ISSN 2564-7377 (Online)

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Cilt 14 Sayı 4 2024 Volume 14 Issue 4

K F B D

http://www.dergipark.org.tr/kfbd

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 14, Sayı 4, Aralık 2024
Volume 14, Issue 4, December 2024

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Giresun Üniversitesi tarafından yılda dört kez (15 Mart, 15 Haziran, 15 Eylül ve 15 Aralık) yayın yapan dergimiz 2020 yılından itibaren Tübitak - Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı (TR Dizin) Dergi Listesinde taranmaktadır. Yayın hayatına 2010 yılında başlamıştır. Fen, Mühendislik, ve Teknoloji alanlarından gelen eserleri kabul etmektedir. Dergimizde yayınlanmak üzere gönderilen makaleler editör, yayın kurulu ve hakemler (Hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez) tarafından değerlendirilir. Dergimiz, Türkçe veya İngilizce dilinde yazılmış orjinal araştırma makalesi kabul etmektedir. Dergimize gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %25'i geçmemelidir. Dergimize gönderilen makaleler için değerlendirme ücreti ve başvuru ücreti alınmamaktadır. Dergimiz, 2017 yılından itibaren sadece elektronik olarak yayın hayatına devam etmektedir

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published four times a year and indexed by national and international databases. The Black Sea Journal of Sciences started its publication life in 2010. Our journal accepts works from science, engineering and technology. Articles submitted for publications in our journal are evaluated by the editor, editorial board and referees (Blind peer review). Our journal accepts original research articles written in Turkish or English. The similarity rate of the studies submitted to our journal should not exceed 25%. There are no evaluation fees or application fees for articles sent to our journal. Starting in 2017, The Black Sea Journal of Sciences will be published electronically only.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief
Prof. Dr. Bahadır KOZ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

Editörler / Editors
Doç. Dr. Selin KALKAN
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha KAYA
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Giresun Üniversitesi

Editör Kurulu / Editorial Board
Prof. Dr. Bahadır KOZ (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Seydahmet ÇAY (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Ersin TEMEL (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Mehmet Soner ENGİN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Onur Özdal MENGİ (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Fulya AYDIN TEMEL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Selin KALKAN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Volkan BAŞER (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Murat GÜL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Erdinç ŞAHİN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Tayfun ARSLAN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Eren KÖMÜRLÜ (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Serdal KAYA (Necmettin Erbakan Üniversitesi)
Doç. Dr. Selen AYAS (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Serdar SOYLU (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇELİK (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Selçuk ATASOY (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ÇOLAK TOKA(Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KILINÇ(Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman KÖSE (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors
Doç. Dr. Arzu AYDIN UNCUMUSAOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Yazışma Adresi / Correspondence Address
Giresun Üniversitesi Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Dil Editörleri / Language Editors
Öğr. Gör. Öznur GÜLER
Öğr. Gör. Yasin BİÇER

İstatistik Editörleri / Statistical Editors
Prof. Dr. Erol EĞRİOĞLU
Prof. Dr. Eren BAŞ

Danışma Kurulu / Advisory Board
Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Elif Neyran SOYLU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Cengiz MUTLU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hakan BEKTAŞ (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Saim TOPÇU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hasan Hüseyin AKSU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hakan ADATEPE (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. İmdat İŞCAN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa Recep KAÇAL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Murat YOLCU (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Şerif Ali DEĞİRMENÇAY (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Zuhal YOLCU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeyra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYVAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Prof. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Grafik-Tasarım / Graphic-Design
Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction
Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

Tr Dizin, BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin, Directory of Research Journals Indexing (DRJI), Directory of Open Access Journals (DOAJ) .

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles	**Sayfa/Page**
Farklı Metalik Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polikaprolakton Filmlerin Difüzyon Katsayısına Etkisi Muhammet Samet KILIÇ	1665-1678
Boletus edulis Biyokütlesi ile Direct Blue 2 Boyar Maddesinin Giderimi: Sorpsiyon Kinetikleri ve İzoterm Karakteristiği Emre ERDEN KOPAR	1679-1693
Antimicrobial, and Antitubercular Evaluation with ADME and Molecular Docking Studies and DFT Calculatıons of (Z)-3-((1-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-Phenylethyl)imino)-5-nitroindolin-2-one Schiff Base Kenan GÖREN , Mehmet BAĞLAN, Ümit YILDIKO	1694-1708
Physiological Changes Due to Stress of Chromium and Lead in Carthamus tinctorius L. Adnan AKÇİN, Zakire Tülay AYTAŞ AKÇİN, Veli ÇELİKTAŞ	1709-1722
Torf – Linyit Kömürü Karışımlarının Yanma Kinetiği ve Sinerjik Etkilerinin İncelenmesi Esra BAKKALOĞLU, Selim CEYLAN, Yıldıray TOPCU	1723-1735
Farklı Bölgelerde Yetişen ve Farklı Muhafaza Yöntemlerine Tabi Tutulan Sumak (Rhus Coriaria L.)' daki Suda Çözünen Vitaminlerin Araştırılması Haval Mohammed ALI, Fikret KARATAŞ, Dursun ÖZER, Sinan SAYDAM	1736-1747
Investigation of the Effect of Lignin on Aged Bitumen Ömer GENÇ, Başak VARLİ BİNGÖL	1748-1757
Hexacopter Yapısındaki Drone için Karbon Fiber Malzeme Kullanılarak Tasarlanan Ana Gövde Parçalarının Statik Analizi Muhammet Aydın METİN, Kenan ŞENTÜRK	1758-1781
Organometalik Bakır Kompleksinin Spektroskopik Analizi, Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları Mert ÇAYLI, Enis GÜZEL, Mustafa MACİT, Metin YAVUZ	1782-1806
Yönlendirilmiş Trafik Etkisi Altında Kentsel Hava Kalitesi ve Gürültü İncelemesi: Alifuatpaşa, Sakarya Örneği Abdulkadir ÖZDEN, Atilla TALU, Abdurrahman KORKMAZ	1807-1824
Kurtosis Rejection-Based Person Identification from Photoplethysmography Signals Recorded During a Step Exercise Tuğba AYDEMİR, Mehmet ŞAHİN	1825-1835

Kocaeli Yarımca RO-RO Limanı'ndaki Çakma Kazıkların Zamanla Taşıma Kapasitesi Artışlarının İncelenmesi 1836-1857

Mehmet İNCE, Ahmet KARAKAŞ, Özkan CORUK, Ozan YÜKSEL

Marmara Bölgesindeki Depremlerin Derin Öğrenme, Markov Zincirlerinin Durağan ve Limit Dağılımı Yöntemleri ile Tahmini 1858-1872

Ülkü GÜRLEN, Vedat SAĞLAM

Investigation Mechanical Properties of Weld Zone High Strength AH32 Shipbuilding Steel Joined by Shielded Metal Arc, Gas Metal Arc and Submerged Arc Welding Methods 1873-1887

Dursun Murat SEKBAN, Haci YILDIZ

Determination of Soil-to-Apricot Transfer Factors and Radioactivity Levels of Natural Radionuclides 1888-1902

Halime KAYAKÖKÜ

TS-FIS Yöntemi Bulanık Çıkarım Sistemi ile Enflasyon Öngörüsü: Türkiye Örneği 1903-1916

Mehmet Akif KARA

Kurşunsuz Süperiletken Alaşımların K Kabuğu Floresans Parametrelerinin Değerlendirilmesi 1917-1928

Hüseyin GÜDÜMEN, Canan AKSOY, Engin TIRAŞOĞLU

Inconel 718 Malzemenin Borlanmasında İşlem Parametrelerinin Kaplama ve Aşınma Özelliklerine Etkisinin Makine Öğrenmesi Yöntemleri Kullanılarak Araştırılması 1929-1954

Faruk ÇAVDAR, Ali GÜNEN

Konuşma Duygu Tanıma Uygulamalarında Hiper Parametre Optimizasyonu ile Derin Öğrenme Metotlarının Geliştirilmesi 1955-1975

Cevahir PARLAK

Giresun'daki Bazı Ortaokulların Bahçelerinde Bulunan Tohumlu Bitkilerin Belirlenmesi 1976-1989

Seda YEŞİLYURT, Bahadır KOZ

Talasemi Hastalığı Tahmini İçin Farklı Makine Öğrenmesi Yöntemlerinin Kullanılması ve Karşılaştırılması 1990-2007

Ece Gülşah ABBASOĞULLARI, Faruk Baturalp GUNAY

A Comparative Analysis of Convolutional Neural Network Architectures for Binary Image Classification: A Case Study in Skin Cancer Detection 2008-2022

Şerife Gül KORKUT, Hatice KOCABAŞ, Rifat KURBAN

Yabancı Dilde Okunan Metnin Anlama Durumunun Fonksiyonel Yakın Kızılötesi Spektroskopisi Sinyalleri ve Ardışıl İleri İçsel Mod Fonksiyonu Seçme Yaklaşımı ile Otomatik Belirlenmesi 2023-2035

Ural AKINCIOĞLU, Önder AYDEMİR, Ahmet ÇİL, Muhammed BAYDERE

Heating System Modernisation and Carbon Emission Comparison; Vocational School Example 2036-2049
Süleyman Orkun DEMİRPOLAT, Havva DEMİRPOLAT, Muhammed Kamil ÖDEN

Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Kamulaştırmaya İlişkin Eleştirel Bir Yaklaşım 2050-2068
Bayram UZUN, Volkan YILDIRIM, Fatih TERZİ, Bura Adem ATASOY, Semih UZUN

Software Development with the R Programming Language for Studying Tyrosinase Enzyme Kinetics in Giresun Chanterelle Mushrooms 2069-2081
Evren ALTIOK, Maya MAHFUZ

Water Quality Assessment of the Erfelek Dam Lake in the Context of Drinking Water Treatment Plant, Sinop Municipality, Northern Türkiye 2082-2102
Betül METE, Gül Eda KARADENİZ, Adem BAYRAM

Determination of Heavy Metal Transfer from Soil to Beta vulgaris L. (Sugar Beet) and Evaluation of Human Health Risks 2103-2114
Hayrunisa BÜLBÜL, Zeliha LEBLEBİCİ

ECG Noise Cancellation with Recursive Gauss-Seidel Algorithm 2115-2127
Metin HATUN

Krom(VI) İyonlarının Adsorpsiyonunda Deniz Çayırlarından Üretilen Aktif Karbonun Kullanımı 2128-2142
Kadriye ESEN ERDEN

Synthesis, Characterization, of Antioxidant Activity Mannich Bases from 2-Benzoxalinones 2143-2152
Faika BAŞOĞLU, Eda BECER, Tugba ERCETİN, Hayrettin Ozan GÜLCAN

Analysis of the Total Number of Licensed Athletes Using Artificial Neural Networks for the Future Years in Türkiye 2153-2171
Halil ŞENOL, Halil ÇOLAK, Emre ÇOLAK

Investigation of Sambucus ebulus Plant Extract with Regard to its In-vitro DNA Protective Action, Cytotoxic Effect and Amoebicidal on Acanthamoeba castellanii Trophozoites 2172-2189
Bülent KAYNAK, Gülizar AYDOĞDU, Zeynep KOLÖREN

Araç Uygulamalarında Kullanılan Hibrit Sistemler için PEM Yakıt Pillerinin Elektrokimyasal Modellenmesi 2190-2215
Bulut HÜNER

The Structural and Optical Properties of Polycrystalline Copper Oxide Thin Films Synthesized Using the SILAR Technique 2216-2226
Fatma GÖDE, Ali ÇELİK

Typha latifolia ile Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyasının Adsorpsiyonu; Doğrusal ve Doğrusal Olmayan İzoterm, Kinetik ve Dizayn 2227-2243
Dilek GÜMÜŞ, Fatih GÜMÜŞ

The Role of Flavonoids in the Antimicrobial Activity of Peganum harmala Extract 2244-2257
Didem Verep KOÇ, Aytaç GÜDER, Kerim GÜNEY, Mahmut GÜR, Saim ATEŞ

Otomatik Gerilim Regülatörü Sistemi Denetleyici Tasarımı için Meta-Sezgisel Algoritmaların Performansı 2258-2289
Ömer ÖZTÜRK, Bora ÇAVDAR

Farklı Üretim Tekniklerinin PVA Esaslı Yeşil Kompozit Membranların Gaz Ayırma Özelliklerine Etkisi 2290-2301
Tuğba MUTUK, Taha Yağız KESKİN, Hülya AYKAÇ ÖZEN

Comparison of Optical Parameters of Transparent Metal Oxide CdO and CdAlO Thin Films Produced by Electrochemical Deposition 2302-2310
Fatih ÜNAL

Hazır Beton Üretim Tesislerinin Çevresel Etkilerinin İncelenmesi 2311-2327
Tuğçe AYDIN ÇORA, Nurdan Gamze TURAN

On the Graphical Analysis of a Fuzzy Problem 2328-2337
Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL

Application of a Modified Joint Unscented Kalman Filter for Parameter Estimation of a Class of Mechanical Systems 2338-2357
Altan ONAT

Cam Sektöründe Müşteri Şikayetlerindeki Hata Oranlarına Pareto ve HTEA Uygulaması 2358-2377
İrem DÜZDAR, Tuğçe ÖZDEMİR CİHAN

Kılıç, M. S. (2024). Farklı Metalik Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polikaprolakton Filmlerin Difüzyon Katsayısına Etkisi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1665-1678.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1665-1678, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1415301

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Metalik Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polikaprolakton Filmlerin Difüzyon Katsayısına Etkisi

Muhammet Samet KILIÇ[1*]

Öz

Modifiye elektrotların arzu edilen özelliklere göre tasarlanması (biyo)elektro-katalitik ve (biyo)sensör gibi farklı çalışma alanları için büyük bir çeşitlilik sağlamaktadır. Kullanılacak modifiye filmlerin elektrot yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışı çalışmaların analitik parametrelerine etki etmektedir. Bu çalışmada, modifiye elektrotların (polikaprolakton/iridyum(IV) oksit (PCL/(IrO_2), polikaprolakton/kobalt(II) oksit (PCL/CoO), polikaprolakton/alüminyum oksit (PCL/Al_2O_3) ve polikaprolakton/ferrosen (PCL/Fe $(C_5H_5)_2$)) yüzeylerinde potasyum hekzasiyanoferratın [$K_3Fe(CN)_6$] redoks reaksiyonu döngüsel voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogram dataları ve Randles-Sevcik denklemi yardımıyla her bir kompozit için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Kompozit filmlerin difüzyon katsayısı değerleri birbirleriyle kıyaslanmış ve [$K_3Fe(CN)_6$]'dan sağlanan demir iyonlarının IrO_2 ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinde, hazırlanan diğer modifiye elektrotlara göre daha iyi oksidasyon ve redüksiyon performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Difüzyon katsayısı, Randles-Sevcik denklemi, iridyum oksit, kobalt oksit, alüminyum oksit, ferrosen.

Effect of Polycaprolactone Films Modified with Different Metallic Particles on Diffusion Coefficient

Abstract

Designing modified electrodes according to the desired properties provides a great diversity for different fields of study such as (bio)electro-catalytic and (bio)sensor. The electrochemical behavior of the modified films to be used on the electrode surfaces affects the analytical parameters of the studies. In this study, the redox reaction of potassium hexacyanoferrate [$K_3Fe(CN)_6$] on the surfaces of modified electrodes (polycaprolactone/iridium(IV) oxide (PCL/(IrO_2), polycaprolactone/cobalt(II) oxide (PCL/CoO), polycaprolactone/aluminum oxide (PCL/Al_2O_3) and polycaprolactone/ferrocene (PCL/Fe $(C_5H_5)_2$)) was carried out by cyclic voltammetry technique. Oxidation and reduction diffusion coefficients were calculated for each composite using the voltammogram data and Randles-Sevcik equation. The diffusion coefficient values of the composite films were compared with each other and it was found that the iron ions provided from [$K_3Fe(CN)_6$] showed better oxidation and reduction performance on the surface of the IrO_2 modified electrode than the other prepared modified electrodes.

Keywords: Diffusion coefficient, Randles-Sevcik equation, iridium oxide, cobalt oxide, aluminum oxide, ferrocene.

[1]Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye, msametk@beun.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 05.01.2024 **Kabul/Accepted:** 10.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan elektrotlar dar potansiyel aralığı, düşük tespit limiti, zayıf hassasiyet ve tekrarlanabilirlik gibi konularda sınırlayıcı bir etki yaratabilir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla, elektrot yüzeylerini modifiye etmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Polimerler, redoks-aktif moleküller, nanopartiküller ve elektrot aktivasyonları gibi materyal ve yöntemler kullanılarak elektrotların performansı arttırılmaya çalışılmaktadır. Elektrot modifikasyonu; daha geniş bir yüzey alanı ile artan elektro-katalitik aktivite, elektrot yüzeyinde daha hızlı difüzyon, analit ve elektrot arasında hızlı elektron transferi, hedef analite karşı gelişmiş elektrot hassasiyeti ve daha az girişim sağlayabilmektedir (Doninive ark., 2018; Meenakshive ark., 2021; Sarakatsanouve ark., 2023). Sonuç olarak modifiye elektrotların arzu edilen özelliklere göre tasarlanması (biyo)elektro-katalitik ve (biyo)sensör gibi farklı çalışma alanları için büyük bir verimlilik ve çeşitlilik sağlamaktadır. Metal/metal oksitler, direkt olarak elektrot yüzeylerine farklı tekniklerle veya polimerlerle kompozit oluşturularak kaplanabilen materyallerdir (Zadehnazari, 2023). Yüksek elektrik iletkenlikleri, dayanıklı ve aşınmaya karşı mukavemetli olmaları sebebiyle elektrot modifikasyonlarında sıkça tercih edilmektedirler.

Döngüsel voltametri (CV), elektroaktif türlerin karakterizasyonu için kullanılan çok yönlü elektrokimyasal bir tekniktir. CV, redoks reaksiyonlarında elektron transferi, heterojen hız sabiti, entropi ve difüzyon katsayısı gibi termodinamik ve kinetik parametrelerin değerlendirilmesinde değerli bilgiler sunabilmektedir (Beshahwored, 2020). CV çalışmasından elde edilen veriler yardımıyla Randles-Sevcik denklemi kullanılarak difüzyon katsayısı hesabı yapılabilmektedir. Çözelti içerisindeki bir türün ya da kaplamanın difüzyon katsayısı; sıcaklık, viskozite, elektrolit, kaplama materyali ve elektrot yüzeylerindeki miktarı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Randles-Sevcik denklemi, elektrot tasarımını ve performansını optimize etmenin yanı sıra elektrokimyasal sistemlerin davranışını incelemek için çeşitli uygulamalarda kullanılan önemli bir eşitliktir. Örneğin, Abood ve arkadaşlarının (2019) rapor etmiş olduğu bir çalışmada, MnO_2 nanopartikülleriyle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ile ilaçlarda eser miktarda Mn ölçümü yapabilmek için elektriksel bir yöntem önerilmiştir. Yapılan çeşitli analizlerin yanı sıra tasarlanan elektrodun elektro-oksidasyonu üzerine sıcaklığın etkisi 15-35 ^{0}C aralığında difüzyon katsayılarının karşılaştırılmasıyla incelenmiş ve rapor edilmiştir (Aboodve ark., 2019). Bir başka araştırmada; tarama hızının, sıcaklığın ve solvent ortamının viskozite ve donör sayısı gibi özelliklerinin değiştirilmesinin $Fe(C_5H_5)_2$'nin elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkileri difüzyon katsayılarının hesaplanmasıyla incelenmiştir. Çalışmada, $Fe(C_5H_5)_2$'nin farklı çözücülerdeki difüzyon katsayısının çözücü ortamın viskozitesi ile ters orantılı olduğu rapor edilmiştir (Tsierkezos, 2007). Mundinamani ve Rabinal (2014) çalışmalarında, döngüsel voltametri tekniğinin

süperkapasitörler olarak bilinen enerji depolama cihazlarının karakterizasyonunda ve geliştirilmesinde önemli bir role sahip olduğunu vurgulamış ve elektrokimyasal bir hücrede elektrot, elektrot yüzey modifikasyonu ve elektrolit çözeltisinin rolü üzerine döngüsel voltametrik çalışmalar yürütmüştür. Çalışmada karbon ve antimon ile katkılanmış kalay oksit film, elektrot materyali olarak CV tekniği ile test edilmiştir. Elde edilen voltamogramların aracılığı ile difüzyon katsayıları hesaplanmış ve elektrot materyal seçiminin önemi hesaplanan değerlerle yorumlanmıştır (S.P. Mundinamani, 2014). Rapor edilen bir başka çalışmada ilaç endüstrisi açısından önem arz eden guava suyundaki askorbik asit elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Randles-Sevcik denklemi kullanılarak farklı sıcaklıklar (15-45 ^{0}C) için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Sistemde sıcaklığın etkisi difüzyon katsayıları sonuçlarıyla tespit edilmiş ve sıcaklık artışının difüzyon katsayısı değerini artırdığı rapor edilmiştir (K. B. A. Ang, 2020). Literatür sonuçlarından da anlaşıldığı üzere difüzyon katsayısı elektrokimyanın farklı çalışma alanları için elektrot seçimi, elektrot yüzey modifikasyonu, sıcaklık ve solvent etkisi gibi elektrokimyasal davranışları etkileyen parametrelerin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Difüzyon katsayının tespitiyle, sistemin elektrokimyasal davranışının incelenmesinin yanı sıra söz konusu parametrelerin sistem performansına etkisi tespit edilerek ilgili çalışmalarda optimum şartlar ve malzemeler kullanılabilir.

Bu çalışmada PCL; IrO_2, CoO, Al_2O_3 ve $Fe(C_5H_5)_2$ ile ayrı ayrı katkılanarak dört farklı kompozit malzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler ile altın elektrot yüzeyinde ince filmler oluşturulmuştur. Döngüsel voltametri tekniğinden ve Randles-Sevcik denkleminden faydalanılarak hesaplanan difüzyon katsayısı değerlerine göre, filmlerin etkinliği birbirleriyle kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kimyasallar ve Aparatlar

PCL (ortalama Mn = 80000), IrO_2, CoO, Fe $(C_5H_5)_2$, Al_2O_3, $[K_3Fe(CN)_6]$, sodyum klorür (NaCl) ve diklorometan (99,9%) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler CHI 1040B model potansiyostat (USA) ile yürütülmüştür ve cihaz CH Instruments firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan altın elektrot (Au, çap = 2 mm), platin karşıt elektrot (Pt), Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot ve cam reaksiyon hücre yine aynı firmadan satın alınmıştır. RK 100 H Sonorex marka ultrasonik banyo, Bandelin (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Elektrot Temizleme Prosedürü

Deneysel düzenek, çalışma elektrodu (Au), referans elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (Pt), cam reaksiyon hücresi ve potansiyostattan oluşmaktadır. Au elektrot yüzeyi her kullanımdan önce birkaç aşamalı temizlik işleminden geçirilmiştir. Öncelikle, 1-0,3-0,05 mikron boyutundaki üç farklı γ-alüminyum tozu (elektrot temizleme kiti) ile zımparalanarak temizlenmiş ve daha sonrasında ultra saf su ile yıkanmıştır. Ardından Au elektrot, 50 mM potasyum hidroksit (KOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2, %25) içeren sulu bir çözeltide 10 dakika boyunca bekletilmiş ve tekrar ultra saf su ile yıkanmıştır. Temizleme prosedürünün son basamağında, elektrodun yaklaşık 2 dakika boyunca CV çekimi yapılmıştır, CV taranan her potansiyel değerinde kararlı hal akımına ulaşılana kadar sürdürülmüştür (deneysel parametreler; 50 mM KOH içeren çözeltide, +0,05 V s^{-1} tarama hızında ve +0,2 – +1,2 V arasında). Elektrot son bir kez ultra saf su ile yıkanmış ve yüzey oda sıcaklığında kurutulmuştur.

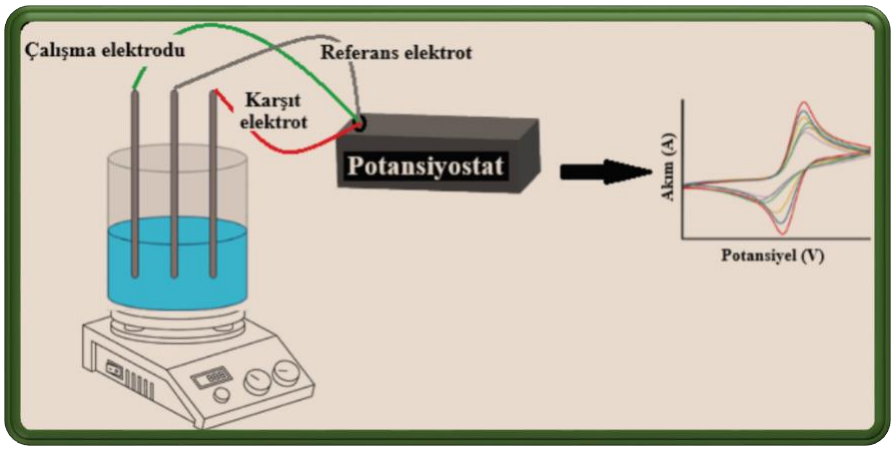
2.3. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanışı

40 mg PCL, 40 mL diklorometanda çözülerek 10 mg mL^{-1} konsantrasyonuna sahip bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti 10'ar mL olacak şekilde 4 eşit parçaya bölünmüştür. Konsantrasyonları 10 mM olacak şekilde hesaplanan IrO_2 (0,0224 g), CoO (0,0075 g), Al_2O_3 (0,0102 g) ve $Fe(C_5H_5)_2$ (0,0186 g); 4 eşit parçaya bölünen 10 mL'lik PCL çözeltilerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve farklı metalik parçacık içeren 4 çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 1 litre su içeren ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilmiş ve metalik parçacıkların çözeltiler içerisinde disperse olması sağlanmıştır (Dickson ve ark., 2012). $\pi d^2/4$ formülüne (π = 3,14, d: çap) göre 0,0314 cm^2'lik alana sahip, 4 adet Au elektrot yüzeyine PCL/IrO_2, PCL/CoO, PCL/Al_2O_3 ve PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ çözeltilerinden (her bir Au elektroda sadece bir metalik parçacık içeren çözelti damlatılmıştır) ayrı ayrı 3'er µL damlatılmış ve oda sıcaklığında çözücüsünün uçması beklenmiştir.

