844(1), 108-116.
- [135] Yuwono, M., & Indrayanto, G. (2005). Validation of chromatographic methods of analysis. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, 32, 243-259.
- [136] Arbogast, L. W., Delaglio, F., Schiel, J. E., & Marino, J. P. (2017). Multivariate analysis of two-dimensional ¹H, ¹³C methyl NMR spectra of monoclonal antibody therapeutics to facilitate assessment of higher order structure. *Analytical Chemistry*, 89(21), 11839-11845.
- [137] Taichrib, A., Pioch, M., & Neusüß, C. (2012). Multivariate statistics for the differentiation of erythropoietin preparations based on intact glycoforms determined by CE-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 797-805.
- [138] Planinc, A., Dejaegher, B., Heyden, Y. V., Viaene, J., Van Praet, S., Rappez, F., Van Antwerpen, P., & Delporte, C. (2017). LC-MS analysis combined with principal component analysis and soft independent modelling by class analogy for a better detection of changes in N-glycosylation profiles of therapeutic glycoproteins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 477-485.
- [139] Bojar, D., Powers, R. K., Camacho, D. M., & Collins, J. J. (2021). Deep-learning resources for studying glycan-mediated host-microbe interactions. *Cell Host & Microbe*, 29(1), 132-144. e133.
- [140] Li, H., Chiang, A. W., & Lewis, N. E. (2022). Artificial intelligence in the analysis of glycosylation data. *Biotechnology Advances*, 108008.
- [141] Xiao, H., Suttapitugsakul, S., Sun, F., & Wu, R. (2018). Mass spectrometry-based chemical and enzymatic methods for global analysis of protein glycosylation. *Accounts of Chemical Research*, 51(8), 1796-1806.
- [142] Gupta, G., Surolia, A., & Sampathkumar, S.-G. (2010). Lectin microarrays for glycomic analysis. *Omics: A Journal of Integrative Biology*, 14(4), 419-436.
- [143] Das, A. K., Ghosh, N., Mandal, A., & Sil, P. C. (2022). Glycobiology of cellular expiry: decrypting the role of glycan-lectin regulatory complex and therapeutic strategies focusing on cancer. *Biochemical Pharmacology*, 115367.
- [144] Trbojević-Akmačić, I., Lageveen-Kammeijer, G. S., Heijs, B., Petrović, T., Deris, H., Wuhner, M., & Lauc, G. (2022). High-throughput glycomic methods. *Chemical Reviews*, 122(20), 15865-15913.
- [145] Kailemia, M. J., Park, D., & Lebrilla, C. B. (2017). Glycans and glycoproteins as specific biomarkers for cancer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 395-410.
- [146] Pinho, S. S., & Reis, C. A. (2015). Glycosylation in cancer: mechanisms and clinical implications. *Nature Reviews Cancer*, 15(9), 540-555.
- [147] Taniguchi, N., Hancock, W., Lubman, D. M., & Rudd, P. M. (2009). The second golden age of glycomics: from functional glycomics to clinical applications. *Journal of Proteome Research*, 8(2), 425-426.

- [148] Rho, J.-h., Ladd, J. J., Li, C. I., Potter, J. D., Zhang, Y., Shelley, D., Shibata, D., Coppola, D., Yamada, H., & Toyoda, H. (2018). Protein and glycomic plasma markers for early detection of adenoma and colon cancer. *Gut*, 67(3), 473-484.
- [149] Etzebarria, J., & Reichardt, N.-C. (2016). Methods for the absolute quantification of N-glycan biomarkers. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1860(8), 1676-1687.
- [150] Li, J., Zhang, J., Xu, M., Yang, Z., Yue, S., Zhou, W., Gui, C., Zhang, H., Li, S., & Wang, P. G. (2022). Advances in glycopeptide enrichment methods for the analysis of protein glycosylation over the past decade. *Journal of Separation Science*, 45(16), 3169-3186.