2.4.Elektrokimyasal Ölçümler

Deneysel düzenek, potansiyostat ile bağlantısı olan ve bir reaksiyon hücresi içerisine daldırılmış üçlü elektrot sisteminden (çalışma elektrodu, referans elektrot (Ag/AgCl) ve karşıt elektrot (Pt çubuk)) oluşmaktadır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1'de sunulmuştur. Deneysel ölçümler, CV tekniği ile (-0,2) – (+0,6) V'luk potansiyel aralığında, (+0,01) – (+0,8) V s^{-1} arasında değişen tarama hızlarında, 10 mM [$K_3Fe(CN_6)$] ve 100 mM NaCl içeren 10 mL'lik bir çözelti

ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir tarama hızında 4 segment (2 döngü) olarak kaydedilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar 25 ^{o}C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Üçlü elektrot sistemi ve bağlantılarının şematik gösterimi.

3. Bulgular ve Tartışma

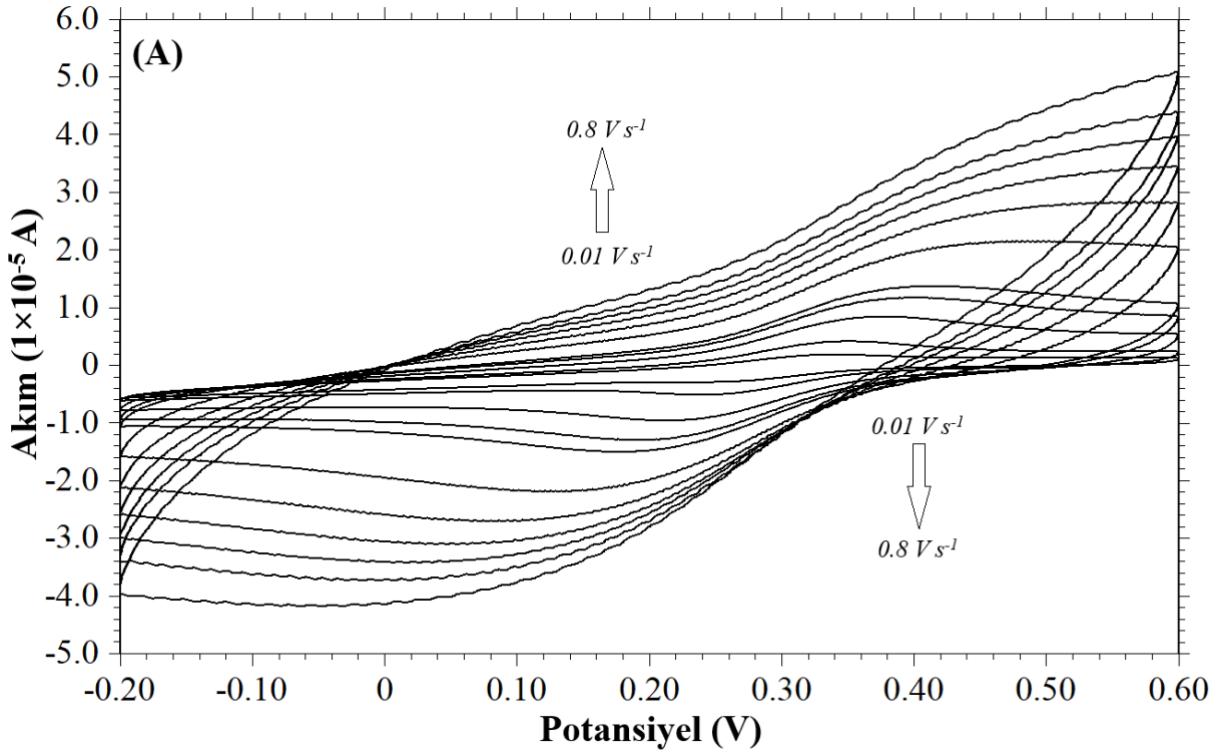
3.1. Döngüsel Voltametri Analizleri ve Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

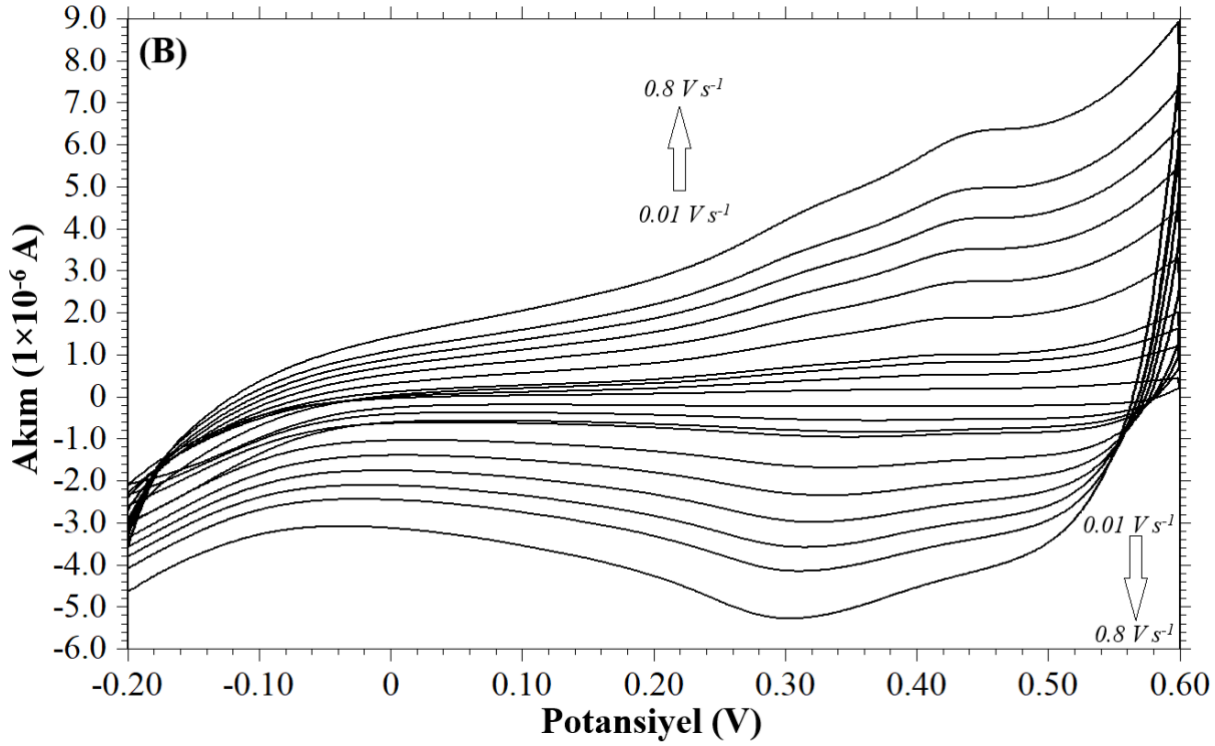
CV tekniği malzemelerin elektrokimyasal davranışı hakkında nitel inceleme sağlayan ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. CV ile elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin hızlı bir şekilde bulunabilmesi ve ortamın redoks süreci üzerindeki etkisinin incelenebilmesi, tekniği öne çıkaran özelliklerdendir (Beshahwored, 2020). Bu özelliklerden hareketle, farklı malzemelerle kaplı yüzeylerin elektrokimyasal davranışları incelenerek tasarlanan sistem için en uygun materyal seçimi yapılabilir. Bu amaçla deneylerde elektroaktif bir malzeme olan $[K_3Fe(CN_6)]$'ün redoks reaksiyonlarından faydalanılmış ve ilgili reaksiyon Eşitlik 1'de sunulmuştur. Reaksiyonun sağ tarafa kayması oksidasyonu, sol tarafa kayması redüksiyonu göstermektedir. Farklı metalik malzemelerle hazırlanan 4 farklı çalışma elektrodu Bölüm 2.3'de açıklandığı gibi hazırlanmıştır.

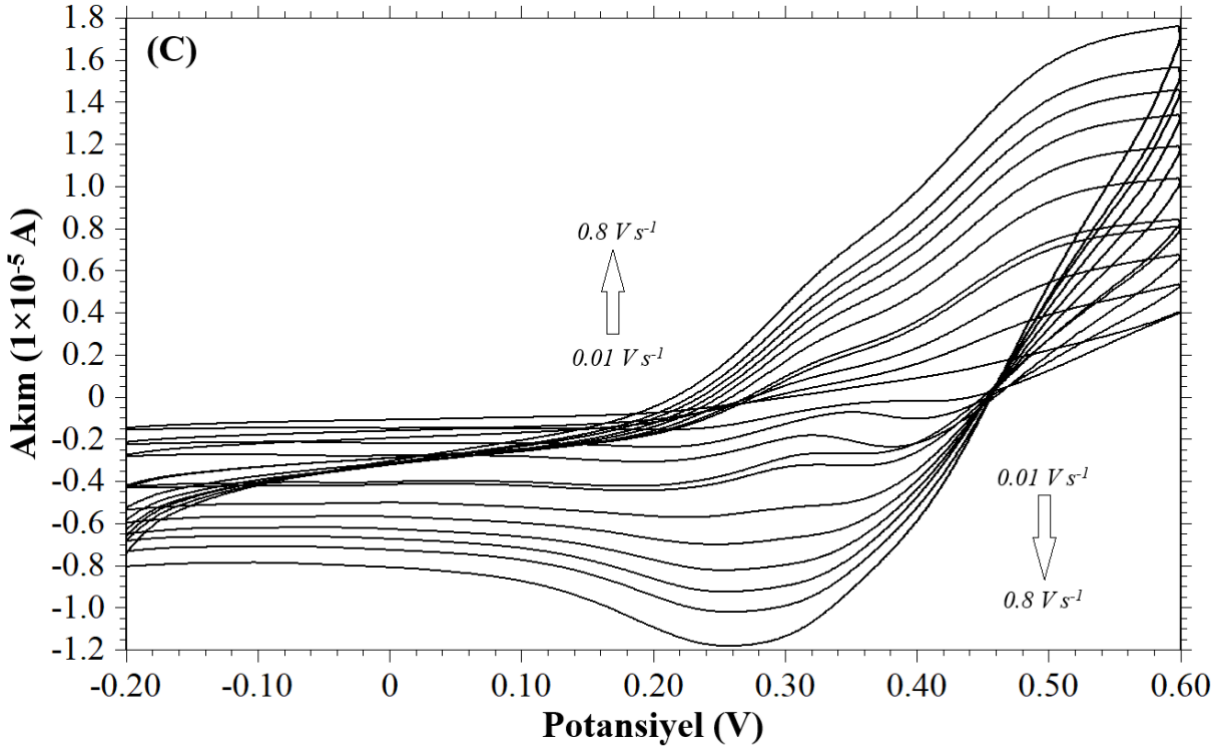
$[K_3Fe(CN_6)]$ ve NaCl ile hazırlanan sulu bir çözelti ortamında CV tekniği ile her bir elektrot için, (+0,01) – (+0,8) V s^{-1} aralığında değişen artan tarama hızlarında ölçümler alınmıştır (Bölüm 2.4.) Au/PCL/IrO_2, Au/PCL/CoO, Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$, Au/PCL/Al_2O_3 çalışma elektrotları için elde edilen voltamogramlar Şekil 2'de sunulmuştur. Şekil 2'de sunulan grafikler incelendiğinde, tarama hızının artması ile voltamogramların genişlediği (pozitif ve negatif yönde) ve akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm voltamogramlarda gözlemlenen pikler, $[K_3Fe(CN_6)]$'ün modifiye elektrot yüzeylerindeki oksidasyon ve redüksiyonunu göstermektedir. Elektrot yüzeylerinin farklı metalik materyallerle modifiye edilmiş PCL ile kaplanması, $[K_3Fe(CN_6)]$'ün elektrot yüzeylerindeki

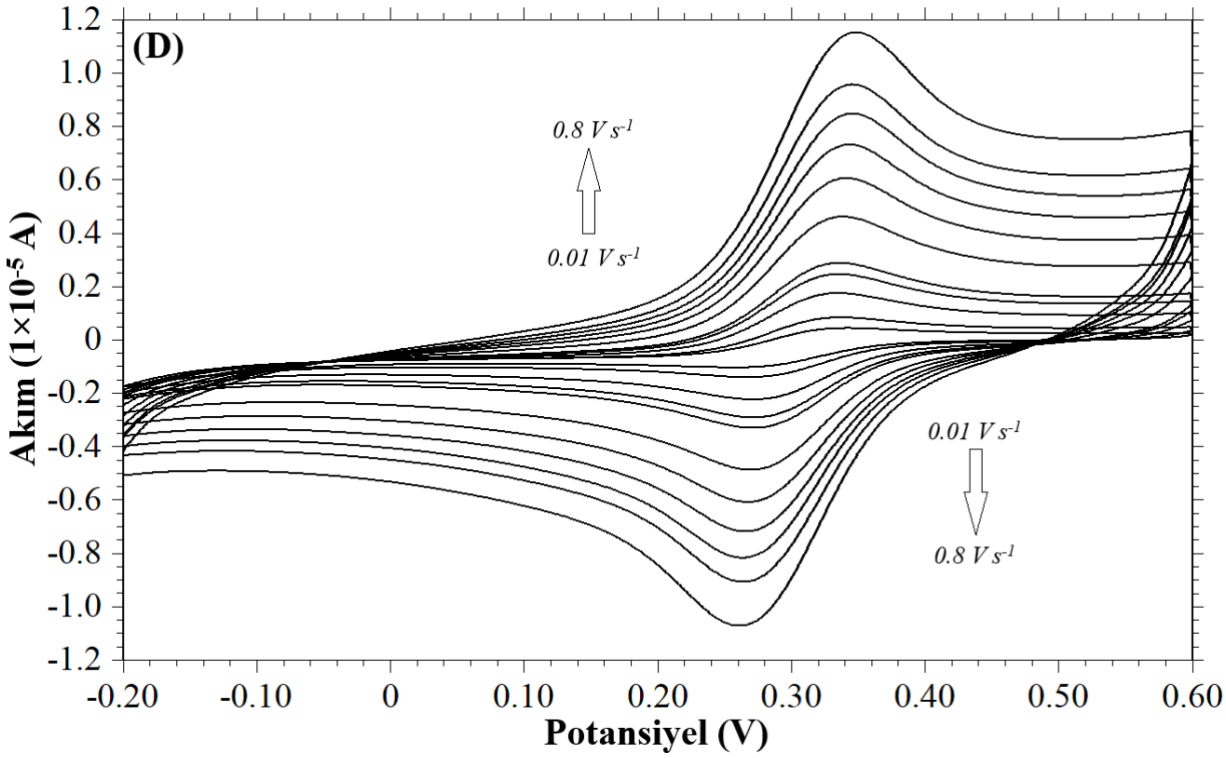
elektrokimyasal davranışını doğrudan etkilemektedir. Bu durum Şekil 2'de, voltamogramların karakteristik şekillerinin yanı sıra oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerindeki küçük değişimler ile gözlenmektedir. [$K_3Fe(CN_6)$]'ün oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri yaklaşık olarak sırasıyla Au/PCL/IrO_2 için 0,40 V ve 0,15 V, Au/PCL/CoO için 0,45 V ve 0,30 V, Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ için 0,40 V ve 0,26 V ve Au/PCL/Al_2O_3 için 0,34 V ve 0,26 V olarak tespit edilmiştir.

$Fe(CN_6)^{4-} \leftrightarrow Fe(CN_6)^{3-} + e^-$……(Eşitlik 1)




(B)
0.8 V s-1
0.01 V s-1
0.01 V s-1
0.8 V s-1
Akım (1×10-6 A)
Potansiyel (V)


(C)
0.8 V s-1
0.01 V s-1
0.01 V s-1
0.8 V s-1
Akım (1×10-5 A)
Potansiyel (V)



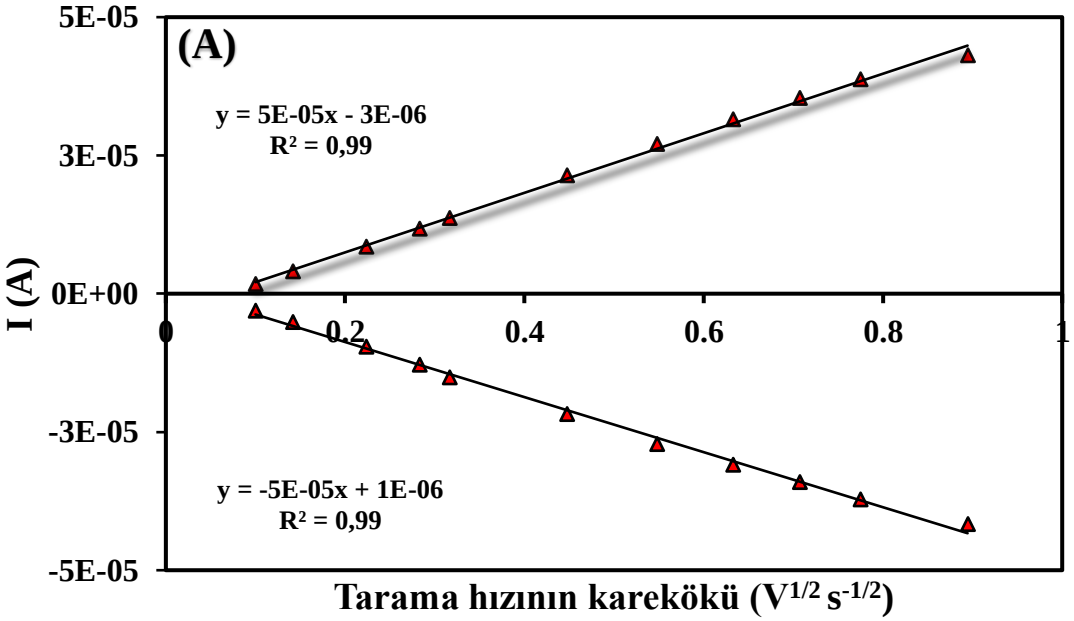
Şekil 2. Au/PCL/IrO_2 **(A)**, Au/PCL/CoO **(B)**, Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ **(C)** ve Au/PCL/Al_2O_3 **(D)** modifiye çalışma elektrotları için elde edilen döngüsel voltamogramlar (potansiyel aralık; -0,2 – +0,6 V s^{-1}, tarama hızı; +0,01 – +0,8 V s^{-1}, çalışma ortamı; 10 mM [$K_3Fe(CN_6)$] ve 100 mM NaCl içeren sulu çözelti).

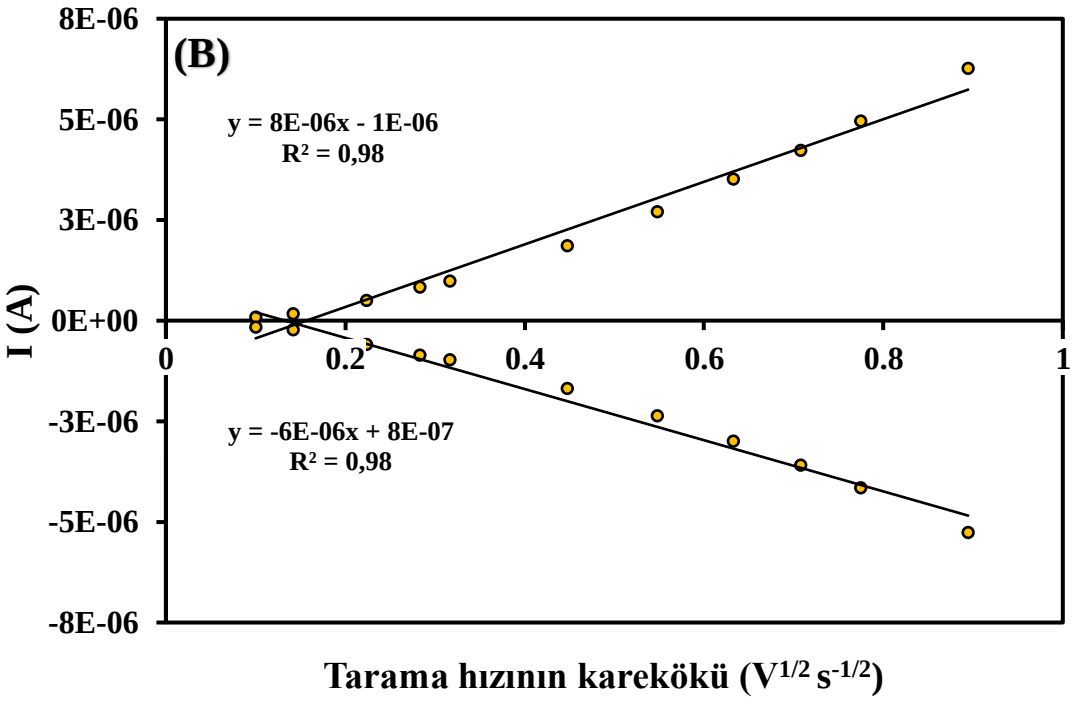
Au/PCL/IrO_2, Au/PCL/CoO, Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$, Au/PCL/Al_2O_3 modifiye elektrotlarının voltamogramlarından elde edilen redoks akımları ile tarama hızının karekökü kullanılarak, çalışma elektrotlarının her birinin grafiği çizilmiş ve doğrusal eğriler, Şekil 3'de sunulmuştur. Elektrot yüzeylerinin farklı metallerle modifiye edilmesi,yüzeylerde gerçekleşen redoks dönüşümlerine pozitif katkı sağlamıştır. Söz konusu redoks dönüşümlerinden elde edilen anodik ve katodik akımların büyüklüğü, yüzeyin elektron transferindeki etkinliğini yansıtmaktadır. Randles-Sevcik denklemi, sadece tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar için kullanılan bir denklemdir. Bu denklem, farklı metaller ile modifiye edilen elektrotların difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmış ve ilgili formül Eşitlik 2'de sunulmuştur.

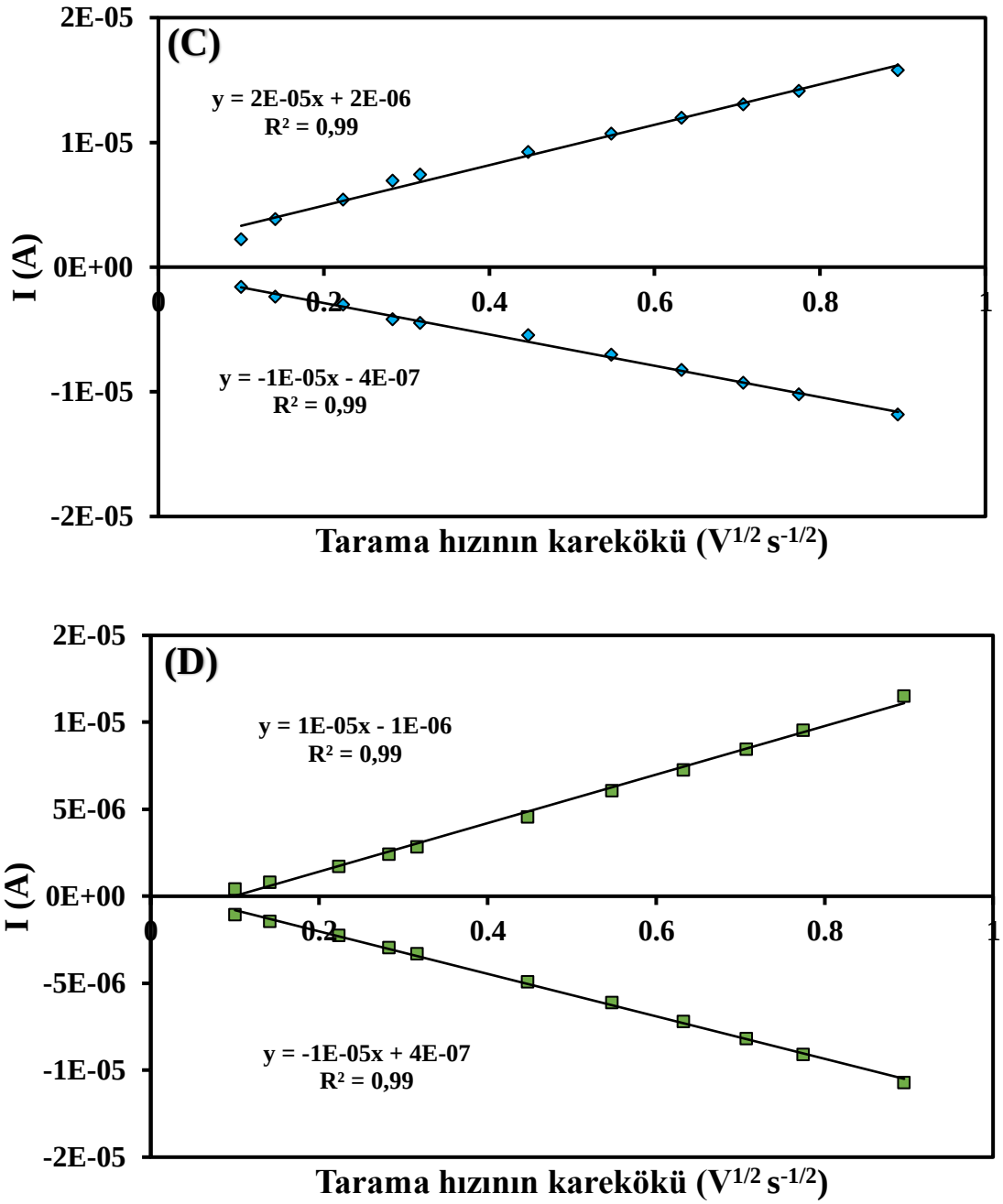
$$I_p = (2{,}69\times10^5) \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times \upsilon^{1/2} \quad \text{.....(Eşitlik 2)}$$

Formülde, *Ip*; tepe akımını (A), *n* elektron sayısını, *A* elektrot alanını (cm^2), *D* difüzyon katsayısını ($cm^2\ s^{-1}$), *C* analit konsantrasyonunu (mol cm^{-3}) ve υ tarama hızını (V s^{-1}) ifade etmektedir. Her bir modifiye elektrot için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları, ilgili formülasyonla hesaplanmış ve Tablo 1' de sunulmuştur. Tablo 1'e göre oksidasyon difüzyon katsayıları için sıralama, Au/PCL/IrO_2 > Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ > Au/PCL/Al_2O_3 > Au/PCL/CoO ve redüksiyon

difüzyon katsayıları için ise Au/PCL/IrO_2 > Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ = Au/PCL/Al_2O_3 > Au/PCL/CoO şeklinde olmuştur. Au/PCL/IrO_2 elektrodunun oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayısı değerlerinin diğer elektrotlarla kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon difüzyon katsayıları için bu farkın 6-39 kat arasında, redüksiyon difüzyon katsayıları için ise 25-69 kat arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bu sonuçtan, IrO_2 ile modifiye edilmiş elektrotun demir iyonunun redoks reaksiyonunda, hazırlanan diğer modifiye elektrotlara kıyasla daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Difüzyon katsayısının yüksek oluşu, ortamda bulunan demir iyonlarının filmin iç bölgelerine kadar etkin bir şekilde difüzlenebildiğini göstermiştir. Bu sonucun nedeni, IrO_2'nin hazırlanan PCL tabanlı modifiye çözelti içerisinde daha iyi disperse olması ve bu durumun elektrot yüzeyindeki filmin homojenliğini etkilemesi olarak düşünülebilir. Bu sonuç ayrıca, elektrot yüzeyini saran filmin demir iyonlarına elektron aktarmasındaki/iyonlardan elektron çekilmesindeki performansının başarılı olduğunun da göstergesidir. Bu sayede, IrO_2 ile modifiye edilen PCL filmi, ileride yapılacak çalışmalar için elektrot yüzeyinde demir iyonlarının yükseltgenme/indirgenmesinde yüksek performans göstermesi sebebiyle önerilmektedir. IrO_2; metalik iletkenlik, yük depolama kapasitesi, katalitik aktivite ve stabilite özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalar için elektrot malzemesi/filmi olarak büyük ilgi görmektedir (Hosseinive ark., 2022). Ayrıca biyouyumluluk, korozyon direnci ve düşük empedans göstermesi, IrO_2'i implante elektrotlarda da tercih edilen bir malzemeye dönüştürmektedir. Literatürde IrO_2, nehir suyu arıtımı (Wangve ark., 2020), oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) (Daiane Ferreira da Silvave ark., 2021), pH algılama (Chouve ark., 2022), glikoz biyosensörü (Jeonve ark., 2024), hidrojen peroksitin ve dihidronikotinamid adenin dinükleotidi oksidasyonu gibi çalışmalarda yüksek katalitik aktivitesi sebebiyle elektrot filmi olarak etkin bir şekilde kullanılmış ve rapor edilmiştir (Shimve ark., 2012; Youve ark., 2004). Bu çalışmaların yanı sıra yapılan bir araştırma makalesinde, enerji dağılımlı X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ile farklı kronoamperometrik koşullarda yüksek oranda hidratlanmış IrOx filmlerinin kinetiği incelenmiştir. Çalışmada difüzyon katsayısı hesabı yapılmış ve Ir(III)/Ir(IV) çifti için redüksiyon değeri 4.3×10^{-6} cm^2 s^{-1} ve oksidasyon değeri 3.8×10^{-6} cm^2 s^{-1} olarak rapor edilmiştir (Achillive ark., 2023). Bu araştırmada hesaplanan redüksiyon ve oksidasyon difüzyon katsayısı değerleri, PCL/IrO_2 modifiye elektrotu ile kıyaslanmıştır. PCL/IrO_2 modifiye elektrotu difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla 8,4-9,2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.


(A)
y = 5E-05x - 3E-06
R² = 0,99
y = -5E-05x + 1E-06
R² = 0,99
I (A)
5E-05
3E-05
0E+00
-3E-05
-5E-05
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Tarama hızının karekökü (V1/2 s-1/2)


(B)
y = 8E-06x - 1E-06
R² = 0,98
y = -6E-06x + 8E-07
R² = 0,98
I (A)
8E-06
5E-06
3E-06
0E+00
-3E-06
-5E-06
-8E-06
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Tarama hızının karekökü (V1/2 s-1/2)



Şekil 3. $Au/PCL/IrO_2$ **(A)**, Au/PCL/CoO **(B)**, $Au/PCL/Fe(C_5H_5)_2$ **(C)** ve $Au/PCL/Al_2O_3$ **(D)** voltamogramlarından elde edilen redoks akımlarına karşı tarama hızının karekökünün grafikleri.

Tablo 1. Modifiye çalışma elektrotları için hesaplanan oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları.

Elektrot tasarımı	*Oksidasyon difüzyon katsayısı ($cm^2\ s^{-1}$)*	*Redüksiyon difüzyon katsayısı ($cm^2\ s^{-1}$)*
Au/PCL/IrO_2	$3{,}50\times10^{-5}$	$3{,}50\times10^{-5}$
Au/PCL/CoO	$8{,}97\times10^{-7}$	$5{,}05\times10^{-7}$
Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$	$5{,}61\times10^{-6}$	$1{,}40\times10^{-6}$
Au/PCL/Al_2O_3	$1{,}40\times10^{-6}$	$1{,}40\times10^{-6}$

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, dört farklı metalik malzeme içeren kompozitlerin altın elektrot yüzeylerine ince film şeklinde kaplanması sağlanmıştır. Çalışma elektrotlarının [$K_3Fe(CN_6)$] ortamında değişen tarama hızlarında döngüsel voltamogramları kaydedilmiş ve bu sonuçlardan faydalanarak Randles-Sevcik denklemiyle oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Çalışma elektrotları için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları sırasıyla Au/PCL/IrO_2 için $3{,}50\times10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$ ve $3{,}50\times10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$, Au/PCL/$Fe(C_5H_5)_2$ için $5{,}61\times10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$ ve $1{,}40\times10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$, Au/PCL/Al_2O_3 için $1{,}40\times10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$ ve $1{,}40\times10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$, Au/PCL/CoO için $8{,}97\times10^{-7}$ $cm^2\ s^{-1}$ ve $5{,}05\times10^{-7}$ $cm^2\ s^{-1}$ olarak bulunmuştur. Au/PCL/IrO_2 elektrodunun oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayısı değerlerinin, diğer modifiye elektrotlarla kıyaslandığında, sırasıyla 6-39 ve 25-69 kat aralığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. [$K_3Fe(CN_6)$]'den gelen demir iyonlarının IrO_2 ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinde daha iyi oksidasyon ve redüksiyon performansı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu performansından dolayı IrO_2'nin, (biyo)sensör ve biyolojik yakıt hücresi gibi (biyo)kimyasal reaksiyonları kullanan çalışma alanlarında etkin bir modifikasyon materyali olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonuçları, elektrokimyasal sistemlerde difüzyon katsayısı değerlerinden yararlanarak ince film modifikasyonunun ve elektrot yüzeyindeki performansının etkisini ortaya koymaktadır.

Yazarların Katkısı

Yazar makaleyi tek başına tamamlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Abood, E. S., Mashkoor, M. S., & Jouda, A. M. (2019). Cyclic Voltammetry study for MnO_2 Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *Nano Biomedicine and Engineering*, *11*(4).

Achilli, E., Minelli, S., Casale, I., He, X., Agostini, G., Spinolo, G., Ghigna, P., Minguzzi, A., & Vertova, A. (2023). Determining the proton diffusion coefficient in highly hydrated iridium oxide films by energy dispersive X-ray absorption spectroscopy. *Electrochimica Acta*, *444*, 142017.

Beshahwored, S. S. (2020). Cyclic voltammetric (CV) evaluation of electro chemical behaviors of $K_3[Fe(CN)_6]$ and uric acid. *International Research Journal of Natural Sciences*, *8*(2), 52-59.

Chou, S.-C., Hsieh, Y.-C., Cheang, W.-H., Sun, B.-Y., Chu, C.-Y., Chen, S.-Y., Chiao, J.-C., & Wu, P.-W. (2022). A flexible IrO_2 membrane for pH sensing. *Scientific Reports*, *12*(1), 11712.

Daiane Ferreira da Silva, C., Claudel, F., Martin, V., Chattot, R., Abbou, S., Kumar, K., Jiménez-Morales, I., Cavaliere, S., Jones, D., & Rozière, J. (2021). Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported IrOx electrocatalysts. *ACS Catalysis*, *11*(7), 4107-4116.

Donini, C. A., da Silva, M. K. L., Simões, R. P., & Cesarino, I. (2018). Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estriol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *809*, 67-73.

Hosseini, M. G., Hosseini, M. M., & Ahadzade, I. (2022). The use of silica in IrO2-based DSA type electrode: An efficient approach to construct cost-effective, potent electrodes for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, *285*, 126086.

Jeon, J. H., Lim, H.-R., Park, J. Y., & Choa, Y.-H. (2024). Iridium oxide-based non-enzymatic glucose sensor: Superior electro-catalytic performance in biological environmental media. *Environmental Research*, *252*, 118772.

K. B. A. Ang, C. M. L., H. M. O. Yu, M. Uy, A. N. Soriano, N. P. Dugos. (2020). Determination of diffusion coefficients and antioxidant activities of ascorbic acid in guava juice using cyclic voltammetry. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, *778*, 1-9, Article 012037.

Meenakshi, S., Rama, R., Pandian, K., & Gopinath, S. C. B. (2021). Modified electrodes for electrochemical determination of metronidazole in drug formulations and biological samples: An overview. *Microchemical Journal*, *165*.

S.P. Mundinamani, M. K. R. (2014). Cyclic voltammetric studies on the role of electrode, electrode surface modification and electrolyte solution of an electrochemical cell. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, *7*(9), 45-52.

Sarakatsanou, C., Karastogianni, S., & Girousi, S. (2023). Promising electrode surfaces, modified with nanoparticles, in the sensitive and selective electroanalytical determination of antibiotics: A review. *Applied Sciences*, *13*(9).

Shim, J. H., Lee, Y., Kang, M., Lee, J., Baik, J. M., Lee, Y., Lee, C., & Kim, M. H. (2012). Hierarchically driven IrO_2 nanowire electrocatalysts for direct sensing of biomolecules. *Anal Chem*, *84*(8), 3827-3832.

Tsierkezos, N. G. (2007). Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, *36*(3), 289-302.

Wang, H., Wang, J., Bo, G., Wu, S., & Luo, L. (2020). Degradation of pollutants in polluted river water using Ti/IrO2–Ta2O5 coating electrode and evaluation of electrode characteristics. *Journal of Cleaner Production*, *273*, 123019.

You, T., Niwa, O., Kurita, R., Iwasaki, Y., Hayashi, K., Suzuki, K., & Hirono, S. (2004). Reductive H_2O_2 detection at nanoparticle iridium/carbon film electrode and its application as L-glutamate enzyme sensor. *Electroanalysis*, *16*(1-2), 54-59.

Zadehnazari, A. (2023). Metal oxide/polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *62*(5), 655-700.

Erden Kopar, E. (2024). *Boletus edulis* Biyokütlesi ile Direct Blue 2 Boyar Maddesinin Giderimi: Sorpsiyon Kinetikleri ve İzoterm Karakteristiği. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1679-1693.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1679-1693, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1418198

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Boletus edulis Biyokütlesi ile Direct Blue 2 Boyar Maddesinin Giderimi: Sorpsiyon Kinetikleri ve İzoterm Karakteristiği

Emre ERDEN KOPAR[1*]

Öz

Bu çalışmada, *Boletus edulis* biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Direct Blue 2 boyar maddesinin giderimi çalışılmıştır. Bu amaçla biyosorbent olarak hazırlanan *B. edulis* biyokütlesi ile farklı koşullarda DB2 giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Biyosorbent miktarı, başlangıç DB2 derişimi, pH, biyosorpsiyon sıcaklığı ve sürenin optimizasyonunun ardından izoterm, kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre, 0,02 g/0,02 L biyosorbent miktarının kullanıldığı koşullarda biyosorpsiyon kapasitesi pH:3,0'te 25 ºC'de 200 mg/L başlangıç DB2 derişimi için 136,149±0,801 mg/g bulunmuştur. Biyosorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izoterm modeline uyumlu, biyosorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Direct Blue 2, *Boletus edulis*, Biyosorpsiyon.

Removal of Direct Blue 2 Dyestuff by *Boletus edulis* Biomass

Abstract

In this study, the removal of Direct Blue 2 dyestuff from aqueous solutions by *Boletus edulis* biomass was investigated. For this purpose, DB2 removal was investigated under different conditions with *B. edulis* biomass prepared as biosorbent. After optimization of biosorbent amount, initial DB2 concentration, pH, temperature and time, isotherm, kinetics and thermodynamics were calculated. According to the obtained data, the biosorption capacity was found to be 136.149±0,801 mg/g for 200 mg/L initial DB2 concentration at 25 ºC at pH: 3.0 under conditions where 0.02 g biosorbent amount was used. The biosorption process was fitted with the pseudo-second order kinetic model and Freundlich isotherm model, and the biosorption was found to be exothermic.

Keywords: Direct Blue 2, *Boletus edulis*, Biosorption.

[1]Ege Üniversitesi, Biyokimya Bölümü, Fen Fakültesi, İzmir, Türkiye, emre.erden@ege.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 11.01.2024 **Kabul/Accepted:** 21.06.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Sentetik boyalar, tekstil, deri tabaklama, kağıt ve kağıt hamuru ve gıda işleme endüstrilerinde yüksek talep gören önemli ham maddelerdir. Dünya genelinde yılda yaklaşık 7 x 10^5 ton farklı sentetik boyanın üretildiği, tekstil endüstrisinde ise yılda yaklaşık 10 000 tondan fazla üretilen boyanın kullanıldığı rapor edilmiştir (Sen ve ark., 2011). Tekstil endüstrisinde kullanılan bu boyaların atık sulara karışması sonucu önemli çevre sorunları ortaya çıkmaktadır (Mutlu ve Kılıç Apar, 2023). Endüstriyel boyaların düşük miktarlarının bile nehir ve göllere boşaltılması sonucu bulanıklık miktarı artmakta, sucul ekosisteme zarar vermekte ve temiz su kaynaklarını kirletmektedir (Mazloomi ve ark., 2018; Ramavandi ve ark., 2019; Bonyandi ve ark., 2022).

Atık su arıtım yöntemleri arasında sıklıkla kullanılan elektrokoagülasyon, kimyasal çöktürme, oksidasyon (Cüce ve Temel, 2021a; Cüce ve Temel, 2023), iyon değişimi gibi geleneksel yöntemlerin pahalı olması, işlemin uzun sürmesi ve toksik atıkların oluşması gibi bazı olumsuz yönlerinin olması nedeniyle son yıllarda modern yöntemler arasında yer alan sorpsiyon yöntemi araştırmacılar tarafından oldukça fazla çalışılmaktadır (Adel ve ark., 2021; Sinha ve ark., 2021). Sorpsiyon yönteminin düşük miktarlardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında uygun, verimli, düşük maliyetli (Gürel, 2017; Namal ve Kalipci, 2020; Cüce ve Temel, 2021b) ve kullanılan sorbentin tekrar kullanımına olanak sağlaması gibi birçok avantajı mevcuttur (Dehghani ve ark., 2020; Göçenoğlu Sarıkaya 2022; Başkan ve ark., 2023).

Canlı ya da ölü biyolojik malzemelerin kullanıldığı biyosorpsiyon yönteminde biyosorbent olarak bakteri (Li ve ark., 2019), mantar (Göçenoğlu Sarıkaya ve Erden, 2020), maya (Erdem ve ark., 2016), alg (Bonyandi ve ark., 2022), kefir (Erdoğdular ve Kılıç Apar, 2021), endüstriyel/tarımsal atıklar kullanılabilmektedir. Canlı hücrelerin kullanıldığı aktif biyosorpsiyon yönteminde sorbentin tekrar kullanımına olanak sağlayamaması, aşırı derişik kirletici ortamlarından kolaylıkla etkilenerek hücrelerin ölmesi ve hücrelerin canlılığını koruyabilmek için devamlı besiyeri eklenmesi gibi bazı dezavantajları mevcuttur (Göçenoğlu Sarıkaya, 2021). Ölü hücrelerin kullanıldığı pasif biyosorpsiyon yönteminde ise kullanılan sorbentin rejenere edilerek tekrar kullanıma olanak sağlaması en büyük avantajdır. Böylelikle bu yöntemle verimli ve ekonomik olarak kirleticilerin giderimi gerçekleştirilebilir (Puchana-Rosero ve ark., 2017).

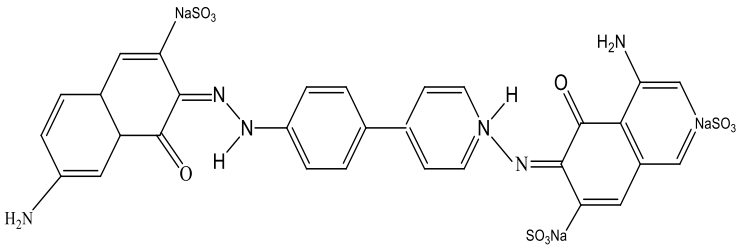
Mantarların kullanıldığı biyosorpsiyon yönteminde, mantar hücre duvarının yapısında bulunan hidroksil, karboksil, amid ve amino gibi bazı fonksiyonel gruplar, biyosorpsiyon yöntemini iyileştirerek ağır metal, boya ve antibiyotiklerin bağlanmasını kolaylaştırır (Raja ve ark., 2015; Lacerda ve ark., 2019; Asliyüce, 2023). Biyosorbent olarak kullanılan filamentli mantarların biyokütlesi, yüksek yüzey alanı nedeniyle genellikle biyosorpsiyon çalışmalarında tercih edilmektedir (Aracagök, 2022).

B. edulis halk arasında çörek mantarı, ayı mantarı, porçini ya da bolet mantarı olarak bilinmektedir. Polisakkarit, karbohidrat, protein ve aminoasit içeriğinin yanı sıra, çinko, demir, mangan, bakır, B vitamini, askorbik asit ve tokoferol açısından da oldukça zengindir (Tan ve ark., 2022). Avrupa, Çin, Japonya gibi ülkelerin yanı sıra Türkiye'de de yetişmektedir (Sarikurkcu ve ark., 2008). Son yıllarda atık su arıtımında ucuz, etkin ve çevre dostu sorbentlere artan ilgi nedeniyle özellikle mantar kaynaklı biyokütlelerin atık su arıtımında kullanımı oldukça önemlidir. Farklı fungal biyosorbentlerin atık sulardan boyar madde gideriminde kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. 2017 yılında yapılan bir çalışmada fiziksel ve termal işlemlerle inaktive edilen *Trametes* sp. ile sulu çözeltilerden Acid Blue 161 boyar maddesinin % giderimi % 89,47 olarak rapor edilmiştir (Puchana-Rosero ve ark., 2017). 2021 yılında yapılan bir başka çalışmada, *Aspergillus carbonarius* ve *Penicillium glabrum* biyosorbent olarak kullanılmış ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre *A. carbonarius* ve *P. glabrum*'un metilen mavisi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 21,88 ve 16,67 mg/g olarak bulunmuştur (Bouras ve ark., 2021). 2020 yılında yapılan bir başka çalışmada ise Direct Blue 2 boyar maddesinin gideriminde *Agaricus campestris* biyokütlesi kullanılmış, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 38,56 mg/g, % tutunma miktarı ise % 93,39 olarak bulunmuştur (Göçenoğlu Sarıkaya ve Erden, 2020). Bu çalışmada Boletaceae familyasının bir üyesi olan *Boletus edulis* mantarından hazırlanan biyokütlenin sulu çözeltilerden Direct Blue 2 boyar maddesinin gideriminde biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan literatür taramasına göre, atık su arıtımında *B. edulis*'in biyosorbent olarak kullanımı rapor edilmemiştir. 2020 yılında yapılan bir çalışmada, *B. edulis*'ten izole edilen lakkaz enziminin immobilizasyonu ile Reaktive Blue-19 boyar maddesinin arıtımı çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre immobilize enzimin boyar maddeyi % 91 oranında giderdiği rapor edilmiştir (Tuncay ve Yagar, 2020). Bu çalışmadan elde edilen verilere göre, *B. edulis* biyokütlesinin ilk defa biyosorbent olarak kullanımı rapor edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

C.I. Direct Blue 2 (diazo-boyar madde, $C_{32}H_{21}N_6Na_3O_{11}S_3$) boyar maddesi (Şekil 1) Burboya Firması'ndan temin edilmiştir. NaOH (≥ % 98) ve HCl (% 37) Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar analitik derecededir.



Şekil 1. Direct Blue 2 boyar maddesinin kimyasal yapısı

2.2. Biyosorbentin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

B. edulis Karen Organik Mantar firmasından (İzmir, Türkiye) temin edilmiştir. Biyosorbentin hazırlanmasında *B. edulis* saf su ile 3 defa yıkandıktan sonra etüvde (70 ºC) kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle homojenizatör yardımıyla parçalandıktan sonra eleklerden geçirilerek farklı boyutlarda elde edilmiş, ilerleyen çalışmalarda kullanılmak üzere (212-300 µm boyut aralığında) muhafaza edilmiştir.

Biyosorbentin fonksiyonel gruplarının aydınlatılabilmesi ve morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum BX FTIR System) ile spektrumları (Şekil 1) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM, ZEISS EVO 40) ile yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 2).

2.3. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli çalışma sisteminde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri toplam çalışma hacmi 20 mL olacak şekilde 50 mL'lik erlenlerde yürütülmüştür. Çalışmalarda önce biyosorbent miktarı (0,008; 0,016; 0,02 g) belirlenmiş, daha sonra pH değeri (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0), başlangıç DB2 derişimi (50, 75, 100, 150, 200 mg/L), ortam sıcaklığı (25, 35, 45 ºC) ve biyosorpsiyon süresi (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120 dakika) optimize edilmiştir. Çalışmalar orbital çalkalamalı inkübatör (Innova40-New Brunswick Scientific) içerisinde, 125 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalar 2 tekrarlı (n: 2) çalışılmıştır. Ölçümler Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrometre ile gerçekleştirilmiş (λ_{max}: 568 nm) ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) (Denklem 1) ve giderim yüzdesi ($\%\ G$) (Denklem 2) hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

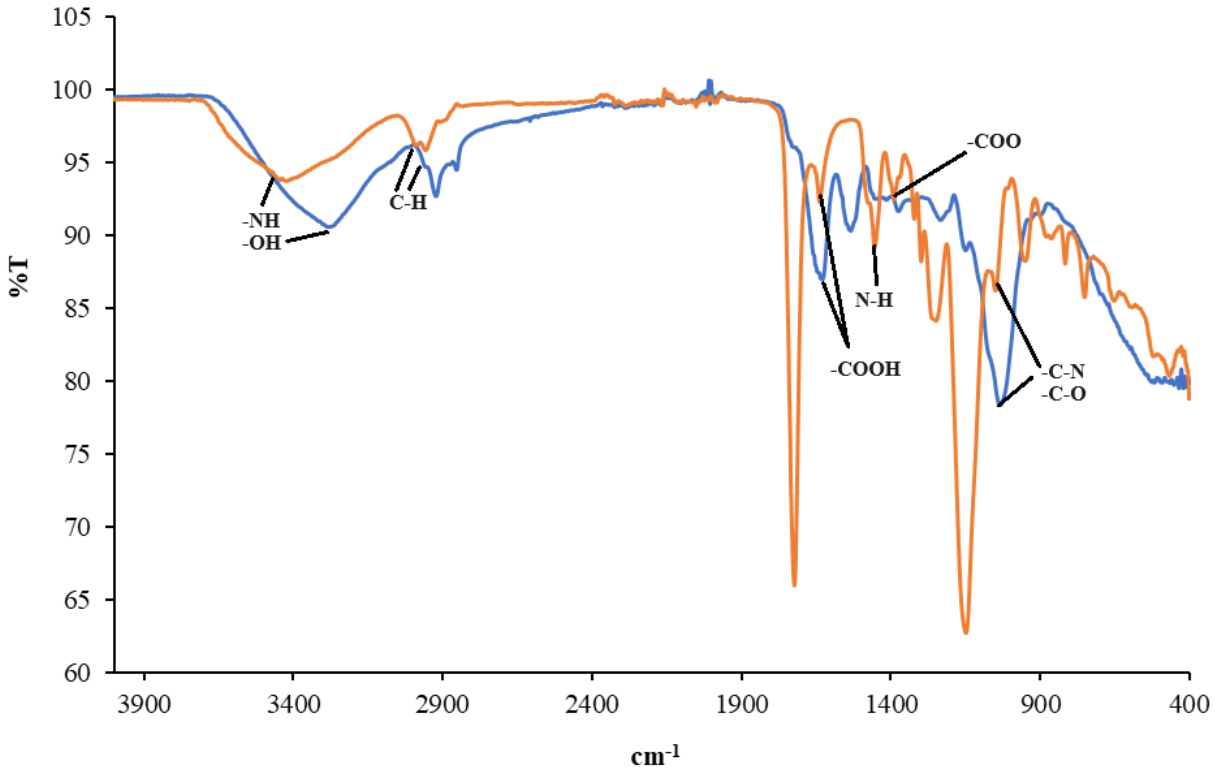
$$\%\ G = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Denklemde yer alan C_o (mg/L) başlangıç DB2 derişimini, C_e (mg/L) değerleri ise denge halindeki DB2 derişimini vermektedir. m (g) kullanılan biyosorbent miktarını, V (mL) ise çözeltinin toplam hacmini vermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

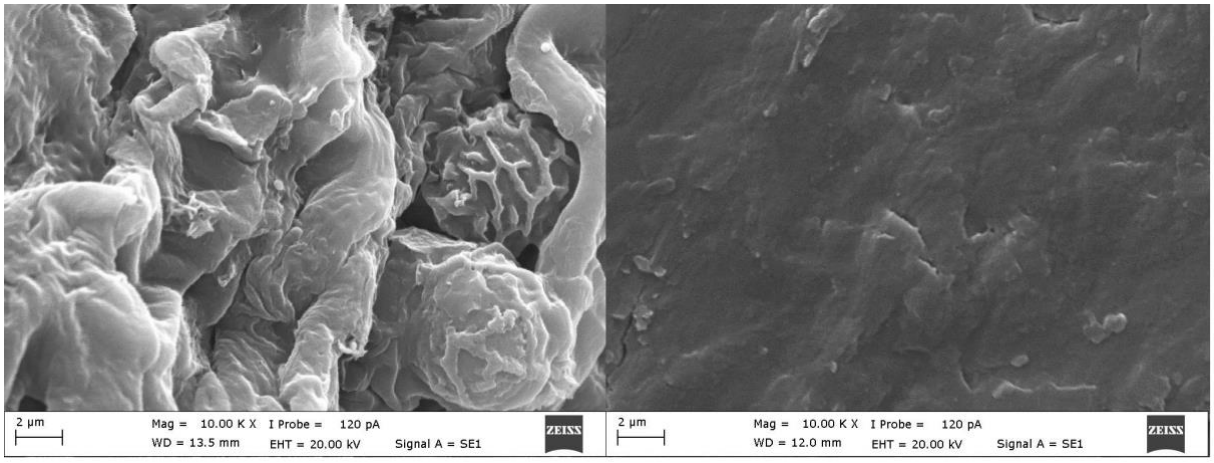
3.1. Biyosorbentin Karakterizasyonu

Biyosorbente ait fonksiyonel grupların aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmış, biyosorpsiyonda etkili olan olası fonksiyonel gruplar aydınlatılmaya çalışılmıştır (Şekil 2). Elde edilen spektrumlara göre 3410-3430 cm^{-1} aralığında yer alan bantlar bağlanmış -NH ve -OH gruplarını göstermektedir. C-H gerilmesine ait bant 2956 cm^{-1}'de görülmektedir. 1338 cm^{-1}'de gözlenen pik -COO gerilmesini, 1048 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise -C-N- ve -C-O- gruplarını temsil etmektedir. 1452 cm^{-1}'de ve 1637 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise sırasıyla N-H bozulmasını ve karboksilat ya da karboksil gruplarını göstermektedir (Bayramoğlu ve Arica, 2008; Bayramoğlu ve ark., 2009; Göçenoğlu ve Erden, 2020). Elde edilen spektrumlara göre amin, hidroksil ve karboksil gibi radikal grupların varlığı, mikrobiyal hücre duvarının ve membran bileşenlerinin DB2'nin biyosorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 2. Biyosorbente ait biyosorpsiyon öncesi (mavi) ve sonrası (turuncu) FTIR spektrumları

Biyosorbentin yüzey morfolojisinin aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3). SEM görüntülerine göre, biyosorpsiyondan önce pürüzlü olan biyosorbent yüzeyi biyosorpsiyon sonrası daha pürüzsüz ve homojen bir hale gelmiştir. Buna göre, DB2'nin biyosorbentin yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplarla etkileşime girdiği ve yüzeyin yapısını değiştirdiği düşünülmektedir.