- [151] Planinc, A., Bones, J., Dejaegher, B., Van Antwerpen, P., & Delporte, C. (2016). Glycan characterization of biopharmaceuticals: updates and perspectives. *Analytica Chimica Acta*, 921, 13-27.
- [152] Jenkins, N., Murphy, L., & Tyther, R. (2008). Post-translational modifications of recombinant proteins: significance for biopharmaceuticals. *Molecular Biotechnology*, 39, 113-118.
- [153] Papanthasiou, M. M., & Kontoravdi, C. (2020). Engineering challenges in therapeutic protein product and process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 27, 81-88.
- [154] Dicker, M., & Strasser, R. (2015). Using glyco-engineering to produce therapeutic proteins. *Expert Opinion on Biological Therapy*, 15(10), 1501-1516.
- [155] Agatemor, C., Buettner, M. J., Ariss, R., Muthiah, K., Saeui, C. T., & Yarema, K. J. (2019). Exploiting metabolic glycoengineering to advance healthcare. *Nature Reviews Chemistry*, 3(10), 605-620.
- [156] Dong, X., Huang, Y., Cho, B. G., Zhong, J., Gautam, S., Peng, W., ... & Mechref, Y. (2018). Advances in mass spectrometry-based glycomics. *Electrophoresis*, 39(24), 3063-3081.
- [157] Ng, E. W., Wong, M. Y., & Poon, T. C. (2014). Advances in MALDI mass spectrometry in clinical diagnostic applications. *Chemical Diagnostics: From Bench to Bedside*, 139-175.
- [158] Pabst, M., & Altmann, F. (2008). Influence of electrosorption, solvent, temperature, and ion polarity on the performance of LC-ESI-MS using graphitic carbon for acidic oligosaccharides. *Analytical Chemistry*, 80(19), 7534-7542.
- [159] Yu, A., Zhao, J., Peng, W., Banazadeh, A., Williamson, S. D., Goli, M., ... & Mechref, Y. (2018). Advances in mass spectrometry-based glycoproteomics. *Electrophoresis*, 39(24), 3104-3122.
- [160] Wu, H., & Tang, K. (2020). Highly sensitive and robust capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry: Interfaces, preconcentration techniques and applications. *Reviews in Analytical Chemistry*, 39(1), 45-55.
- [161] Helena, H., Ivona, V., Roman, Ř., & František, F. (2022). Current applications of capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of biologically important analytes in urine (2017 to mid-2021): A review. *Journal of Separation Science*, 45(1), 305-324.
- [162] Gomes, F. P., & Yates III, J. R. (2019). Recent trends of capillary electrophoresis-mass spectrometry in proteomics research. *Mass Spectrometry Reviews*, 38(6), 445-460.
- [163] Giorgetti, J., D'atri, V., Canonge, J., Lechner, A., Guillarme, D., Colas, O., ... & François, Y. N. (2018). Monoclonal antibody N-glycosylation profiling using capillary electrophoresis-Mass spectrometry: Assessment and method validation. *Talanta*, 178, 530-537.
- [164] Jin, W., Wang, C., Yang, M., Wei, M., Huang, L., & Wang, Z. (2019). Glycoqueuing: Isomer-specific quantification for sialylation-focused glycomics. *Analytical Chemistry*, 91(16), 10492-10500.
- [165] Chen, X., & Flynn, G. C. (2007). Analysis of N-glycans from recombinant immunoglobulin G by on-line reversed-phase high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Biochemistry*, 370(2), 147-161.
- [166] Peng, W., Gutierrez Reyes, C. D., Gautam, S., Yu, A., Cho, B. G., Goli, M., ... & Mechref, Y. (2023). MS-based glycomics and glycoproteomics methods enabling isomeric characterization. *Mass Spectrometry Reviews*, 42(2), 577-616.
- [167] Yang, X., & Bartlett, M. G. (2019). Glycan analysis for protein therapeutics. *Journal of Chromatography B*, 1120, 29-40.