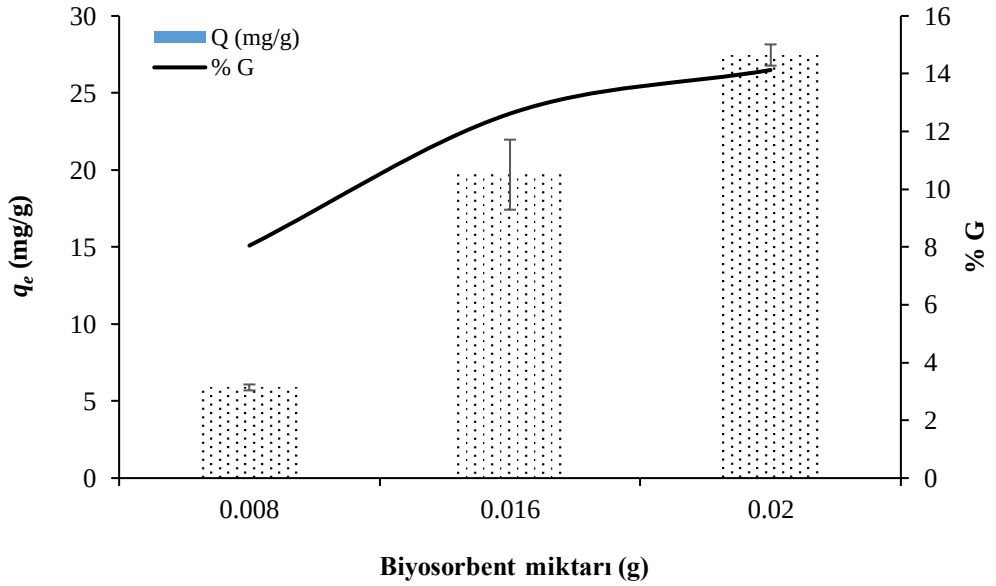


(a) **(b)**

Şekil 3. Biyosorbentin **(a)** biyosorpsiyon öncesi, **(b)** biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

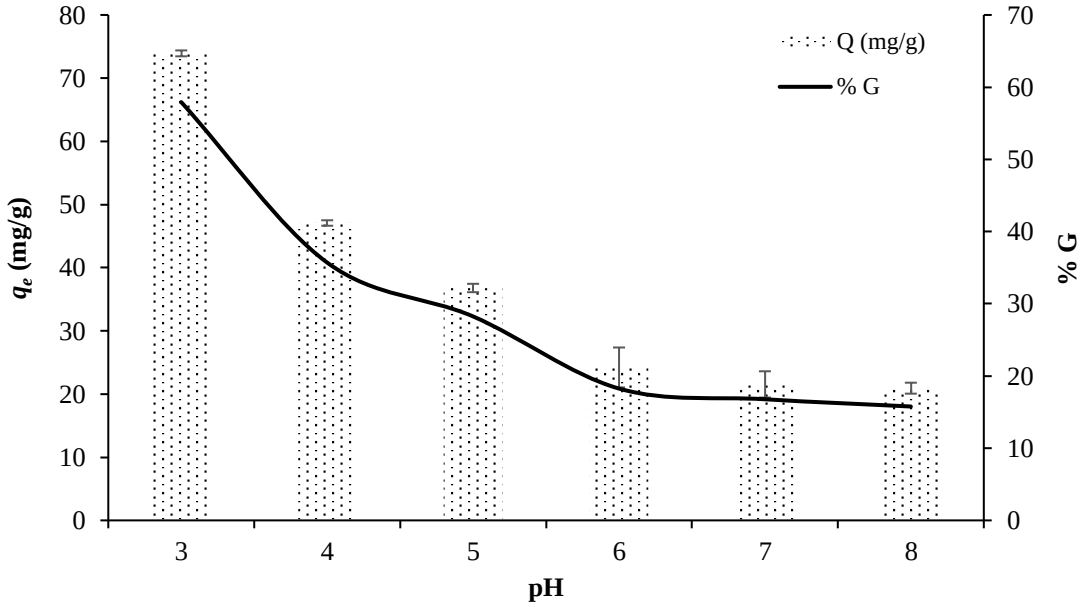
3.2. Biyosorpsiyon optimizasyon çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmalarında optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi amacıyla 0,008, 0,016 ve 0,02 g biyosorbent kullanılmıştır. Toplam hacim 20 mL, başlangıç DB2 derişimi 200 mg/L olarak ayarlanmış, biyosorpsiyon 2 saat boyunca 25 ºC'de 125 rpm karıştırma hızında inkübatör içerisinde gerçekleştirilmiştir (Innova40-New Brunswick Scientific). Biyosorbent miktarının belirlenmesi aşamasında boyar maddenin pH ayarı yapılmamış, biyosorpsiyon DB2'nin kendi pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre q_e 0,02 g biyosorbent miktarı için 27,462±0,689 mg/g, giderim yüzdesi olarak % 14,13 olarak bulunmuştur (Şekil 4). Daha sonraki çalışmalarda optimum biyosorbent miktarı 0,02 g olacak şekilde çalışılmıştır.



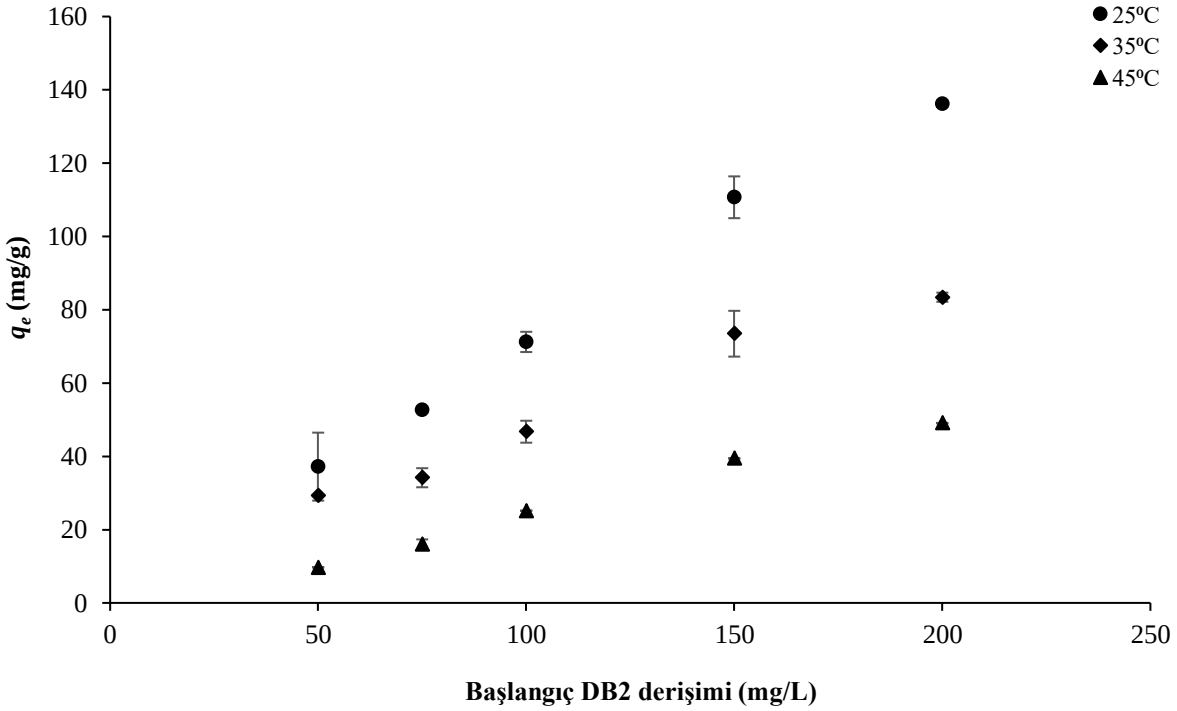
Şekil 4. Biyosorpsiyon üzerine biyosorbent miktarının etkisi (DB2'nin kendi pH değeri, Co:200 mg/L, t: 2 ssat)

Ortam pH'ı biyosorbentin fonksiyonel gruplarını ve boyar maddenin yükünü etkilediği için, biyosorpsiyon işlemlerinde ortamın pH değeri oldukça önemlidir. Fungal biyosorbentlerde amino, hidroksil, karboksil gibi fonksiyonel grupların fazla olması nedeniyle, ortam pH'ı değiştikçe, fonksiyonel grupların iyonlaşma değerinde de değişmeler gözlenir. pH değerinin biyosorpsiyon üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için DB2 çözeltisinin pH değeri 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 ve 8,0 olacak şekilde farklı çözelti ortamları hazırlanmış ve biyosorpsiyon işlemleri 0,02 g biyosorbentin kullanıldığı koşullarda gerçekleştirilmiştir (V_t: 20 mL, t: 2 saat, T: 25 ºC). En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 73,923±0,464 mg/g, en yüksek giderim yüzdesi ise % 57,93 olarak pH:3,0'te bulunmuştur (Şekil 5).

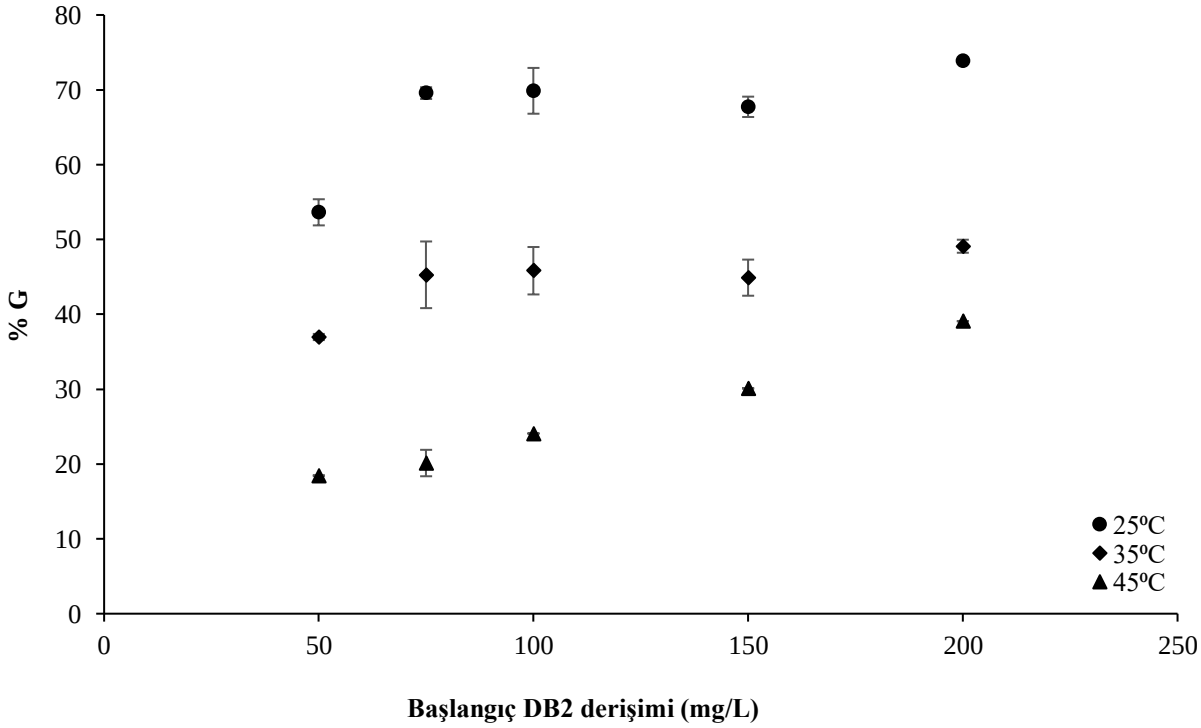


Şekil 5. Biyosorpsiyon üzerine ortam pH değerinin etkisi (C_o: 100 mg/L, t: 2 saat, T: 25 ºC)

Başlangıç DB2 derişiminin ve sıcaklık değerlerinin biyosorpsiyona etkisinin araştırılması amacıyla 50, 75, 100, 150 ve 200 mg/L derişimlerindeki DB2 çözeltilerinin üç farklı sıcaklıkta (25, 35, 45 ºC) biyosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Toplam DB2 hacmi 20 mL, biyosorbent miktarı 0,02 g, çalkalama hızı 125 rpm ve biyosorpsiyon süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. Elde edilen verilere göre q_e 50 mg/L ve 200 mg/L DB2 derişimi için 25 ºC'de sırasıyla 37,185±9,279 mg/g ve 136,149±0,801 mg/g bulunmuştur. Başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmektedir (Şekil 6). 200 mg/L başlangıç DB2 derişimi için biyosorpsiyon kapasitesi 35 ºC ve 45 ºC için sırasıyla 83,414±1,254 mg/g ve 49,048±0,082 mg/g bulunmuştur. Giderim yüzdesi ise 25 ºC'de % 73,81 bulunurken, 35 ºC ve 45 ºC'de sırasıyla % 49,10 ve % 39,08 olarak bulunmuştur (Şekil 7). Elde edilen verilere göre, biyosorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha etkin gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 6. Biyosorpsiyon üzerine başlangıç DB2 derişiminin ve sıcaklığın etkisi (0,02 g biyosorbent, t: 2 saat, pH: 3,0)



Şekil 7. Giderim yüzdesi (*% G*) üzerine başlangıç DB2 derişiminin ve sıcaklığın etkisi (0,02 g biyosorbent, t: 2 saat, pH: 3,0)

3.3. Fizikokimyasal Parametreler: İzoterm ve Kinetikler

Biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı ve genellikle homojen yüzeylerde gerçekleşen biyosorpsiyon mekanizmalarına uyumluyken (Langmuir, 1918), heterojen yüzeylerde farklı biyosorpsiyon enerjilerine sahip bağlanma mekanizmaları için Freundlich izoterm modeli daha uygundur (Freundlich, 1906). D-R izoterm modeli ise, biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal özellikte olduğunu aydınlatmaktadır (Dubinin ve Radushkevich, 1947). İzoterm modellerine ait denklemler ve deneysel sonuçlar yardımıyla hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile yapılan hesaplamalara göre, biyosorpsiyonun heterojen yüzeylerde kendiliğinden gerçekleştiği, Freundlich izoterm modelinde yer alan *n* değerinin 1'den küçük olması durumunda sorpsiyonun ağırlıklı olarak fiziksel sorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir (Jia ve ark., 2013). D-R izoterm modelinde yer alan E_{fe} değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması fiziksel biyosorpsiyon, 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol değeri arasında olması ise kimyasal biyosorpsiyon olduğunu göstermektedir. Elde dilen değerlere göre, her üç sıcaklık değerinde E_{fe} değeri 8 kJ/mol değerinin altında olması nedeniyle biyosorpsiyonun fiziksel özellikte olduğu düşünülmektedir.

Tablo 1. İzoterm modellerine ait denklemler ve parametreler

Model	**Denklem**		**Sıcaklık**		
			298	308	318
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L}$	K_L x 10^3 (L/mg)	4,098	7,024	1,655
		Q_L (mg/g)	1,639	1,254	0,243
		R^2	0,784	0,744	0,298
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F (L/mg)	4,267	3,349	3,384
		n	0,229	0,499	0,820
		R^2	0,994	0,944	0,963
D-R	$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - \beta\varepsilon^2$	$Q_{D\text{-}R}$ (mg/g)	113,216	65,911	47,508
	$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	β (mol^2/J^2)	4x10^{-5}	7x10^{-5}	5x10^{-4}
	$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	E_{fe} (kJ/mol)	0,112	0,085	0,032
		R^2	0,940	0,954	0,939

Biyosorpsiyon kinetiği çalışmalarında yalancı-birinci derece (YBD) ve yalancı-ikinci derece (YID) kinetik modellerinden faydalanılmıştır. YBD kinetik model Lagergren'in birinci derece hız denkleminden yararlanılarak hesaplanmaktadır (Lagergren, 1898). YBD kinetik modelin yetersiz

kaldığı durumlarda kullanılan YID kinetik modelden yararlanılmaktadır (Ho ve McKay, 1998). Ayrıca biyosorpsiyon mekanizmasının ve kinetiği etkileyen hız kontrol adımlarının daha iyi anlaşılabilmesi için Weber-Morris parçacık içi difüzyon modelinden de yararlanılmıştır. Parçacık içi difüzyon modeline göre sorpsiyon işlemi dış yüzey sorpsiyonu, parçacık içi difüzyon fazı ve çözeltideki düşük sorbat derişiminin parçacık içi difüzyonun yavaşlamasına neden olduğu denge fazı şeklinde üç fazdan oluşmaktadır (Weber ve Morris, 1963). Kinetik modellere ait denklemler ve deneysel sonuçlar yardımıyla hesaplanan kinetik parametreler Tablo 2'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, yüksek R^2 değerlerinin yanı sıra biyosorpsiyonun deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin YID kinetik modelle uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 3'te farklı biyosorbentlerin boyar madde giderimine ait kinetik ve izoterm modeller gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre *B. edulis* biyokütlesinin boyar madde giderimi için etkili bir biyosorbent olacağı düşünülmektedir.

Tablo 2. Kinetik modellerine ait denklemler ve parametreler

Model	**Denklem**		**Sıcaklık**		
			298	308	318
		q_e (mg/g) (deneysel)	136,149	83,414	49,048
YBD	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1 (d^{-1})	0,042	0,040	0,032
		q_e (mg/g)	123,998	78,668	50,096
		R^2	0,975	0,909	0,972
YID	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 x 10^3 (g/mg d)	0,351	0,702	0,587
		q_e (mg/g)	156,250	86,207	48,139
		R^2	0,987	0,980	0,992
Weber Morris	$q_t = K_{id} t^{1/2} + C$	K_{id} (mg/g d)	1,561	0,766	0,617
		C (mg/g)	60,139	37,270	15,668
		R^2	0,803	0,934	0,894

Tablo 3. Boyar madde gideriminde farklı biyosorbentlerin kinetik ve izoterm modelleri

Biyosorbent	Boyar madde	q_e (mg/g)	% Giderim	İzoterm modeli	Kinetik model	Kaynaklar
Trichoderma harzianum	Reaktif Black B	-	97,47	Freundlich	-	Karthik ve ark., 2019
Lactarius salmonicolor	Reaktif Yellow 2	109,69	-	Langmuir	YID	Karagöz, 2015
Manyetik özellik kazandırılmış *Lactarius salmonicolor*	Reaktif Yellow 2	115,23	-	Langmuir	YID	Karagöz ve ark., 2018
Lactarius salmonicolor	Remazol Marine Blue	126,57	99,82	Freundlich	YID	Göçenoğlu Sarıkaya, 2022
Agaricus campestris	Direct Blue 2	38,56	93,39	Freundlich	YID	Göçenoğlu Sarıkaya ve Erden, 2020
Boletus edulis	Direct Blue 2	136,149	-	Freundlich	YID	*Mevcut Çalışma*

Biyosorpsiyon termodinamiğinin hesaplanabilmesi için Gibbs serbest enerji (ΔG^0), entropi (ΔS^0) ve entalpi (ΔH^0) değişimleri van't Hoff eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır (Denklem 3).

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

Denklemde verilen K_L Langmuir denge sabitini, T (K) mutlak sıcaklığı, R ise evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K) belirtmektedir. ΔS^0 (J/mol K) ve ΔH^0 (kJ/mol) değerleri K_L'ye karşı çizilen 1/T grafiğinden hesaplanmaktadır (Denklem 4).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Elde edilen deneysel veriler yardımıyla hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4'te verilmiştir. ΔG^0 değerinin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, negatif ΔH^0 değeri ise biyoprosesin ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4. Termodinamik modele ait parametreler

	ΔH^0	ΔS^0	
	-15,571	49,886	
T (K)	298	308	318
ΔG^0 **(kJ/mol)**	-30,437	-30,936	-31,434

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada biyosorbent olarak hazırlanan *B. edulis* biyokütlesinin sulu çözeltilerden DB2 boyar maddesinin giderimindeki etkinliği çalışılmıştır. Optimum koşullar 0,02 g biyosorbent miktarının kullanıldığı biyosorpsiyon prosesinde maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH: 3,0'te 25 ºC için 200 mg/L başlangıç DB2 derişimi için 136,149±0,801 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi için izoterm ve kinetik parametreler hesaplanmış, elde edilen verilere göre prosesin Freundlich izoterm modeline ve YID kinetik modele uyumlu olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametrelerin hesaplanması ile biyosorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur. Sonuç olarak yenilebilir bir mantar türü olan *B. edulis* mantarından elde edilen biyokütlenin sulu çözeltilerden DB2 boyar maddesinin biyosorpsiyonunda etkin olduğu düşünülmektedir. Biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbentin rejenerasyonu ve tekrar kullanımı oldukça önemlidir. Biyosorbentin tekrar ve etkin bir şekilde kullanımı açısından farklı rejenerasyon ajanlarıyla desorpsiyon çalışmaları yapılarak, ilerleyen çalışmalarda biyosorbentin tekrar kullanımı araştırılabilir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Adel, M., Ahmed, M.A., Mohamed, A.A. (2021). Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 65, 100550.

Aracagök, Y.D. (2022). Biosorption of lead by a soil isolate *Aspergillus neoalliaceus*. *Archives of Microbiology*, 204, 547.

Asliyüce, S. (2023). Screening the heavy metal removal capacity of magnetically modified fungal biosorbent, *Chemical Papers*, https://doi.org/10.1007/s11696-023-02782-8.

Başkan, G., Açıkel, Ü., Levent, M. (2023). Removal of oxytetracycline hydrochloride from aqueous solutions using natural zeolite, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(3), 1505-1517.

Bayramoğlu, G. ve Arica, M. Y. (2008). Removal of heavy mercury (II), cadmium (II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated Lentinus edodes pellets. *Chemical Engineering Journal*, 143, 133– 140.

Bayramoğlu, G., Gursel, I., Tunali, Y., Arica, M. Y. (2009). Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource Technology*, 100, 2685-2691.

Bonyandi, Z., Nasoudari, E., Ameri, M., Ghavami, V., Shams, M., Sillanpaa, M. (2022). Biosorption of malachite green dye over Spirulina platensis mass: process modeling, factors optimization, kinetic, and isotherm studies. *Applied Water Science*, 12, 167.

Bouras, H.D., Isik, Z., Arikan, E.B., Yeddou, A.R., Bouras, N., Chergui, A., Favier, L., Amrane, A., Dizge, N. (2021). Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. *International Journal of Environmental Studies*, 78,(3), 365-381.

Cüce, H. ve Temel, F.A. (2021a). Classical-fenton and photo-fenton oxidation of wastewater arising from cosmetic automobile care products. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(6), e13701.

Cüce, H. ve Temel, F.A. (2021b). Reuse of agro-wastes to treat wastewater containing dyestuff: sorption process with potato and pumpkin seed wastes. *International Journal of Global Warming*, 24(1), 14-37.

Cüce, H. ve Temel, F.A. (2023). Efficient removal performance of COD in real laundry wastewater via conventional and photo-fenton degradation systems: a comparative study on oxidants and operating time by H_2O_2/Fe^{2+}. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48, 15823-15835.

Dehghani, M.H., Karri, R.R., Yeganeh, Z.T., Mahvi, A.H., Nourmoradi, H., Salari, M., Zarei, A., Sillanpää, M. (2020). Statistical modelling of endocrine disrupting compounds adsorption onto activated carbon prepared from wood using CCD-RSM and DE hybrid evolutionary optimization framework: Comparison of linear vs non-linear isotherm and kinetic parameters. Journal of Molecular Liquids, 302, 112526.

Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceeding of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.

Erdem, F., Tosun, A., Ergun, M. (2016). Biosorption of Remazol Yellow (RR) by *Saccharomyces cerevisiae* in a batch system. *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(4), 971-978.

Erdoğdular, A.O. ve Kılıç Apar D. (2021). Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass. *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(2), 1055-1073.

Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385.

Göçenoğlu Sarıkaya, A. (2021). Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) in aqueous solutions by *Agaricus campestris*. *Environmental Technology*, 42(1), 72-80.

Göçenoğlu Sarıkaya, A. (2022). Biosorption of Remazol Marine Blue textile dye by *Lactarius salmonicolor* biomass: Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37(2), 1121-1137.

Göçenoğlu Sarıkaya, A. ve Erden E. (2020). Direct Blue 2 tekstil boyar maddesinin *Agaricus campestris* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu: Kinetik, İzotermal ve Termodinamik çalışmalar. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 13(1), 258-273.

Gürel, L. (2017). Applications of the biosorption process for nickel removal from aqueous solutions- a review. *Chemical Engineering Communications*, 204(6), 711-722.

Ho, Y.S. ve McKay G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115- 124.

Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F. O., Xu, R., Jiang, X. (2013). Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, 136, 87-93.

Karagöz, R. (2015). Manyetik *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile Reaktif sarı 2 biyosorpsiyonunun istatistiksel tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Karagöz, R., Tunali Akar, S., Turkyilmaz, S., Celik, S., Akar, T. (2018). Process design and potential use of a regenerable biomagsorbent for effective decolorization process. *Journal of the Taiwan Institue of Chemical Engineers*, 93, 554-565.

Karthik, V., Sivarajasekar, N., Padmanaban, V.C., Nakkeeran, E., Selvaraju, N. (2019). Biosorption of xenobiotic Reactive Black B onto metabolically inactive *T. harzianum* biomass: optimization and equilibrium studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 3625-3636.

Lacerda, E.C.M., Baltazar, M.P.G., dos Reis, T.A., do Nascimento, C.A.O., Correa, B., Gimenes, L.J. (2019). Copper biosorption from an aqueous solution by the dead biomass of *Penicillium ochrochloron*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 247.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24(4), 1-39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Li, H.-h., Wang, Y.-t., Wang, Y., Wang, H.-x., Sun, K.-k., Lu, Z.-m. (2019). Bacterial degradation of anthraquinone dyes. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B*, 20(6), 528-540.

Mazloomi, S., Ghodsei, S., Amraei, P., Bonyadi, Z. (2018). Data on the removal of turbidity from aqueous solutions using polyaluminum chloride. *Data Brief*, 20, 371–374.

Mutlu, H. ve Kılıç Apar, D. (2023). Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye by active kefir biomass. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(4), 1979-1993.

Namal, O.O, Kalipci, E. (2020). Adsorption kinetics of methylene blue removal from aqueous solutions using potassium hydroxide (KOH) modified apricot kernel shells. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(14), 1549-1565.

Puchana-Rosero, A.J., Lima, E.C., Ortiz-Monsalve, S., Mella, B., da Costa, D., Poll, E., Gutterres, M. (2017). Fungal biomass as biosorbent for the removal of acid Blue 161 dye in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 4200–4209.

Raja, C.P., Jacob, J.M., Balakrishnan, R.M. (2015). Selenium biosorption and recovery by marine *Aspergillus terreus* in an upflow bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*, 142, C4015008.

Ramavandi, B., Najafpoor, A.A., Alidadi, H., Bonyadi, Z. (2019). Alizarin red-S removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 144, 286–291.

Sarikurkcu, C., Tepe, B., Yamac, M. (2008). Evaluation of the antioxidant activity of four edible mushroom from the Central Anatolia, Eskisehir-Turkey: *Lactarius deterrimus*, *Suillus collitinus*, *Boletus edulis*, *Xerocomus chrysenteron*, *Bioresource Technology*, 99(14), 6651-6655.

Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H. (2011). Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water Air and Soil Pollution*, 218(1), 499–515.

Sinha, A.K., Sasmal, A.K., Pal, A., Pal, D., Pal, T. (2021). Ammonium phosphomolybdate [$(NH_4)3PMo_{12}O_{40}$] an inorganic ion exchanger for environmental application for purification of dye contaminant wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113427.

Tan, Y., Zeng, N.-K., Xu, B. (2022). Chemical profiles and health-promoting effects of porcini mushroom (*Boletus edulis*): a narrative review. *Food Chemistry*, 390, 133199.

Tuncay, D., Yagar, H. (2020). Decolorization of Reactive blue-19 textile dye by Boletus edulis laccase immobilized onto rice husks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3177-3188.

Weber, W. ve Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.

Gören, K., Bağlan, M., Yıldıko, Ü. (2024). Antimicrobial, and Antitubercular Evaluation with ADME and Molecular Docking Studies and DFT Calculatıons of (Z)-3-((1-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-Phenylethyl)imino)-5-nitroindolin-2-one Schiff Base. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1694-1708.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1694-1708, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1423367

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Antimicrobial, and Antitubercular Evaluation with ADME and Molecular Docking Studies and DFT Calculatıons of (Z)-3-((1-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-Phenylethyl)imino)-5-nitroindolin-2-one Schiff Base

Kenan GÖREN[1*], Mehmet BAĞLAN[2], Ümit YILDIKO[3]

Abstract

(Z)-3-((1-(5-Amino-1,3,4-Thiadiazol-2-yl)-2-Phenylethyl)İmino)-5-nitroindolin-2-one Schiff Base compound (ATSB) have lately gained popularity, so the concept that these compounds should be researched has been highlighted. ATSB molecule, a unique Schiff base complex, was selected for molecular modeling research for publication in the literature. Initially, dependent density functional theory (DFT) computations were performed on ATSB molecule (geometry optimization, HOMO-LUMO, MEPS maps, dipole moment calculations, NBO analysis, and Mulliken Atomic Charges). Additionally, ADME analyzes have been carried out for the ATSB molecule and the color regions are given separately. Schiff bases have been shown to have an important role in antibacterial and antituberculosis medication illness and drug repair. Finally, in our investigation, molecular docking analysis ments were performed individually for ATSB molecule with two distinct enzymes (5V3X and 5V3Y), docking scores and receptor models have been given.

Keywords: Molecular Docking, DFT, MEP, NBO, ADME.

(Z)-3-((1-(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-il)-2-feniletil)imino)-5-nitroindolin-2-on Schiff Bazının DFT Hesaplamaları ADME ve Moleküler Doking ile Antimikrobiyal ve Antitüberküloz Değerlendirmesi

Öz

(Z)-3-((1-(5-Amino-1,3,4-Thiadiazol-2-il)-2-Feniletil)İmino)-5-nitroindolin-2-one Schiff Bazı bileşiği (ATSB) son zamanlarda popülerlik kazandığından bu bileşiklerin araştırılması gerektiği kavramı ön plana çıkmıştır. Eşsiz bir Schiff bazı kompleksi olan ATSB molekülü, literatürde yayınlanmak üzere moleküler modelleme araştırması için seçildi. İlk olarak ATSB molekülü üzerinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları (geometri optimizasyonu, HOMOLUMO, MEPS haritaları, dipol moment hesaplamaları, NBO analizi ve Mulliken atom yükleri) yapıldı. Aynı zamanda ATSB molekülü için ADME analizleri yapılmış olup, renk bölgeleri ayrı ayrı verilmiştir. Schiff bazlarının antibakteriyel ve antitüberküloz ilaç hastalıkları ve ilaç onarımında önemli bir role sahip olduğu gösterilmiştir. Son olarak araştırmamızda ATSB molekülü için ayrı ayrı iki farklı enzim (5V3X and 5V3Y) ile moleküler kenetlenme analizleri yapıldı ve kenetlenme skorları ve reseptör modelleri verildi.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Doking, DFT, MEP, NBO, ADME.

[1,2]Kafkas University, Department of Chemistry, Kars, Turkey, kenangoren49@gmail.com mehmetbaglan36@gmail.com
[3]Kafkas University, Department of Bioengineering, Kars, Turkey, yildiko1@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 21.01.2024 **Kabul/Accepted:** 19.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

The Schiff base is a chemical which has a functional group with a -CHN bond formed by the the condensation process of a carbonyl molecule by amines. Anyls, imines, and azomethines are other names for them (da Silva et al., 2011). Schiff bases, which are made up of a unique molecular framework, have piqued the scientific community's interest due to their extensive uses in a variety of sectors (Hodnett & Dunn, 1970). Due to their synthetic flexibility, extensive structure functions, synthetic sensitivity to diverse actions, existence of (-CHN) imine group, and chelating properties, Schiff bases have particularly important (Cordes & Jencks, 1962). Schiff bases are among the most important pharmacologically chemical compounds, with a wide range of physiological and biological characteristics including analgesic, antimalarial, antiasthmatic, antituberculosis, antiviral, antioxidant, anticonvulsant, antihypertensive, antidiabetic, and so on (Metzler et al., 1980). When Schiff bases coordinate with metal ions, these physiological features are amplified. Computational analysis, like all synthetic chemistry, has become a potent tool to researching chemical events including the structures and behavior of molecular elements employing computers. It is also crucial in establishing the features of the molecular framework under investigation (Wang et al., 2021). Molecular docking is an essential modeling tool that exposes how a drug operates in the body by exposing the drug's compatibility with the protein, binding force, and binding capacity for the protein (Morris & Lim-Wilby, 2008). Density Functional Theory (DFT) is emerging as a valuable method for obtaining vital information about the stability and action of freshly manufactured medicines (Bagayoko, 2014). These theoretical predictions are far more essential in predicting probable non-covalent interactions between produced compounds, since these interactions improve the bioactivity of potential bioactive compounds. As a result, computational studies aid in the development of better chemical compounds for high-performance biomedical applications. Mycobacterium tuberculosis is an airborne bacteria that causes tuberculosis (TB), which affects over ten million people and kills over one million each year. Antimicrobial and antituberculosis drug development and discovery is one of the most difficult study areas in the scientific community due to the inadequate efficacy and inadequacy of pharmacological alternatives in today's treatment conditions, long treatment periods, toxicity, high cost, and resistance (Prasad et al., 2022). Methods for predicting a protein's 3D structure are classified into three types: de novo modeling or ab initio, filamentation, and comparative modeling or homology. For determining the actual multiple of a transmitted sequence, ab initio modeling employs statistical analysis as well as a physics-based energy function (Rodney et al., 2017). When a suitable template is unavailable or the query is common, ab initio modeling is recommended to anticipate the form of a sequence. Despite sequence similarities, a particular fold

from the expected template is used. For folding prediction, many ab initio techniques employ statistical information, secondary structure, and fragment assembly. To keep the prediction issue tractable, all methods use a basic representation of the protein. More information on various ab initio estimating methodologies is provided to the reader (Taylor et al., 2001).

In this work, molecular modeling investigations of a single ATSB molecule were performed. DFT analyses were performed to learn more about the compound's energy characteristics and nonlinear optical characteristics. Moreover, ADME study has been undertaken to explore the compound's ADME characteristics. At last, molecular docking investigations have been conducted effectively to assess if the chemical ATSB molecule is consistent with the drug design phenomena. Each calculation (HOMO and LUMO analysis, geometry optimization, dipole moment and Mulliken Atomic Charges, MEP analysis) was calculated using the B3LYP/6-311G and MPW1PW9/6-31G methods. The precise binding location and binding process of ligand-protein connections were investigated using molecular docking.

2. Materials and Methods

For DFT calculations, ATSB molecule originally drawned in ChemBioDraw in the Gaussian 09 software. The drawned molecule was imported into Chem3D's GaussView 6.0. B3LYP/6-311G and MPW1PW9/6-31G base sets were used for DFT research (Michael J. Frisch, 2016), and pictures of each computation (HOMO and LUMO analysis, geometry optimization, Mulliken atomic charges and MEP analysis, dipole moment) have been calculated. Schrödinger's Maestro Molecular Modeling platform (version 11.8) was used to examine the precise binding location and binding process of ligand-protein associations. ADME analysis was performed using online servers like SwissADME (http://www.swissadme.ch/index.php). In the molecular docking strategy, the LLC model was used. As in prior investigations, all compounds were outfitted with the Ligprep module. The glide docking program was utilized to conduct ligand protein docking analysises. The highest binding energies and configurations were predicted between ligands and enzymes. The strongest binding affinities have been found at the lowest energy locations. The Discovery Studio 2016 client (Visualizer 2005) was used to visualize the molecular docking investigation.

3. Results and Discussion

3.1. Structure Details and Analysis

The geometry of a molecule is connected to the bond angle and bond length between its atoms and is one of the most critical parameters that directly determines the magnitude of the molecule's dipole moment (Bağlan, Gören, et al., 2022). The ideal bond length and bond angle characteristics of the molecule were obtained utilizing the B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G basic set and methods in the ATSB molecule DFT approach. B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G values are nearly identical. This signifies that the structure has the least amount of potential energy. The researchers compared two optimized sets of fundamental ATSB molecule. Every one bond lengths and angles in their aromatic rings are inside the normal range. In our molecule, large deviations in bond length appeared at atoms C11-C13 (1.49441 Å), C12-C32 (1.51525 Å), C16-S17 (1.83815 Å) and S17-C13 (1.86977 Å). Large deviations were observed in the trihedral structures of our molecule with bond angles of C3-C4-N7 (130.46994º), C9-C8-O19 (130.23347º) and C6-C5-C9 (133.13848º). In tetrahedral structures, a large change in the bond angles between C2-C3-C4-N7 (179.85928º), C13-S17-C16-N18 (-179.73213º) and N10-C11-C12-C32 (-169.18680º) atoms was observed.

Table 1. Theoretically calculated bond lengths (Å) and bond angles (º) to ATSB molecule

Bond Lengths	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**	**Bond Lengths**	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**
C1-N20	1.45620	1.44751	**C13-S17**	1.86977	1.84314
C4-N7	1.38283	1.37603	**N14-N15**	1.39549	1.38036
C4-C5	1.43428	1.43043	**S17-C16**	1.83815	1.81754
C8-O19	1.25943	1.25495	**N15-C16**	1.31574	1.31455
C8-C9	1.45838	1.45541	**C16-N18**	1.35367	1.34733
C9-N10	1.35980	1.35293	**C34-H38**	1.08264	1.08531
C11-N10	1.48386	1.47259	**C12-H28**	1.09240	1.09570
C12-C32	1.51525	1.50872	**N10-H43**	1.00902	1.00899
C11-C13	1.49441	1.48982	**N7-H26**	1.00482	1.00443
C13-N14	1.29424	1.29440	**C3-H24**	1.08061	1.08221
Bond Angles	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**	**Bond Angles**	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**
C3-C4-N7	130.46994	130.32175	**C9-C8-O19**	130.23347	130.27366
C1-N20-O21	118.30576	118.12177	**C12-C11-C13**	114.09990	113.78713
C1-N20-O22	118.47422	118.29519	**C13-S17-C16**	83.81664	84.28053
C6-C5-C9	133.13848	133.20431	**N14-N15-C16**	113.20826	113.10800
C5-C9-N10	126.59348	126.69889	**S17-C16-N18**	121.99408	122.11109
Planar Bond Angles	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**	**Planar Bond Angles**	**B3LYP/ 6-311G**	**MPW1PW9/ 6-31G**
C2-C3-C4-N7	179.85928	179.92897	**N10-C11-C12-C32**	-169.18680	-170.91718
C2-C1-N20-O22	0.26523	0.34424	**N10-C11-C13-S17**	-68.94767	-69.81772
O19-C8-C9-N10	-1.21295	-1.27452	**C13-S17-C16-N18**	-179.73213	-179.84714
N10-C11-C13-N14	109.48722	108.36242	**N14-N15-C16-N18**	179.51880	179.61889

3.2. HOMO and LUMO Analysis

The highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and energy gaps have the primary electrical properties associated to orbitals in a structure. HOMOs are the orbital electrons with the greatest energy that can function as electron donors (Bağlan,

Gören, et al., 2023b). LUMO is the lowest energy orbital with adequate room to take electrons and can operate like an electron acceptor (Suhasini et al., 2015). The molecule interacts with different organisms is determined by the LUMO and HOMO orbitals. Figures 1 and 2 demonstrate the orbital representations of HOMO and LUMO using the same approach and settings as for the density ATSB molecule. E_{HOMO} -5.3602 eV, E_{LUMO} -2.9869 eV was determined using the B3LYP/6-311G basis set and technique. E_{HOMO} was estimated as -5.4490 eV, E_{LUMO} -2.6293 eV using the MPW1PW9/6-31G basis set and technique. The molecule's interactions with other species are determined by its HOMO and LUMO orbitals (Demir & Akman, 2017). It also aids in the determination of band discrepancy, chemical reactivity, and kinetic persistence. A tiny border shows a molecule's electronegativity, hardness, polarization, and other reactivity indices (Yildiko et al., 2021). Table 2 shows the chemical reactivity indices of our structure calculated using the same fundamental set procedures.

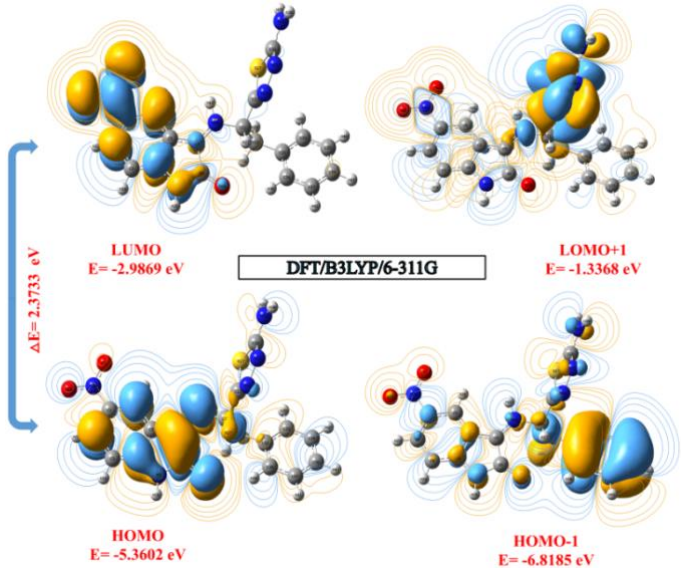


Figure 1. The boundary molecular orbitals of the ATSB molecule at the DFT/B3LYP/6-311G level

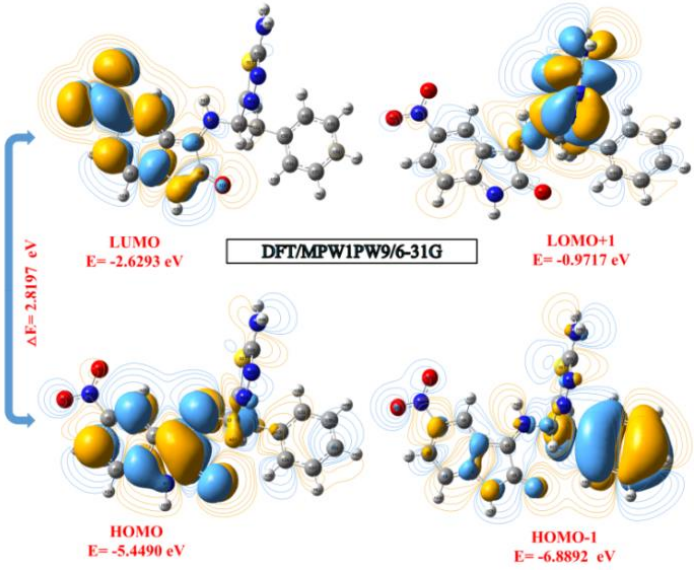


Figure 2. The boundary molecular orbitals of the ATSB molecule at the DFT/MPW1PW9/6-31G level

Table 2. Calculated quantum chemical parameters*(in eV) to low energy compatibilities with B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G methods of the ATSB molecule

Molecules Energy		B3LYP/ 6-311G	MPW1PW9/ 6-31G
E_{LUMO}		-2.9869	-2.6293
E_{HOMO}		-5.3602	-5.4490
E_{LUMO+1}		-1.3368	-0.9717
E_{HOMO-1}		-6.8185	-6.8892
Energy Gap	$(\Delta E)\|E_{HOMO}\text{-}E_{LUMO}/$	2.3733	2.8197
Ionization Potential	$(I=-E_{HOMO})$	5.3602	5.4490
Electron Affinity	$(A=-E_{LUMO})$	2.9869	2.6293
Chemical hardness	$(\eta=(I-A)/2)$	1.1866	1.4098
Chemical softness	$(s=1/2\eta)$	0.5933	0.7049
Chemical Potential	$(\mu=-(I+A)/2)$	-4.1735	-4.0391
Electronegativity	$(\chi=(1+A)/2)$	1. 9934	1.8146
Electrophilicity index	$(\omega=\mu^2/2\eta)$	7.3393	5.9356

3.3. Mulliken Atomic Charges

Mulliken Atomic Charges must be calculated in order to use quantum chemical computations effectively (Bağlan, Gören, et al., 2023a). It has been discovered that certain C atoms have positive and others have negative. Using DFT/MPW1PW9/6-31G basis set and method, a) Structure Optimization, b) Bond Lengths, c) Mülliken Charge d) Atomic Mass have been given in Figure 3. Figure 4 shows a graph comparing Mulliken atomic charges for ATSB molecule.

Table 3. Mulliken Atomic Charges of the ATSB molecule

ATOMS	B3LYP/ 6-311G	MPW1PW9/ 6-31G	ATOMS	B3LYP/ 6-311G	MPW1PW9/ 6-31G
C1	0.213	0.272	**N7**	-0.839	-0.867
C2	-0.132	-0.172	**N10**	-0.717	-0.759
C3	-0.059	-0.134	**N14**	-0.138	-0.204
C4	0.358	0.345	**N15**	-0.205	-0.250
C6	0.044	-0.109	**S17**	0.288	0.475
C8	0.504	0.543	**N18**	-0.722	-0.752
C9	0.274	0.268	**O19**	-0.380	-0.453
C11	-0.083	-0.031	**N20**	0.030	0.077
C12	-0.441	-0.373	**O21**	-0.276	-0.312
C13	-0.068	-0.116	**O22**	-0.271	-0.308
C32	0.012	0.064	**H23**	0.199	0.225
C33	-0.121	-0.185	**H24**	0.175	0.193
C34	-0.118	-0.190	**H25**	0.201	0.223
C35	-0.169	-0.169	**H26**	0.352	0.362
C37	-0.163	-0.169	**H27**	0.276	0.275
C39	-0.125	-0.160	**H28**	0.176	0.171

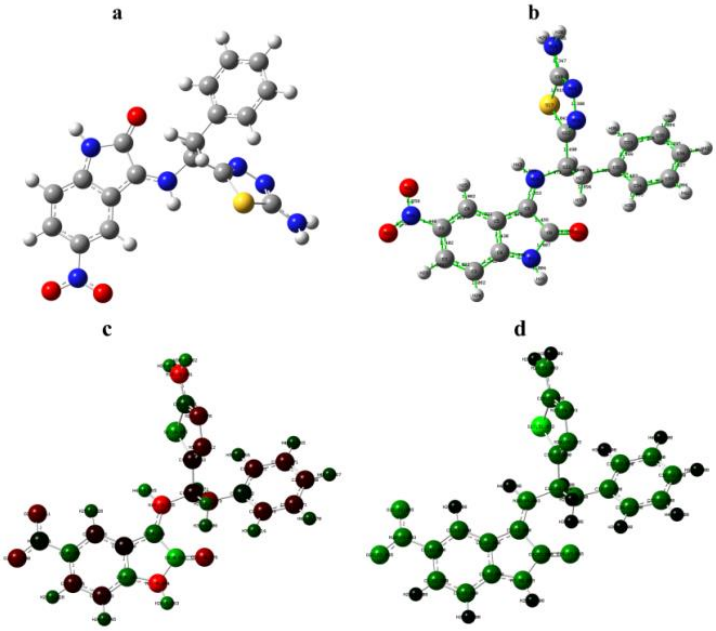


Figure 3. Molecule with DFT/MPW1PW9/6-31G basis set ATSB molecule a) Structure Optimization, b) Bond Lengths, c) Mülliken Charge d) Atomic Mass

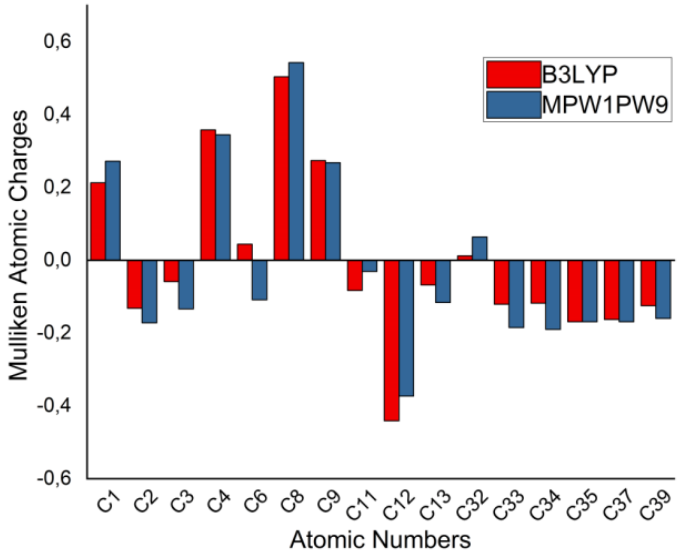


Figure 4. Mulliken atomic charge comparison for ATSB molecule

3.4. Molecular Electrostatic Potential (MEP)

The surface of molecule electrostatic potential MEPS depicts the molecule's electrostatic potential values and shape, size, has been displayed to ATSB molecule (Bağlan, Yildiko, et al., 2023). MEPS mapping is extremely helpful in determining the physicochemical features of a structure in molecules. The color green denotes a neutral electrostatic potential (Lakshminarayanan et al., 2021). As indicated in Figure 5, MEPS maps are mapped for ATSB molecule. In the example of ATSB molecule, the MEPS map depicts negative potential areas surrounding nitrogen atoms in red. It has a nearly neutral potential since the majority of the aromatic ring area has been indicatesed by green.

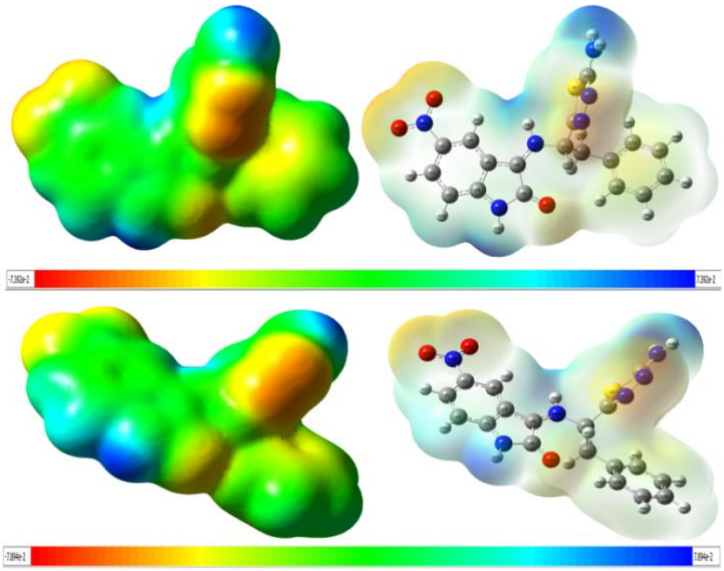


Figure 5. Molecular electrostatic potential surface of ATSB molecule using B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G basis sets and methods

3.5. Non-Linear Optical Properties (NLO)

The dipole moment is an essential feature of the energy related with the molecule's applied electric field. The dipole moment is made up of intermolecular interactions that involve Van der Waals type dipole-dipole forces, resulting in strong intermolecular attraction (Bhuiyan et al., 2011). The estimated values, total dipole moment and electronic dipole moment have been shown in Table 4. Nonlinear optical characteristics (NLO) are predicted computationally using polarizability (α) and hyperpolarizability (β). A material's hyperpolarizability influences the performance of its nonlinear optical properties. A molecule's polarizability, hyperpolarizability, and dipole moment must be strong for it to exhibit NLO properties, and the HOMO-LUMO energy difference must be small (Bağlan, Yildiko, et al., 2022). The polarization (α), hyperpolarization (β), and electric dipole moment (μ) of the ATSB molecule, NLO behavior have been measured using the B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G methods and bass sets. The computed NLO values are shown in Table 4. Equations (1-4) calculate the mean values of the x, y, and z components' total first static hyperpolarizability (β), static dipole moment (μ), and polarizability (α). The total values computed by the B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G methods for ATSB molecule are 3.53×10^{-30} esu and 3.57×10^{-30} esu, respectively.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha = 2^{-1/2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}{}^2\right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\beta_{Total} = (\beta^2 x + \beta^2 y + \beta^2 z)^{1/2} \quad (3)$$

$$= [(\beta xxx + \beta xyy + \beta xzz)^2 + (\beta yyy + \beta yxx + \beta yzz)^2 + (\beta zzz + \beta zxx + \beta zyy)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Table 4. The dipole moments (Debye), polarizability (au), components, and total value of ATSB molecule calculated using B3LYP/6-311G-MPW1PW9/6-31G basis sets and methods

Parameters	B3LYP/ 6-311G	MPW1PW9/ 6-31G	Parameters	B3LYP/ 6-311G	MPW1PW9/ 6-31G
μ_x	1.8271	1.7539	β_{XXX}	217.8196	221.1544
μ_y	0.3411	0.2552	β_{YYY}	139.8053	137.3143
μ_z	-1.3873	-1.3865	β_{ZZZ}	-20.2750	-21.5576
$\mu_{(D)}$	2.3193	2.2503	β_{XYY}	49.4836	51.5710
α_{XX}	-193.6563	-190.2793	β_{XXY}	-147.7241	-155.1834
α_{YY}	-142.9606	-138.9960	β_{XXZ}	41.5721	41.1859
α_{ZZ}	-179.0606	-176.0950	β_{XZZ}	-28.5477	-25.4082
α_{XY}	34.9747	34.9276	β_{YZZ}	1.7935	0.8002
α_{XZ}	-16.3356	-16.5472	β_{YYZ}	39.1030	40.7312
α_{YZ}	-4.1660	-4.2169	β_{XYZ}	-18.0195	-17.5038
α (au)	-175.162	-174.744	**β (esu)**	3.53×10^{-30}	3.57×10^{-30}

3.6. NBO Analysis

The NBO approach evaluates occupied and empty orbital interactions, providing knowledge on both intramolecular and intermolecular reactions. In the NBO study of our chemical, a quadratic Fock matrix has been created to examine donor-acceptor reactions. The interaction results in a depart of occupancy from a localized NBO of the idealized Lewis structure to an empty non-Lewis orbital (Weinhold et al., 2016). The stability energy related to the displacement i-j to each donor (i) and acceptor (j) is approximated as E (2). NBO analysis has been used to determine charge transfer or charge displacement caused by intramolecular contact between bonds (Glendening et al., 2013). These are indicators of delocalization and hyperconjugation; the findings to ATSB molecule has been shown in Table 5.

Internal molecul interactions are manifested like a rise in electron density (ED) in antibody orbitals, resulting in the weakening of the appropriate bonds (C-O). The electron density (1.9938 au) of the conjugated substitution bond suggests a substantial dislocation, bond occupancy. It is higher than bonds, allowing for greater localization (Kurt et al., 2011). Table 5 shows how the intramolecular hyperconjugative interaction of the distribution of (C8-C9) electrons in the ring is caused by the stability of a section of the ring. *(N20-O11) and anti-Ring *(C8)-O19) stabilize around 24.76-2.25 kcal/mol. These values boosted conjugation resulting in substantial localisation.

Table 5. Selected NBO results of ATSB molecule calculated using the 6-31G basis set using the DFT/MPW1PW9 method

NBO(i)	Type	Occupancies	NBO(j)	Type	Occupancies	E(2)[a] (Kcal/mol)	E (j)-E(i)[b] (a.u.)	F (i, j)[c] (a.u)
C1-C6	π	0.80320	**N20-O21**	π*	0.34880	24.76	0.10	0.070
C2-C3	σ	0.98571	**C4-N7**	σ*	0.01446	3.36	1.06	0.075
C3-C4	σ	0.98822	**C4-C5**	σ*	0.01539	2.42	1.25	0.070
C4-C5	σ	0.98046	**C9-N10**	σ*	0.01000	2.81	1.24	0.075
C4-N7	σ	0.99160	**C8-O19**	σ*	0.11237	2.25	1.31	0.069
C5-C6	σ	0.98434	**C1-N20**	σ*	0.03768	2.23	1.03	0.061
N15-C16	π	0.94719	**C13-N14**	π*	0.13491	6.99	0.32	0.063
N20-O21	π	0.99172	**N20-O21**	π*	0.34880	4.60	0.24	0.052
C5-C9	σ	0.99172	**N10-C11**	σ*	0.02170	2.41	0.97	0.061
C32-C33	π	0.83279	**C35-C39**	π*	0.16511	10.40	0.28	0.068
C34-C37	π	0.83122	**C32-C33**	π*	0.17630	10.81	0.28	0.069
C35-C39	π	0.83412	**C32-C33**	π*	0.17630	10.19	0.28	0.068
C8-C9	σ	0.98404	**C5-C6**	σ*	0.01259	2.44	1.16	0.067
C8-O19	σ	0.99657	**C9-N10**	σ*	0.09441	4.03	0.36	0.050
C13-N14	π	0.96861	**C9-N10**	π*	0.09441	1.12	0.01	0.010
C15-C16	π	0.94719	**C13-N14**	π*	0.13491	41.88	0.02	0.061
C9-N10	σ	0.99320	**C8-O19**	σ*	0.09441	3.23	0.34	0.043
C11-H27	σ	0.97674	**C13-S17**	σ*	0.06350	4.33	0.59	0.065
N20-O21	π	0.99172	**C1-C6**	π*	0.17839	7.97	0.18	0.065
C13-N14	π	0.96861	**N15-C16**	π*	0.19779	3.89	0.31	0.048
C13-S17	σ	0.98766	**C16-N18**	σ*	0.01175	2.30	1.07	0.063
C16-S17	σ	0.98749	**C11-C13**	σ*	0.01562	1.92	1.03	0.056
C32-C33	σ	0.98676	**C35-C39**	σ*	0.00851	10.40	0.28	0.068
C33-H36	σ	0.98977	**C32-C34**	σ*	0.01292	2.35	1.07	0.064
C34-C37	π	0.98872	**C35-C39**	π*	0.16511	10.45	0.28	0.068
C34-H38	σ	0.98914	**C32-C33**	σ*	0.17630	2.39	1.07	0.064
C35-C39	π	1.99062	**C34-C37**	π*	0.15754	10.11	0.28	0.068
C8-C9	σ	1.98165	**N10-H43**	σ*	0.00997	3.55	0.02	0.051

3.7. Molecular Docking Studies

Molecular docking is important for studying the interplay of binding modes at the molecular scale and investigating the process of ligand receptor binding. Molecular docking has been used to determine the protein complexes of these enzymes were discovered by searching the online resource RSCB protein database for 5V3X and 5V3Y. This investigation, which included one chemical and two enzyme sets, yielded two good docking scores (Table 6) (Jakhar et al., 2020). These ligands were docked ligands' receptor-selected binding sites and to corroborate the experimental findings. Molecular docking results for ATSB molecule Antimicrobial, and Antitubercular were obtained to the enzyme's catalytic active site, and the docking results were analyzed in terms of binding affinity and interaction mode. However, The 5V3Y enzyme has the greatest binding affinity score based on molecular structure. The structural similarity of the protein structure to the natural ligand increases this amount. Protein dynamics governs how proteins interact with a variety of derivatives to create complexes which could enhance or restrict their biological capabilities. The binding patterns have

been investigated to identify the inhibitory mechanisms following selecting the optimal posture in the complete ligand-enzyme docking investigation.

Table 6. Docking score of molecule (1) PDB: 5V3X and PDB: 5V3Y

Compound	Docking Score	
	(PDB: 5V3X)	(PDB: 5V3Y)
ATSB Molecule	-7.866	-8.780

Figure 6 Depicts the Molekül-5V3X docking study's 3D and 2D interaction. The binding affinity for Molekül-5V3X was determined to be -7.86 kcal/mol. HOH-1988 hydrogen bound water hydrogen bond attaches to nitroindoline in this bonding mechanism, while ASP-1644 (5.12 Å) binds to Traditional Hydrogen. Thiadiazole is bound by a bond. Nitroindoline is made up of nitrogen, toluene ASN-1640 (4.53 Å) carbon hydrogen bond, SER-1636 (5.08 Å) and PHE-1670 (5.24 Å). ALA-1667 (4.67 Å) Pi-Alkyl bonded to the center of the thiadiazole ring, and Pi-Pi stack attached to the core of the benzene ring. Figure 6 depicts the binding pattern to the core of the benzene ring and other interactions. HIS-1664, TYR-1674, and PHE-1585 are van der Waals bound hydrogen in our compound's bonding mechanism.

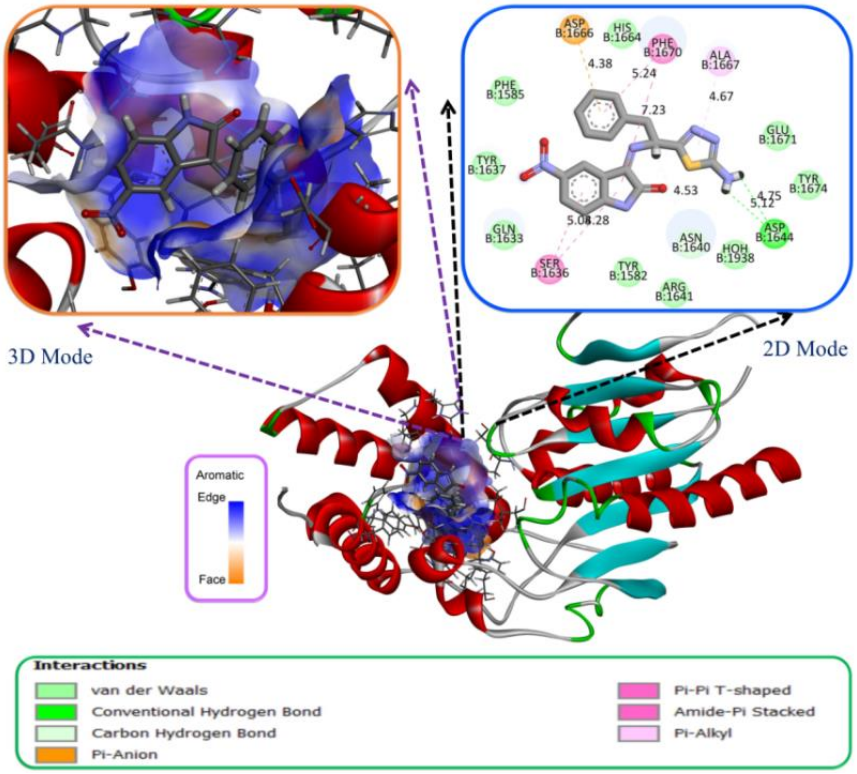


Figure 6. Molecule-5V3X mode of interaction with enzymes; 3D view of the donor/acceptor surface of aromatic bonds on the receptor and 2D view of ligand enzyme interactions

Figure 7, Molecule-5V3Y exhibits 3D and 2D interactions as a consequence the docking process. The maximum binding affinity score for molecule-5V3Y was -8.780 kcal/mol. ASN-1640 (5.74 Å) and ALA-1477 (4.33 Å) are normal hydrogen bonds connected to the sulfur and nitrogen of Thiadiazole, whereas PHE-1670 (4.94 Å) are benzene exchanges and core Pi-Pi connections of the stack, and ASP-1644 (5.83 Å). The nitrophenyl hydrogen is required for the pi-donor hydrogen bond to form. HIS-1664, TYR-1674, and ARG-1644 are van der Waals bound hydrogen in our compound's bonding mechanism.

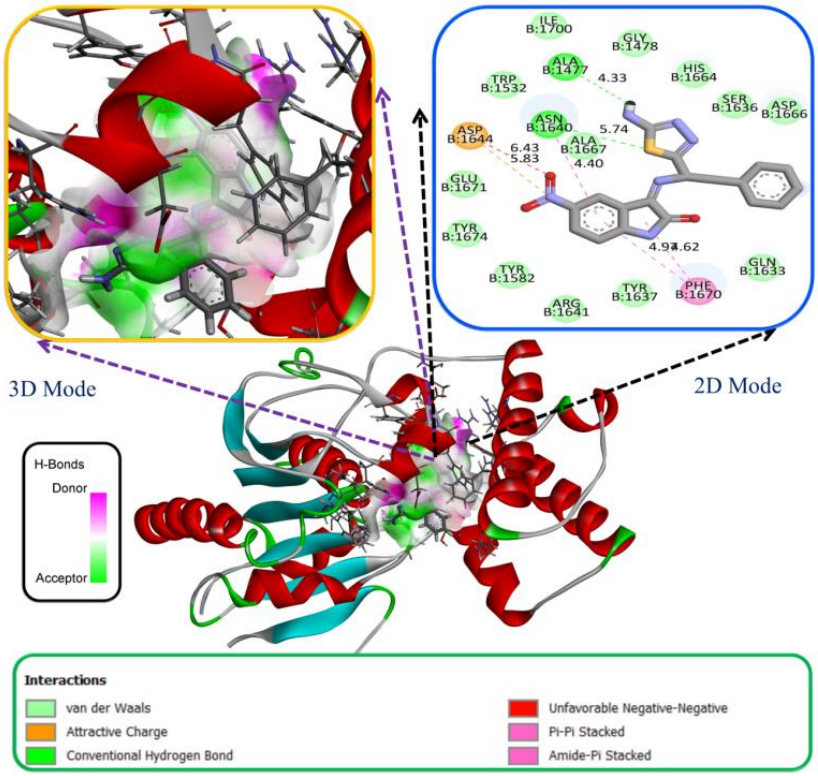


Figure 7. Ligand-5V3Y mode of interaction with enzymes; 3D view of the donor/acceptor surface of hydrogen bonds on the receptor and 2D view of ligand enzyme interactions

3.8. ADME Analysis

ADME studies are now used in medication manufacture to choose the most appealing substances and reduce the danger of drug end-stage attrition. Many characteristics were explored virtually in this study, including drug solubility S, molecular characteristics, cell permeability, HIA, polar surface area PSA, and drug similarity score (Kassel, 2004). These ADME descriptive properties were estimated for compounds of biological relevance and compared to typical medication ranges (Ekins et al., 2006). The synthesized molecules comply with Lipinski's five rule in terms of oral bioavailability and character, which increases their chances of being evaluated as future therapeutic candidates. The estimated Caco 2 permeability and BBB coefficient (log BB) were utilized to determine the overall distribution of chemicals in the human body, and the resulting BBB values were

determined to be acceptable. Table 7 shows the ADME characteristics for the produced compounds. ATSB molecule's toxicity is assessed using fatal dosages and the spectrum of action on various organs and tissues. Online servers such as SwissADME (http://www.swissadme.ch/index.php) have been used. Table 7 demonstrates that ATSB molecule are coherent with MA 394.41 g/mol (<500), LogP values 1.63 (<5), and acceptor hydrogen bond (AHB) 6 (<10) based on Lipinski's rule. The topological PSA values are 167.32. A2 ABS is 51.27%. The physicochemical properties, color spaces, and structure of our study molecule are shown in Figure 8.

Table 7. Physicochemical and lipophilicity of ATSB molecule

Code	Lipophilicity consensus log P	Physico-chemical properties								
ATSB Molecule		MW[a] g/mol	Heavy Atoms	Aromatic heavy atoms	Rot. bond	H-acceptor bond	H-donor bond	MR[b]	TPSA[c] (A^2)	% ABS[d]
	1.63	394.41	28	17	5	6	2	110.70	167.32	51.27

[a]**MW**, molecular weight; [c]**TPSA**, topological polar surface area; [b]**MR**, molar refractivity; [d]**ABS%:** absorption percent $ABS\% = 109 - [0.345 \times TPSA]$.

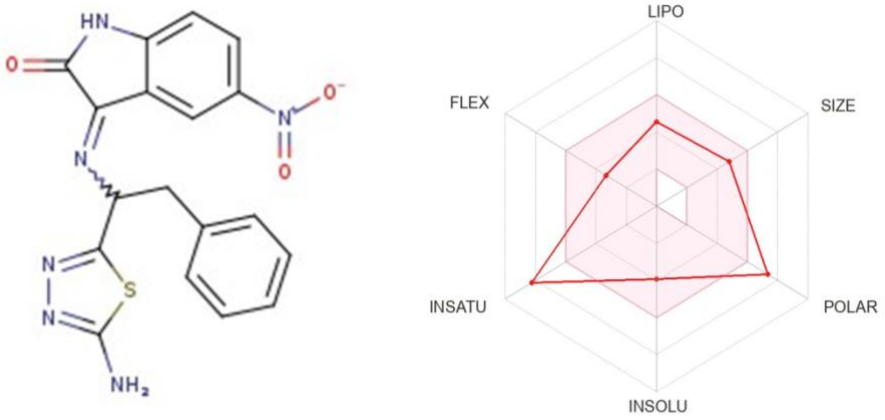


Figure 8. Color regions and physicochemical parameters of ATSB molecule

4. Conclusion

As a result, docking software users must continuously remind themselves of one caution: Analyze their embedded models skeptically. ATSB molecule was originally sketched in ChemBioDraw for DFT calculations in the Gaussian09 software under the theoretical research and results section. The minimized molecules were fed into the Gaussian 09 software, and the structure was subjected to DFT calculations (HOMO-LUMO, geometry optimization, MEPS maps, dipole moment calculations, NBO analysis, and Mulliken Atomic Charges). Our chemical was tested for antibacterial activity as well as antituberculosis activity in vitro. The binding affinity of ligands docked against protein 5V3X was -7.866 Kcal/mol and -8.780 Kcal/mol for docked against protein 5V3Y. In addition, ADME analysis for ATSB molecule was done in this section, and the color zones

are displayed separately. The title compounds from the in silico analysis were found to meet the ADME studies as well as Lipinski's five conditions. Finally, docking experiments for ATSB molecule for two distinct enzymes were performed, and docking scores and receptor models were provided.

Acknowledgements

This section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Bagayoko, D. (2014). Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice. *AIP Advances*, *4*(12).

Bağlan, M., Gören, K., & Çakmak, İ. (2022). Theoretical Investigation of ^{1}H and ^{13}C NMR Spectra of Diethanol Amine Dithiocarbamate RAFT Agent [Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının 1H ve 13C NMR Spektrumlarının Teorik İncelenmesi]. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(3), 1677-1689.

Bağlan, M., Gören, K., & Yildiko, Ü. (2023a). DFT Computations and Molecular Docking Studies of 3-(6-(3-aminophenyl)thiazolo[1,2,4]triazol-2-yl)-2H-chromen-2-one(ATTC) Molecule. *Hittite Journal of Science and Engineering*, *10*(1), 11-19.

Bağlan, M., Gören, K., & Yildiko, Ü. (2023b). HOMO–LUMO, NBO, NLO, MEP analysis and molecular docking using DFT calculations in DFPA molecule. *International Journal of Chemistry and Technology*, *7*(1), 38-47.

Bağlan, M., Yildiko, Ü., & Gören, K. (2022). Computational Investigation of trihydroxy-3,7-dimethoxy;-O-biflavone from Flavonoids Using DFT Calculations and Molecular Docking. *Adıyaman University Journal of Science*, *12*(2), 283-298.

Bağlan, M., Yildiko, Ü., & Gören, K. (2023). DFT Calculatıons and Molecular Dockıng Study in 6-(2"-Pyrrolıdınone-5"-Yl)-(-) Epıcatechın Molecule from Flavonoıds [Flavonoİdlerden 6-(2"-pyrolİdİnone-5"-yl)-(-)epİcatechİn molekÜlÜnde dft hesaplamalari ve molekÜler yerleŞtİrme ÇaliŞmasi]. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B - Teorik Bilimler*, *11*(1), 43-55.

Bhuiyan, M. D. H., Ashraf, M., Teshome, A., Gainsford, G. J., Kay, A. J., Asselberghs, I., & Clays, K. (2011). Synthesis, linear & non linear optical (NLO) properties of some indoline based chromophores. *Dyes and Pigments*, *89*(2), 177-187.

Cordes, E. H., & Jencks, W. P. (1962). On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, *84*(5), 832-837.

da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, *2*(1), 1-8.

Demir, P., & Akman, F. (2017). Molecular structure, spectroscopic characterization, HOMO and LUMO analysis of PU and PCL grafted onto PEMA-co-PHEMA with DFT quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, *1134*, 404-415.

Ekins, S., Bugrim, A., Brovold, L., Kirillov, E., Nikolsky, Y., Rakhmatulin, E., Sorokina, S., Ryabov, A., Serebryiskaya, T., Melnikov, A., Metz, J., & Nikolskaya, T. (2006). Algorithms for network analysis in systems-ADME/Tox using the MetaCore and MetaDrug platforms. *Xenobiotica*, *36*(10-11), 877-901.

Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2013). NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of Computational Chemistry*, *34*(16), 1429-1437.

Hodnett, E. M., & Dunn, W. J. (1970). Structure-antitumor activity correlation of some Schiff bases. *Journal of Medicinal Chemistry*, *13*(4), 768-770.

Jakhar, R., Dangi, M., Khichi, A., & Chhillar, A. K. (2020). Relevance of Molecular Docking Studies in Drug Designing. *Current Bioinformatics*, *15*(4), 270-278.

Kassel, D. B. (2004). Applications of high-throughput ADME in drug discovery. *Current Opinion in Chemical Biology*, *8*(3), 339-345.

Kurt, M., Babu, P. C., Sundaraganesan, N., Cinar, M., & Karabacak, M. (2011). Molecular structure, vibrational, UV and NBO analysis of 4-chloro-7-nitrobenzofurazan by DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *79*(5), 1162-1170.

Lakshminarayanan, S., Jeyasingh, V., Murugesan, K., Selvapalam, N., & Dass, G. (2021). Molecular electrostatic potential (MEP) surface analysis of chemo sensors: An extra supporting hand for strength, selectivity & non-traditional interactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, *6*, 100022.

Metzler, C. M., Cahill, A., & Metzler, D. E. (1980). Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases. *Journal of the American Chemical Society*, *102*(19), 6075-6082.

Michael J. Frisch, T., G.W, Bernhard Schlegel, Gustavo Scuseria. (2016). (Version In Revision E.01)

Morris, G. M., & Lim-Wilby, M. (2008). Molecular Docking. In A. Kukol (Ed.), *Molecular Modeling of Proteins* (pp. 365-382). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-177-2_19

Prasad, S. R., Satyanarayan, N. D., Shetty, A. S. K., & Thippeswamy, B. (2022). Synthesis, antimicrobial, and antitubercular evaluation of new Schiff bases with in silico ADME and molecular docking studies. *European Journal of Chemistry*, *13*(1), 109-116.

Rodney, D., Ventelon, L., Clouet, E., Pizzagalli, L., & Willaime, F. (2017). Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors. *Acta Materialia*, *124*, 633-659.

Suhasini, M., Sailatha, E., Gunasekaran, S., & Ramkumaar, G. R. (2015). Vibrational and electronic investigations, thermodynamic parameters, HOMO and LUMO analysis on Lornoxicam by density functional theory. *Journal of Molecular Structure*, *1100*, 116-128.

Taylor, J., Guo, H., & Wang, J. (2001). Ab initio modeling of open systems: Charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a ${\mathrm{C}}_{60}$ device. *Physical Review B*, *63*(12), 121104.

Wang, Z., Zhang, W., & Liu, B. (2021). Computational Analysis of Synthetic Planning: Past and Future. *Chinese Journal of Chemistry*, *39*(11), 3127-3143.

Weinhold, F., Landis, C. R., & Glendening, E. D. (2016). What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, *35*(3), 399-440.

Yildiko, Ü., Türkan, F., Tanriverdi, A. A., Ata, A. C., Atalar, M. N., & Cakmak, İ. (2021). Synthesis, enzymes inhibitory properties and characterization of 2- (bis (4-aminophenyl) methyl) butan-1-ol compound: Quantum simulations, and in-silico molecular docking studies. *Journal of the Indian Chemical Society*, *98*(11), 100206.

Akcin, A., Aytas Akcin, T., Celiktas, V. (2024). Physiological Changes Due to Stress of Chromium and Lead in *Carthamus tinctorius* L.. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1709-1722.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1709-1722, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1424762

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Physiological Changes Due to Stress of Chromium and Lead in *Carthamus tinctorius* L.

Adnan AKCIN[1*], Tulay AYTAS AKCIN[2], Veli CELIKTAS[3]

Abstract

Heavy metal contamination has become a pressing environmental and public health concern, particularly in developing nations. Chromium (Cr) and lead (Pb) are ubiquitous environmental pollutants that pose substantial threats to ecological integrity and human health, even at sublethal concentrations. This study was conducted to elucidate the effects of Cr and Pb stress on photosynthetic pigments and proline content in *Carthamus tinctorius* L.cv. Zirkon. The findings revealed that Cr and Pb exposure caused a substantial reduction in chlorophyll a, chlorophyll b, total chlorophyll, total carotenoids, and proline content, while simultaneously increasing the Chl a/b ratio in heavy metal-stressed plants. A comparison of Cr and Pb exposure demonstrated that Cr exposure resulted in more pronounced damage compared to Pb exposure at equivalent concentrations. In response to both heavy metal stress, *C. tinctorius* L.cv. Zirkon plants displayed an increased accumulation of proline. These findings suggest that Cr and Pb exposure profoundly affects chlorophyll and proline content, leading to physiological alterations in *C. tinctorius* cv. Zirkon.

Keywords: Photosynthetic pigment**,** chromium, lead, proline, *C. tinctorius*.

Carthamus tinctorius L.'da Krom ve Kurşun Stresine Bağlı Fizyolojik Değişiklikler

Öz

Ağır metal kirliliği, özellikle gelişmekte olan ülkelerde önemli bir çevre ve halk sağlığı sorunu haline gelmiştir. Krom (Cr) ve kurşun (Pb), subletal konsantrasyonlarda bile ekolojik bütünlük ve insan sağlığı için önemli tehditler oluşturan ve her yerde bulunan çevresel kirleticilerdir. Bu çalışma, *Carthamus tinctorius* L. cv. Zirkon' da Cr ve Pb stresinin fotosentetik pigmentler ve prolin içeriği üzerindeki etkilerini ortaya koymak için yapılmıştır. Bulgular, Cr ve Pb uygulamasının klorofil a, klorofil b, toplam klorofil, toplam karotenoidler ve prolin içeriğinde önemli bir azalmaya neden olduğunu ve aynı zamanda ağır metal stresli bitkilerde Chl a/b oranını artırdığını ortaya koymuştur. Cr ve Pb uygulamasının karşılaştırılması, Cr uygulamasının eşdeğer konsantrasyonlarda Pb uygulamasına kıyasla daha belirgin hasara yol açtığını göstermiştir. Her iki ağır metal stresine yanıt olarak, *C. tinctorius* L.cv. Zirkon bitkilerinde artan bir prolin birikimi gözlenmiştir. Bu bulgular, Cr ve Pb uygulamasının klorofil ve prolin içeriğini önemli bir şekilde etkileyerek *C. tinctorius* cv. Zirkon'da fizyolojik değişikliklere yol açtığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Fotosentetik pigment, krom, kurşun, prolin, *C. tinctorius*.

[1,3]Amasya University, Suluova Vocational School, Crop and Animal Production, Plant Protection Program, Amasya, adnanakcin@hotmail.com veli.celiktas@amasya.edu.tr
[2]Ondokuz Mayıs University, Department of Biology, Faculty of Science, Samsun, Türkiye, taytas@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 23.01.2024 **Kabul/Accepted:** 13.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

The rapid industrialization of the modern era has led to a surge in heavy metal contamination, making it one of the most pressing environmental concerns globally (Saud et al., 2022). Heavy metals accumulate in organisms at the lower levels of the food chain through bioaccumulation and are subsequently transferred across higher trophic levels, ultimately posing significant health risks to human populations (Patra et al., 2004a). The extensive release of heavy metals, such as chromium and lead, from both natural and human-induced sources has established them as major environmental pollutants (Steinberg, 2009).

Chromium (Cr), a toxic heavy metal and the 21st most abundant element in Earth's crust, exhibits resistance to degradation in the environment (Cervantes et al., 2001). Chromium exists in multiple oxidation states, primarily trivalent (Cr (III)) and hexavalent (Cr (VI)), and its toxicological profile is significantly influenced by its oxidation state (Iyaka, 2009). Among its various oxidation states, Cr (VI) poses the greatest threat due to its high solubility, which facilitates its uptake by organisms and its ability to induce severe oxidative stress (Von Burg and Liu, 1993). Hexavalent chromium, which is highly soluble in water, easily penetrates cell membranes and triggers the formation of reactive oxygen species (ROS). These ROS directly interact with DNA, inducing DNA degradation and disrupting the cell cycle, ultimately leading to cell death (Beyersmann and Hartwig, 2008; Rodriguez et al., 2011). Chromium stress in plants manifests as stunted growth and development, reduced productivity, and alterations in anatomical features, ultimately culminating in plant death (Kasmiyati and Sucahyo, 2014). Visible symptoms of chromium toxicity in plants include impaired initial growth, stunted root development, leaf chlorosis, and diminished biomass production (Shanker et al., 2005; Arif et al., 2021; Saud et al., 2022).

Lead, a highly toxic heavy metal, poses significant health risks to humans (Flora et al., 2012; Mudgal et al., 2010). Unique physicochemical properties render lead resistant to biodegradation, leading to its persistent accumulation within the global environment (Mahaffey, 1990). Smelting, combustion of leaded gasoline, and application of lead-contaminated materials to land are major anthropogenic contributors to environmental lead contamination (Gupta et al., 2009; Grover et al., 2010). In the majority of plant species, the majority of absorbed lead accumulates in the roots, with only a minor fraction translocated to above-ground tissues, as observed in *Pisum sativum* (Małecka et al., 2008), *Lathryus sativus* (Brunet et al., 2009), *Zea mays* (Gupta et al., 2010), and *Allium sativum* (Jiang and Liu, 2010). Excessive accumulation of lead within plant tissues exerts a toxic effect on most plants, leading to a diverse range of detrimental consequences. These include reduced seed germination, stunted root elongation, decreased biomass production, inhibition of chlorophyll

biosynthesis, impaired mineral nutrition, and disruption of enzymatic reactions (Sengar et al. 2008, Arias et al., 2010; Cenkci et al., 2010; Singh et al., 2010).

Safflower (*Carthamus tinctorius* L.), a member of the Asteraceae family, holds significant economic importance as an oilseed crop (Mahmoud et al., 2014). Historically, its cultivation has been driven not only by its oil-rich seeds but also by its vibrant flowers, traditionally utilized as natural food coloring and flavoring agents, and even in medicinal preparations (Dorado et al., 2004). Notably, safflower boasts a remarkable ability to withstand drought stress. This resilience stems from a combination of its deep root system, allowing for efficient water acquisition, and a short period of drought sensitivity, minimizing its vulnerability during dry spells (Angelova, 2016; Manvelian et al., 2021). Despite its documented metal tolerance (Baran and Ekmekçi, 2022; Tunçtürk et al., 2023) and potential for phytoremediation (Pourghasemian et al., 2019; Ciaramella et al., 2022) the precise physiological responses of *Carthamus tinctorius* cv. Zirkon to chromium (Cr) and lead (Pb) stress remain largely unknown. This study aims to elucidate the effects of Cr and Pb on the photosynthetic capacity of *C. tinctorius* cv. Zirkon, seeking to identify potential adaptive mechanisms that enable this species to survive in heavy metal-contaminated soils.

2. Materials and Methods

2.1. Growth Conditions and Experimental Design

C. tinctorius cv. Zirkon seeds were germinated in a perlite medium that was sterilized in sodium hypochlorite for ten minutes, washed with distilled water, and supplemented with Hoagland's solution. Thirty plants exhibiting uniform growth and development were selected for the experiment and carefully placed in 1 cm diameter holes drilled into foam sheets. To investigate the effects of chromium and lead, the plants were divided into four groups per treatment. Each pot contained 5 liters of pure water and 200 ml of Hoagland's solution. Plants were grown hydroponically for one week to acclimate to the growing medium. Except for the control group, 20 ml of a heavy metal solution containing chromium or lead at concentrations of 0.01, 0,10, and 0,20 mM was added to the respective treatment groups once a week. All groups received 200 ml of Hoagland's solution twice a week and were grown in a climate chamber for three weeks under controlled conditions: temperature of 22 °C, light-dark cycle of 18/6 hours, and light intensity of 200 µmol/m2 s. Plants were harvested when they reached the desired size and subjected to a comprehensive analysis.

2.2. Determination of Photosynthetic Pigment and Proline Content

After three weeks of exposure to heavy metal contaminants, the concentrations of chlorophyll a (Chl a), chlorophyll b (Chl b), and carotenoids were evaluated using the method described by Lichtenthaler and Wellburn (1983). To quantify the pigment levels, leaf extracts prepared with 80% acetone were measured for absorbance at 663 nm, 644 nm, and 452 nm, corresponding to Chl a, Chl b, and carotenoids, respectively. Pigment content was then calculated according to the protocol of Lichtenthaler and Wellburn (1983).

Free proline levels in leaves were evaluated according to the method of (Bates et al., 1973). Briefly, homogenates were prepared from tissue type with 3% sulfosalicylic acid. They were then reacted with glacial acetic acid and ninhydrin to obtain a pink chromophore whose intensity was directly proportional to the concentration of free proline. This color intensity was then measured spectrophotometrically at 546 nm.

2.3. Statistical Analysis

Statistical analysis was conducted using SPSS software version 22.0, employing one-way ANOVA followed by Tukey's HSD test for post-hoc comparisons. Data were expressed as mean ± standard deviation (SD) based on three replicates. Differences were considered significant at $p < 0.05$ and denoted by distinct letters. This approach ensured robust evaluation of statistical significance and allowed for identification of meaningful variations among the groups.

3. Findings and Discussion

This study investigated the effects of varying chromium (Cr) and lead (Pb) concentrations on pigment content and the stress-responsive metabolite proline in *C. tinctorius* seedlings. Seedlings were exposed to four different concentrations of Cr and Pb (0, 0.01, 0.10, and 0.20 mM) and then analyzed for chlorophyll a (chl a), chlorophyll b (chl b), total chlorophyll, total carotenoids, proline, and the chl a/b ratio (Figures 1, 2). As shown in Figures 1and 2, both Cr and Pb stress significantly reduced the levels of chl a, chl b, total chlorophyll, and carotenoids, suggesting potential impacts on the photosynthetic apparatus.

Figure 1 clearly shows that increasing Cr concentrations have a progressively detrimental effect on the measured photosynthetic parameters. The chlorophyll a decreased by 60.56%, chlorophyll b by 71.93% and total chlorophyll by 64.68% ratio with increasing Cr applications (Figures 1 A-C). The decrease in total carotenoid content was 59.02% ratio (Figure 1 D). This

suggests that Cr has an effective power to disrupt the photosynthetic mechanism of *C. tinctorius* cv. Zirkon seedlings, potentially leading to impaired growth and development. Several studies have reported Cr-induced inhibition of chlorophyll biosynthesis in various plants, including *Brassica napus* and *Nymphae alba* (Vajpayee et al., 2000; Afshan et al., 2015; Ali et al., 2018; Patra et al., 2004b). For example, Afshan et al. (2015) demonstrated that 100 and 500 µM Cr significantly reduced chlorophyll content in *B. napus*. Similarly, Vajpayee et al. (2000) observed reductions in both chlorophyll and protein content in *N. alba* treated with Cr concentrations exceeding 1 µM. Exposure to Cr stress triggers ultrastructural alterations in chloroplasts and other membrane-bound organelles, potentially leading to reductions in photosynthetic pigments (Zaheer et al., 2019). This depletion of chlorophyll, as documented by Chandra (2004), can be attributed to disrupted chlorophyll biosynthesis pathways. Furthermore, Cr-induced changes can lead to chloroplastic and ultrastructural damage, disrupting electron transport mechanisms and ultimately reducing photosynthetic efficiency. Exposure to toxic levels of Cr disrupts the photosynthetic machinery by altering the redox state of essential Cu and Fe heme groups, significantly reducing plant photosynthesis (Shahid et al., 2017). This impairment is further enhanced by Cr-induced overproduction of reactive oxygen species (ROS) through oxidative stress mechanisms (Ugwu and Agunwamba, 2020). Consequently, the combined effects of altered redox status and ROS overproduction lead to oxidative stress, ultimately resulting in reductions in plant growth, biomass and yield (Farid et al., 2019).

Compared to control conditions, increasing Cr concentrations significantly increased the chlorophyll a/b ratio. This positive correlation between the ratio and Cr concentration in plant leaves is clearly seen in Figure 1E. Chlorophyll a/b content was found to increase by 37.38%. Interestingly, this increase in the ratio has also been reported in other plant species such as *Spinacea oleracea* (Delfine et al., 1999) and is considered as a potential indicator of changes in the PSII-PSI ratio in leaves under stress conditions (Mahdi Hadif et al., 2015).

Plants utilize the accumulation of compatible osmolytes, such as proline, as a protective mechanism against various stress types. This accumulation helps maintain membrane stability and facilitate osmotic adjustment, enhancing the plant's resilience. Proline levels have been observed to increase in response to diverse biotic and abiotic stresses, as reported by Hayat et al. (2013) and Raza et al. (2023). While proline was previously considered the sole amino acid accumulating in stressed plants (Baskaran et al., 2009), recent studies have broadened this perspective. Rai et al. (2004) demonstrated a significant increase in proline content within *Ocimum tenuifolium* L. under Cr stress. This proline accumulation serves as a potent antioxidant, buffering the harmful effects of the metal. Proline accumulation in stressed tissues plays a crucial role in osmotic adjustment, further contributing to its use as a dependent marker for stress-tolerant genotypes (Baskaran et al., 2009).

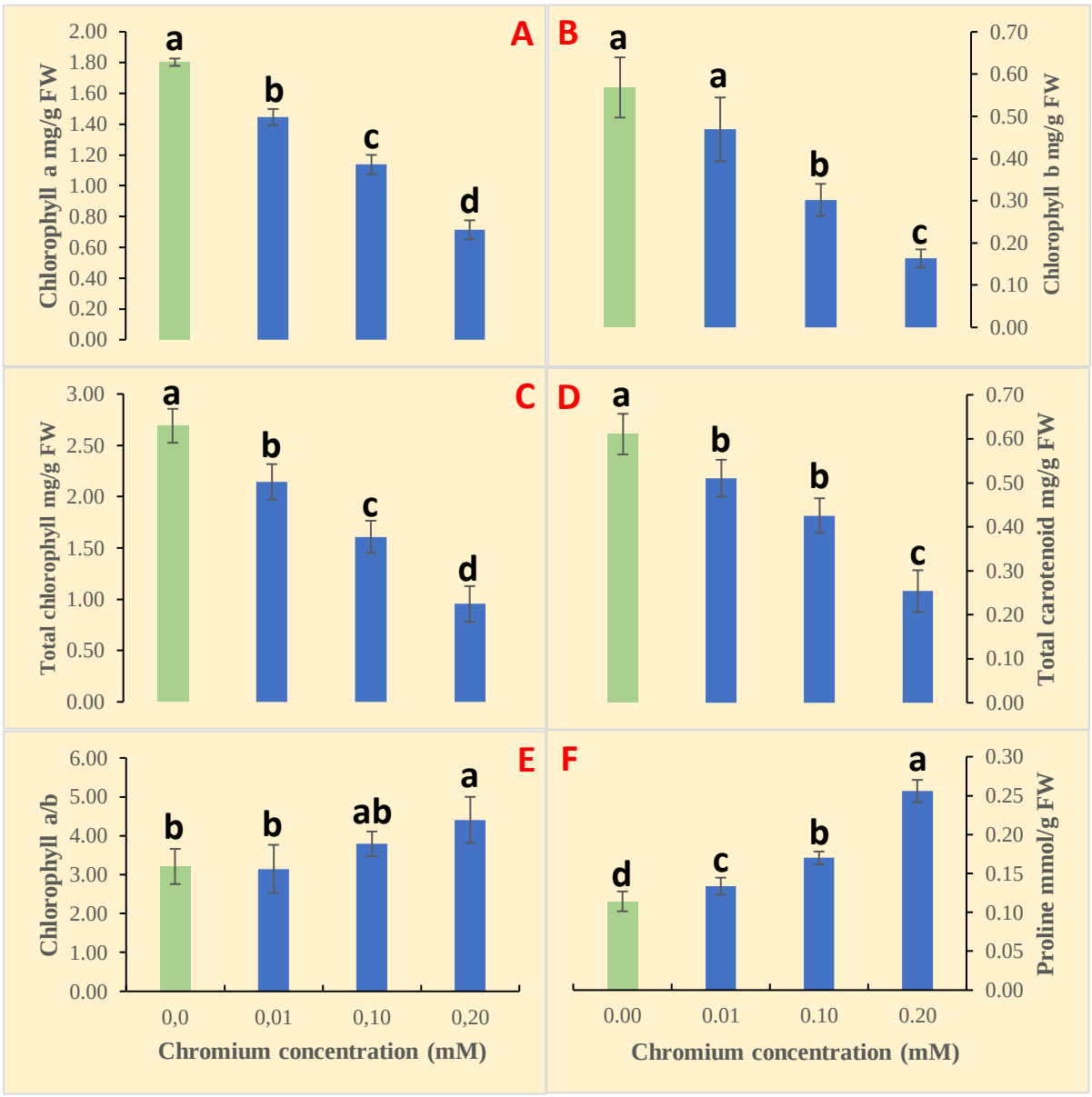


Figure 1. The effect of Cr on the photosynthetic pigments, carotenoids, and proline content of *Carthamus tinctorius* L. cv. Zirkon was studied at various concentrations. All values are the mean of three replicates ± SD. Error bars marked with different letters indicate significant differences ($p<0.05$). A: Chlorophyll a, B: Chlorophyll b, C: Total chlorophyll, D: Total Carotenoid, E: Chlorophyll a/b, F: Proline.

However, some studies suggest that proline accumulation in response to metal stress might indicate sensitivity rather than a purely defensive mechanism (Alvarez et al., 2022; Cia et al., 2012). Our findings support the established correlation between proline levels and heavy metal stress, highlighting its potential utility as a stress indicator. As shown in Figure 1 F, the amount of proline increased by 136.36% with increasing Cr concentration. According to the results of the study, the detrimental effect of Cr, especially on the chl a/b ratio and proline content, increased significantly with increasing Cr concentrations and showed more effect than Pb heavy metal (Figure 1 E, F). This differential toxicity may be attributed to the enhanced transport of Cr to leaves compared to Pb, resulting in a higher accumulation of Cr within the foliage. This indicates that Cr is more effect than Pb in disrupting the photosynthetic mechanism of *C. tinctorius* seedlings.

The results showed that the content of photosynthetic pigment significantly decreased with increasing Pb concentrations in comparison with the control (Figure 2). In their study, Dogan et al. (2021) determined that lead (Pb) exposure inhibited the production of photosynthetic pigments and phenolic compounds in *Carthamus tinctorius.* Sayyad et al. (2009) and Angelova (2016) have shown that the root system of *C. tinctorius* exhibits a remarkable ability to accumulate high levels of lead (Pb). Ciaramella et al. (2022) reported that the highest concentration of lead (Pb) among the different organs of the *C. tinctorius* plant was detected in the root tissues. The intense Pb accumulation in the roots can be considered an adaptive mechanism developed by the plant to survive in environments contaminated with Pb. This way, the increased retention of Pb in the roots limits its translocation to other parts of the plant, thereby minimizing the physiological damage caused by Pb. Al-Chami et al. (2015) determined that when safflower plants were grown in soil contaminated with 5 and 10 mg L^{-1} of Pb, no significant impact was observed on all productivity parameters. However, the same study found that when the lead concentration was increased to 25 mg L^{-1}, plant growth was completely inhibited. It was also reported that safflower has potential as an effective agent for phytoremediation of soils contaminated with heavy metals (Angelova, 2016). Researchers have also documented the detrimental effects of lead (Pb) on chlorophyll content in various plant species. Liu et al. (2012) and Bhatti et al. (2013) observed a decrease in chlorophyll levels in rice and wheat, respectively, upon exposure to Pb. Further exploring the mechanism, Sharma and Dubey (2005) reported elevated chlorophyllase activity, an enzyme that breaks down chlorophyll, in Pb-treated plants, suggesting its role in chlorophyll degradation. This finding aligns with the recognition by Ernst (1998) of the link between Pb-induced inhibition of chlorophyll synthesis and the visible symptom of chlorosis, a yellowing of leaves due to chlorophyll loss. Similarly, Ewais (1997) provided further evidence, demonstrating that Pb exposure negatively impacted both growth and chlorophyll content in three weed species: *Chenopodium ambrosoides, Digitaria sanguinolis,* and *Cyperus difformis*.This observed reduction in chlorophyll is likely attributed to Pb's inhibition of essential nutrient uptake by

plants, as suggested by Khan et al., (2019). Furthermore, Pb may directly inhibit the enzymes responsible for chlorophyll synthesis, contributing to the observed decrease in chlorophyll levels. Pb exposure can lead to a decreased rate of photosynthetic pigment accumulation through two potential mechanisms. Firstly, elevated ROS generation induced by Pb can cause peroxidation of chloroplast membranes, hindering pigment synthesis (Malar et al., 2014). Secondly, Pb disrupts the uptake of essential elements like magnesium, potassium, calcium, and iron, crucial for chlorophyll biosynthesis. This disruption leads to dysfunctional photosynthesis as Pb substitutes divalent cations, further inhibiting pigment production (Gopal and Rizvi, 2008). The observed reductions in photosynthetic pigments under different heavy metal stress in *C. tinctorius* support these proposed mechanisms (Al Chami et al., 2015;Tunçtürk et al., 2023;Smaoui et al., 2023). Baran and Ekmekçi (2022) also found that nickel stress significantly reduced photosynthetic activity by approximately 50% in some wild and cultivated safflower species. The results of our study is consistent with the earlier research demonstrating the inhibitory effects of heavy metals on plant growth and development. According to the results of the research, the most remarkable changes in photosynthetic pigments in Pb heavy metal were observed in chlorophyll b and chlorophyll a/b ratio, unlike Cr. In Pb, chlorophyll b ratio decreased by 67.16% and chlorophyll a/b ratio decreased by 9.04% (Figure 2 B, E).

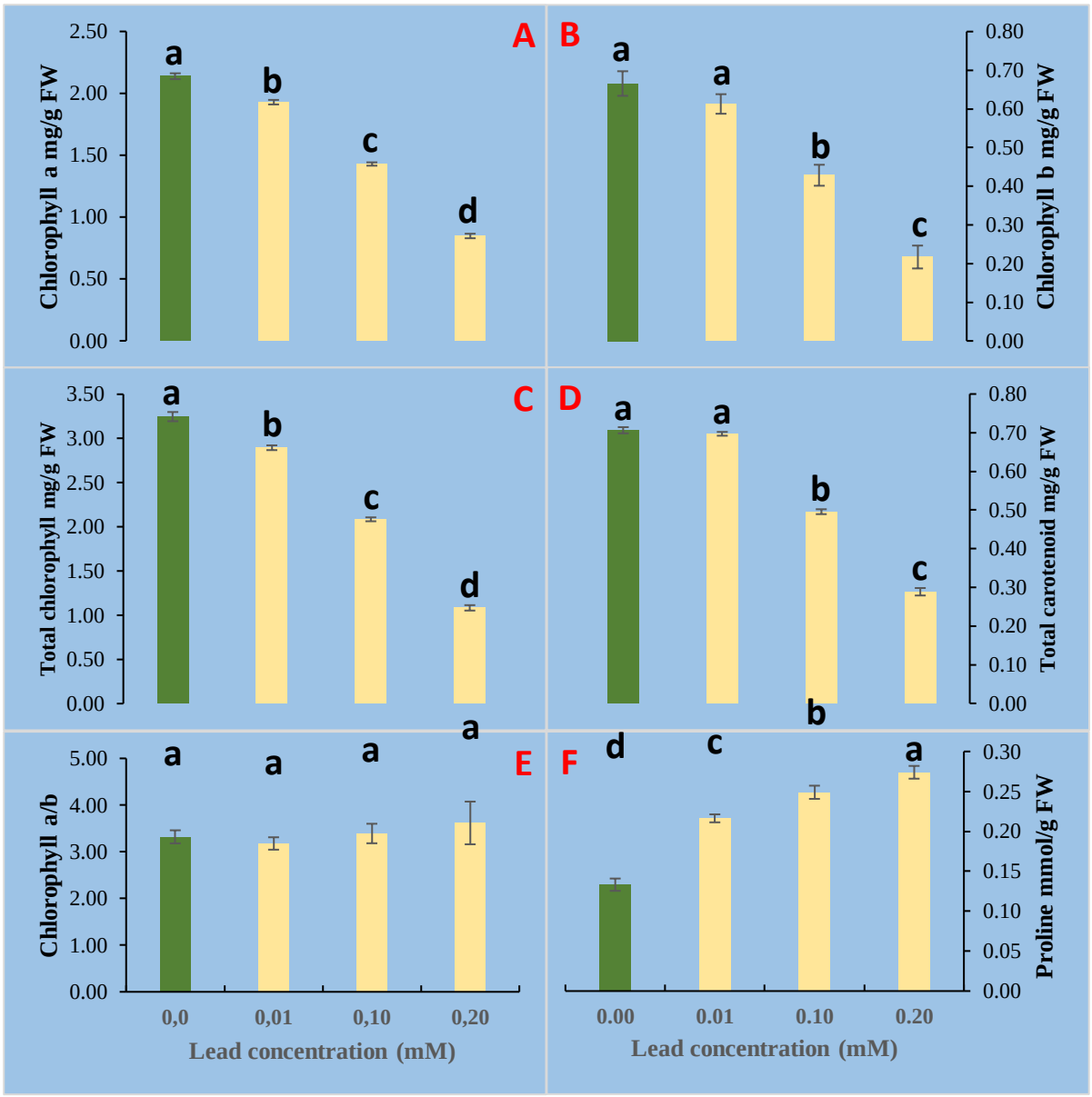


Figure 2. The effect of Pb on the photosynthetic pigments, carotenoids, and proline content of *Carthamus tinctorius* L. cv. Zirkon was studied at various concentrations. All values are the mean of three replicates ± SD. Error bars marked with different letters indicate significant differences ($p<0.05$). A: Chlorophyll a, B: Chlorophyll b, C: Total chlorophyll, D: Total Carotenoid, E: Chlorophyll a/b, F: Proline.

Our investigation revealed a biphasic response in proline content following Pb exposure, with an initial increase at lower concentrations and a subsequent decline at higher concentrations. This observation aligns with established knowledge, as proline accumulation is a well-documented metabolic response of plants to various stress conditions, including heavy metal exposure (Signorelli, 2016). The results concerning proline accumulation during Pb exposure are in accordance with observations made in other plant species. Our results show that the proline content in *C. tinctorius* cv. Zirkon increased by 107.69% with increasing Pb concentrations (Figure 2 F). This proline build up

likely arises from a Pb-induced decline in plant water potential. Proline's contribution to water balance maintenance is crucial for lead tolerance, as demonstrated by Piršelová et al. (2015) and Signorelli (2016).

4. Conclusions

In this study, we examined how chromium (Cr) and lead (Pb) concentrations impact the photosynthetic processes in *C. tinctorius* cv. Zirkon seedlings. Our research demonstrates that both Cr and Pb stress significantly impair the photosynthetic process in *C. tinctorius* cv. Zirkon. Increasing concentrations of Cr and Pb progressively reduced chlorophyll and carotenoid content. Notably, the decrease in chlorophyll b and chlorophyll a/b ratio was more pronounced under Cr stress than under Pb stress, indicating a potentially greater impact of Cr on these specific photosynthetic pigments. Exposure to both Cr and Pb stress triggered an increase in proline content within the plants. This finding contributes to a deeper understanding of the physiological responses and potential mechanisms underlying Cr and Pb toxicity in plants.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Afshan, S., Ali, S., Bharwana, S. A., Rizwan, M., Farid, M., Abbas, F., Ibrahim, M., Mehmood, M. A., & Abbasi, G. H. (2015). Citric acid enhances the phytoextraction of chromium, plant growth, and photosynthesis by alleviating the oxidative damages in Brassica napus L. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(15), 11679–11689. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4396-8

Al Chami, Z., Amer, N., Al Bitar, L., & Cavoski, I. (2015). Potential use of Sorghum bicolor and Carthamus tinctorius in phytoremediation of nickel, lead and zinc. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *12*(12), 3957–3970. https://doi.org/10.1007/s13762-015-0823-0

Ali, S., Rizwan, M., Bano, R., Bharwana, S. A., Rehman, M. Z. ur, Hussain, M. B., & Al-Wabel, M. I. (2018). Effects of biochar on growth, photosynthesis, and chromium (Cr) uptake in Brassica rapa L. under Cr stress. *Arabian Journal of Geosciences*, *11*(507), 1–9. https://doi.org/10.1007/s12517-018-3861-3

Alvarez, M. E., Savouré, A., & Szabados, L. (2022). Proline metabolism as regulatory hub. In *Trends in Plant Science* (Vol. 27, Issue 1). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.tplants.2021.07.009

Angelova, V. (2016). Accumulation of Heavy Metals in Safflower (Carthamus tinctorius L.). *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, *10*(7), 356–361. https://www.researchgate.net/publication/306347051

Arias, J. A., Peralta-Videa, J. R., Ellzey, J. T., Ren, M., Viveros, M. N., & Gardea-Torresdey, J. L. (2010). Effects of Glomus deserticola inoculation on Prosopis: Enhancing chromium and lead uptake and translocation as confirmed by X-ray mapping, ICP-OES and TEM techniques. *Environmental and Experimental Botany*, *68*(2), 139–148. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.08.009

Arif, M. S., Yasmeen, T., Abbas, Z., Ali, S., Rizwan, M., Aljarba, N. H., Alkahtani, S., & Abdel-Daim, M. M. (2021). Role of Exogenous and Endogenous Hydrogen Sulfide (H2S) on Functional Traits of Plants Under Heavy Metal Stresses: A Recent Perspective. *Frontiers in Plant Science*, *11*, 1–14. https://doi.org/10.3389/fpls.2020.545453

Baran, U., & Ekmekçi, Y. (2022a). Physiological, photochemical, and antioxidant responses of wild and cultivated Carthamus species exposed to nickel toxicity and evaluation of their usage potential in phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(3), 4446–4460. https://doi.org/10.1007/s11356-021-15493-y

Baran, U., & Ekmekçi, Y. (2022b). Physiological, photochemical, and antioxidant responses of wild and cultivated Carthamus species exposed to nickel toxicity and evaluation of their usage potential in phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(3), 4446–4460. https://doi.org/10.1007/s11356-021-15493-y

Baskaran, L., Ganesh, K. S., Chidambaram, A. A., & Sundaramoorthy, P. (2009). Influence of chromium stress on proline accumulation in soybean (glycine max L. Merr.) genotypes. *Global Journal of Environmental Research*, *3*, 106–108.

Bates, L. S. S., Waldren, R. P., & Teare, I. D. (1973). Rapid determination of free proline for water-stress studies. *Plant and Soil*, *39*, 205–207. https://doi.org/10.1007/BF00018060

Beyersmann, D., & Hartwig, A. (2008). Carcinogenic metal compounds: Recent insight into molecular and cellular mechanisms. In *Archives of Toxicology* (Vol. 82, Issue 8, pp. 493–512). https://doi.org/10.1007/s00204-008-0313-y

Bhatti, K. H., Anwar, S., Nawaz, K., Hussain, K., Siddiqi, E. H., Sharif, R. U., Talat, A., & Khalid, A. (2013). Effect of heavy metal lead (PB) stress of different concentration on wheat (Triticum aestivum L.). *Middle East Journal of Scientific Research*, *14*(2), 148–154. https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.14.2.19560

Brunet, J., Varrault, G., Zuily-Fodil, Y., & Repellin, A. (2009). Accumulation of lead in the roots of grass pea (Lathyrus sativus L.) plants triggers systemic variation in gene expression in the shoots. *Chemosphere*, *77*(8), 1113–1120. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.058

Cenkci, S., Ciğerci, I. H., Yildiz, M., Özay, C., Bozdağ, A., & Terzi, H. (2010). Lead contamination reduces chlorophyll biosynthesis and genomic template stability in Brassica rapa L. *Environmental and Experimental Botany*, *67*(3), 467–473. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.10.001

Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., & Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, *25*(3), 335–347. https://doi.org/10.1016/S0168-6445(01)00057-2

Chandra, P. (2004). Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. *The Botanical Review*, *70*(3), 313–327.

Cia, M. C., Guimarães, A. C. R., Medici, L. O., Chabregas, S. M., & Azevedo, R. A. (2012). Antioxidant responses to water deficit by drought-tolerant and -sensitive sugarcane varieties. *Annals of Applied Biology*, *161*(3), 313–324. https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2012.00575.x

Ciaramella, B. R., Corinzia, S. A., Cosentino, S. L., & Testa, G. (2022). Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soils Using Safflower. *Agronomy*, *12*(10). https://doi.org/10.3390/agronomy12102302

Delfine, S., Alvino, A., Villani, M. C., & Loreto, F. (1999). Restrictions to Carbon Dioxide Conductance and Photosynthesis in Spinach Leaves Recovering from Salt Stress. *Plant Physiology*, *119*, 1101–1106. https://academic.oup.com/plphys/article/119/3/1101/6087495

Dogan, M., Sahin Yigit, S., & Cinar, G. (2021). Effects of lead accumulation on physiological parameters and nutritional elements in safflower (Carthamus tinctorius L.) seedlings. *AgroLife Scientific Journal*, *10*(2), 57–62.

Dorado, M. P., Ballesteros, E., López, F. J., & Mittelbach, M. (2004). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. *Energy and Fuels*, *18*(1), 77–83. https://doi.org/10.1021/ef0340110

Ernst, W. H. O. (1998). Effects of heavy metals in plants at the cellular and organismic levels. In Schuurmann G (Ed.), *Exotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and biological effects* (pp. 587–620). Wiley.

Ewais, E. A. (1997). Effects of cadmium, nickel and lead on growth, chlorophyll content and proteins of weeds. *Biologia Plantarum*, *39*(3), 403–410.

Farid, M., Ali, S., Saeed, R., Rizwan, M., Bukhari, S. A. H., Abbasi, G. H., Hussain, A., Ali, B., Zamir, M. S. I., & Ahmad, I. (2019). Combined application of citric acid and 5-aminolevulinic acid improved biomass, photosynthesis and gas exchange attributes of sunflower (Helianthus annuus L.) grown on chromium contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation*, *21*(8), 760–767. https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1556595

Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, *5*(2), 47–58. https://doi.org/10.2478/v10102-012-0009-2

Gopal, R., & Rizvi, A. H. (2008). Excess lead alters growth, metabolism and translocation of certain nutrients in radish. *Chemosphere*, *70*(9), 1539–1544. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.043

Grover, P., Rekhadevi, P. V., Danadevi, K., Vuyyuri, S. B., Mahboob, M., & Rahman, M. F. (2010). Genotoxicity evaluation in workers occupationally exposed to lead. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *213*(2), 99–106. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2010.01.005

Gupta, D. K., Huang, H. G., Yang, X. E., Razafindrabe, B. H. N., & Inouhe, M. (2010). The detoxification of lead in Sedum alfredii H. is not related to phytochelatins but the glutathione. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1–3), 437–444. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.052

Gupta, D. K., Nicoloso, F. T., Schetinger, M. R. C., Rossato, L. V., Pereira, L. B., Castro, G. Y., Srivastava, S., & Tripathi, R. D. (2009). Antioxidant defense mechanism in hydroponically grown Zea mays seedlings under moderate lead stress. *Journal of Hazardous Materials*, *172*(1), 479–484. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.141

Hayat, S., Hayat, Q., Alyemeni, M. N., & Ahmad, A. (2013). Proline enhances antioxidative enzyme activity, photosynthesis and yield of Cicer arietinum L. exposed to cadmium stress. *Acta Bot. Croat*, *72*(2), 323–335.

Iyaka, Y. A. (2009). Chromium in soils: a review of its distribution and impacts. *Continental J. Environmental Sciences*, *3*, 13–18.

Jiang, W., & Liu, D. (2010). Pb-induced cellular defense system in the root meristematic cells of Allium sativum L. *Plant Biology*, *10*(40), 1–8. http://www.biomedcentral.com/1471-2229/10/40

Kasmiyati, S., & Sucahyo, D. (2014). Detection of oxidative stress due to chromium toxicity on sonchus oleraceus L. by spectrophotometrically and histochemical determination of reactive oxygen species. *Journai of Agricutural Science*, 85–98.

Khan, M. I. R. , Reddy, P. S. , Ferrante, A. , & Khan, N. A. (2019). *Plant Signaling Molecules: Role and Regulation under Stressful Environments*. Woodhead Publishing.

Lichtenthaler, H. K., & Wellburn, A. R. (1983). Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents. *Biochemical Society Transactions*, *11*(5), 591–592. https://doi.org/10.1042/bst0110591

Liu, W., Le, A., Hancock, C., Lane, A. N., Dang, C. V., Fan, T. W. M., & Phang, J. M. (2012). Reprogramming of proline and glutamine metabolism contributes to the proliferative and metabolic responses regulated by oncogenic transcription factor c-MYC. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *109*(23), 8983–8988. https://doi.org/10.1073/pnas.1203244109

Mahaffey, K. R. (1990). Environmental lead toxicity: nutrition as a component of intervention. *Environmental Health Perspectives*, *89*, 75–78.

Mahdi Hadif, W., Abd Rahim, S., Sahid, I., Rahman, A., & Ibrahim, I. (2015). Influence of chromium metal on chlorophyll content in leaves of paddy oryza sativa L. *Int. J. Chem. Sci*, *13*(3), 1238–1252. www.sadgurupublications.com

Mahmoud, W., Rehab, H. K. A., & Taha, E. (2014). Economic evaluation of some safflower (carthamus tinctorius, l.) genotypes under upper egypt conditions. *Alexandria Journal of Agricultural Research*, *59*(3), 147–156.

Malar, S., Vikram, S. S., Favas, P. J. C., & Perumal, V. (2014). Lead heavy metal toxicity induced changes on growth and antioxidative enzymes level in water hyacinths [Eichhornia crassipes (Mart.)]. *Botanical Studies*, *55*(1), 1–11. https://doi.org/10.1186/S40529-014-0054-6

Małecka, A., Piechalak, A., Morkunas, I., & Tomaszewska, B. (2008). Accumulation of lead in root cells of Pisum sativum. *Acta Physiologiae Plantarum*, *30*(5), 629–637. https://doi.org/10.1007/s11738-008-0159-1

Manvelian, J., Weisany, W., Tahir, N. A. razzak, Jabbari, H., & Diyanat, M. (2021). Physiological and biochemical response of safflower (Carthamus tinctorius L.) cultivars to zinc application under drought stress. *Industrial Crops and Products*, *172*, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114069

Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh, R. B., & Mishra, S. (2010). Effect of toxic metals on human health. *The Open Nutraceuticals Journal*, *3*, 94–99.

Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B., & Sharma, A. (2004a). Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, *52*(3), 199–223. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2004.02.009

Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B., & Sharma, A. (2004b). Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, *52*, 199–223.

Piršelová, B., Trebichalský, A., & Kuna, R. (2015). Citlivosť vybraných poľnohospodárskych plodín na olovo, kadmium a arzén v skorých štádiách individuálneho vývinu. *Journal of Central European Agriculture*, *16*(4), 476–488. https://doi.org/10.5513/JCEA01/16.4.1655

Pourghasemian, N., Landberg, T., Ehsanzadeh, P., & Greger, M. (2019). Different response to Cd stress in domesticated and wild safflower (Carthamus spp.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *171*, 321–328. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.052

Rai, V., Vajpayee, P., Singh, S. N., & Mehrotra, S. (2004). Effect of chromium accumulation on photosynthetic pigments, oxidative stress defense system, nitrate reduction, proline level and eugenol content of Ocimum tenuiflorum L. *Plant Science*, *167*(5), 1159–1169. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.06.016

Raza, A., Charagh, S., Abbas, S., Hassan, M. U., Saeed, F., Haider, S., Sharif, R., Anand, A., Corpas, F. J., Jin, W., & Varshney, R. K. (2023). Assessment of proline function in higher plants under extreme temperatures. *Plant Biology*, *25*(3), 379–395. https://doi.org/10.1111/plb.13510

Rodriguez, E., Santos, C., Lucas, E., & Pereira, M. J. (2011). Evaluation of chromium (VI) toxicity to chlorella vulgaris Beijerinck cultures. *Fresenius Environmental Bulletin*, *20*, 334–339.

Saud, S., Wang Depeng, Fahad Shah, Javed Talha, Jaremko Mariusz, Abdulsalam Nader S., & Ghareeb, R. Y. (2022). The impact of chromium ion stress on plant growth, developmental physiology, and molecular regulation. *Frontiers in Plant Sicence*, 1–16. https://doi.org/10.3389/fpls.2022.994785

Sayyad, G., Afyuni, M., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C., Hajabbasi, M. A., Richards, B. K., & Schulin, R. (2009). Effects of cadmium, copper, lead, and zinc contamination on metal accumulation by safflower and wheat. *Soil and Sediment Contamination*, *18*(2), 216–228. https://doi.org/10.1080/15320380802660248

Sengar, R. S., Gautam, M., Sengar, R. S., Garg, S. K., Sengar, K., & Chaudhary, R. (2008). Lead stress effects on physiobiochemical activities of higher plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, *196*, 73–93. https://doi.org/10.1007/978-0-387-78444-1_3

Shahid, M., Shamshad, S., Ra, M., Khalid, S., Bibi, I., Khan, N., Dumat, C., & Imtiaz, M. (2017). Chromium speciation , bioavailability , uptake , toxicity and detoxi fi cation in soil-plant system : A review. *Chemosphere*, *178*, 513–533.

Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, *31*(5), 739–753. https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003

Sharma, P., & Dubey, R. S. (2005). Lead toxicity in plants. *Braz. J. Plant. Physiol.*, *17*, 35–52.

Signorelli, S. (2016). The fermentation analogy: A point of view for understanding the intriguing role of proline accumulation in stressed plants. *Frontiers in Plant Science*, *7*, 1–6. https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01339

Singh, R., Tripathi, R. D., Dwivedi, S., Kumar, A., Trivedi, P. K., & Chakrabarty, D. (2010). Lead bioaccumulation potential of an aquatic macrophyte Najas indica are related to antioxidant system. *Bioresource Technology*, *101*(9), 3025–3032. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.031

Smaoui, A., Mahmoudi, H., Medimagh, S., Taheri, A., Zribi, F., Ouerghi, Z., & Ben Salah, I. (2023). Physiological and biochemical responses of Carthamus tinctorius L. to zinc at vegetative stage. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *186*(5), 495–506. https://doi.org/10.1002/jpln.202200339

Steinberg, R. V. (2009). Contaminated Soils: Environmental Impact, Disposal and Treatment. In *Phytoremediation of heavy metal/metalloid-contaminated soils* (Vol. 6, pp. 181–206). Nova Science Publishers.

Tunçtürk, M., Rezaee Danesh, Y., Tunçtürk, R., Oral, E., Najafi, S., Nohutçu, L., Jalal, A., da Silva Oliveira, C. E., & Filho, M. C. M. T. (2023). Safflower (Carthamus tinctorius L.) Response to Cadmium Stress: Morpho-Physiological Traits and Mineral Concentrations. *Life*, *13*(1). https://doi.org/10.3390/life13010135

Ugwu, E. I., & Agunwamba, J. C. (2020). A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. *Environmental Monitoring and Assessment*, *192*(240), 1–12. https://doi.org/10.1007/s10661-020-8162-0

Vajpayee, P., Tripathi, R. D., Rai, U. N., Ali, M. B., & Singh, S. N. (2000). Chromium (VI) accumulation reduces chlorophyll biosynthesis, nitrate reductase activity and protein content in Nymphaea alba L. *Chemosphere*, *41*, 1075–1082.

Von Burg, R., & Liu, D. (1993). Toxicology update. *Journal of Applied Toxicology*, *13*(3), 225–230. https://doi.org/10.1002/jat.2550130315

Zaheer, I. E., Ali, S., Rizwan, M., Bareen, F. e., Abbas, Z., Bukhari, S. A. H., Wijaya, L., Alyemeni, M. N., & Ahmad, P. (2019). Zinc-lysine prevents chromium-induced morphological, photosynthetic, and oxidative alterations in spinach irrigated with tannery wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(28), 28951–28961. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06084-z

Bakkaloğlu, E., Ceylan, S., Topcu, Y. (2024). Torf – Linyit Kömürü Karışımlarının Yanma Kinetiği ve Sinerjik Etkilerinin İncelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1723-1735.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1723-1735, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1456644

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Torf – Linyit Kömürü Karışımlarının Yanma Kinetiği ve Sinerjik Etkilerinin İncelenmesi

Esra BAKKALOĞLU[1*], Selim CEYLAN[2], Yıldıray TOPCU[3]

Öz

Bu çalışmada Ladik Gölünden elde edilen torf ve Kütahya linyitinin birlikte yanma kinetiği ve sinerjik etkileri incelenmiştir. Torf, düşük kül içeriği, enerji değerine sahip olması aynı zamanda mevcut bulunduğu ekosistem üzerinde zamanla bir atık olması nedeniyle , linyit kömürü evlerde ve termik santrallerde yaygın olarak kullanılan, düşük ısıl değere sahip bir kömür olduğundan çalışmada kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, 20:80, 40:60, 50:50 (20T:80K, 40T:60K, 50T:50K) oranlarında torf ve kömür karışımları oluşturulmuştur. Torf ve kömür ve karışımların kısmı ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Birlikte yanma deneyleri termogravimetrik analiz cihazı ile 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında, dinamik hava atmosferinde (50 mL/dk) farklı oranlarda (0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 100:0) torf-kömür karışımları oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiştir. Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM) kullanılarak farklı ısıtma hızları için izodönüşümsel veriler elde edilmiştir. Torf, kömür 20T:80K, 40T:60K, 50T:50K karışımlarının aktivasyon enerjileri sırasıyla 96.82, 67.94, 36.22, 65.84, 51.16 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tüm karışım oranlarında torf eklenmesiyle aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir. Karışımların yanma sonrasında sinerjik etkilerin belirlenebilmesi amacıyla uçucu madde kütle kayıpları incelenmiştir. Karışım oranları arasında sinerjik etkinin olduğu belirlenmiştir. 40T/60K karışımının uçucu madde miktarı diğer karışım oranlarına göre daha fazla çıkmıştır ve birlikte yanma işleminde daha az kül oluşturabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Torf, Kömür, Yanma, Sinerjik etki, Birlikte yanma, DAEM.

Investigation of Combustion Kinetics and Synergistic Effects Peat-Lignite coal Mixtures

Abstract

In this study, the combustion kinetics and synergistic effects of peat obtained from Ladik Lake and Kütahya lignite were examined. Peat was used in the study because it has low ash content, energy value, and at the same time, it becomes a waste on the ecosystem in which it exists over time. Lignite coal is a coal with low calorific value that is widely used in homes and thermal power plants. In experimental studies, peat and coal mixtures were created in the ratios of 20:80, 40:60, 50:50 (20T:80K, 40T:60K, 50T:50K). Proximate and elemental analyzes of peat, coal and mixtures were carried out. Co-combustion experiments were performed with a thermogravimetric analyzer at different rates (0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 100:0) in a dynamic air atmosphere (50 mL/min) at heating rates of 10, 20, 30 °C/min. Peat-coal mixtures were heated from room temperature to 1000 °C. Isotransformational data were obtained for different heating rates using the Distributed Activation Energy Model (DAEM). The activation energies of peat, coal 20T:80K, 40T:60K, 50T:50K mixtures were calculated as 96.82, 67.94, 36.22, 65.84, 51.16 kJ/mol, respectively. It is seen that the activation energy decreases with the addition of peat in all mixture ratios. Volatile matter mass losses were examined in order to determine the synergistic effects of the mixtures after combustion. It was determined that there was a synergistic effect between the mixture ratios. The amount of volatile matter in the 40T/60K mixture is higher than the other mixture ratios and it can produce less ash in the combustion process.

Keywords: Peat, coal, combustion, synergistic effect, co-combustion, DAEM.

[1,2,3]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye,
esra.bakkaloglu@omu.edu.tr selim.ceylan@omu.edu.tr ytopcu@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 21.03.2024 **Kabul/Accepted:** 16.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Dünya nüfusunun ve endüstriyel faaliyetlerin hızla artmasıyla birlikte enerji kullanımı artmış ve fosil yakıtların kullanımı da hızla artmıştır. Petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtların gelecekte enerji ihtiyacını karşılayamayacağı düşünüldüğünde enerji temin problemlerinin artacağı öngörülmektedir. Bu durum yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi artırmıştır (Karayılmazlar, 2011). Dünya genelinde yaygın olarak kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de, biyokütle enerjisidir. Odun, tarımsal atıklar, orman ürünleri gibi kaynaklardan elde edilen biyokütle, klasik ve modern biyokütle olarak ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütleler ısınma ve pişime amaçlı kullanılır. Modern biyokütleler, enerji tarımı olarak da bilinen enerji bitkileri, tarım ve orman atıklarından elektrik, yakıt ve ısı üretimi amaçlı kullanılmaktadır (Karayılmazlar vd., 2011; Akusta, 2019).

Yakma, biyokütledeki kimyasal enerjinin ısı veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi için uygulanan ısıl işlemdir. Nem içeriği %50'den az olan biyokütlelerde doğrudan yakma işlemi gerçekleştirilebilir. Nem içeriği %50'den fazla olan biyokütlelerde ön kurutma işlemi gerekmektedir (Varol, 2007). Biyokütlenin yanması sonucunda elde edilen kimyasal enerjiden elektrik üretimi gerçekleştirilebilir. Bu enerji kazan, buhar türbini, jeneratör gibi donanımlarda kullanılabilmektedir. Biyokütlenin yakılması ile birlikte elde edilen verim %20-40 arasında değişmekteyken, biyokütle-kömür karışımlarının yakıldığı (co-combustion) tesislerde daha yüksek verim elde edilmektedir. Endüstrideki yanma tesislerinde verimliliği artırmak amacıyla için biyokütle-kömür karışımlarının birlikte yakıldığı tesisler oldukça ilgi çekmektedir (Çepelioğullar, 2011).

Organik maddeler zamanla sıcaklık ve basıncın etkisiyle bir kömürleşme süreci geçirmektedir. Bu süreçte, ilk olarak henüz kömür olarak nitelendirilmeyen "Turba-(Torf)'' adı verilen organik madde oluşur. Sürecin ilerlemesiyle, "Linyit'', "Alt Bitümlü kömür'' oluşur. Bu aşamaya kadar su ve su buharı, CO ve CO_2 ortamdan uzaklaşır. Daha sonra meydana gelen "Taşkömürü'' aşamasında CH_4 , O_2, "Antrasit" aşamasında H_2 uzaklaşır ve süreç tamamlanmış olur (Bozkurt, 2011).

Son yıllarda, kabuk odun talaşı gibi klasik biyokütlelerin yanı sıra yeni biyokütleler ile birlikte enerji üretiminin yaygınlaşması beklenmektedir (Letho, 2007; Shao vd., 2012). Torf biyokütlesi, bitki parçalarının sıcaklık, basınç, nem gibi koşullar etkisiyle oluşan yanıcı bir fosildir (Kim vd., 2014). Torf, kömür ile karşılaştırıldığında karbon içeriği daha düşük bir biyokütledir (Bakkaloğlu vd., 2024). Termokimyasal işlemler uygulanabildiği gibi, termokimyasal bir yöntem olan piroliz işlemi uygulandığında elde edilen katı ürün adsorban ve gübre olarak ziraat alanında kullanılabilmektedir (Lee, 2017).

Termik santrallerde kullanılan linyit kömürleri, yüksek nem, kül ve düşük ısıl değere sahiptir. Bu durum, özellikle termik santrallerde verimi düşürmekte ve yanmayı zorlaştırmakta ve kül

birikimini artırmaktadır (Yıldız, 2018). Torf, düşük kül içeriğine ve enerji değerine sahiptir. Düşük maliyete sahip olmakla birlikte, diğer biyokütle yakıtlarından farklı olarak torf arazileri yanma proseslerinin neden olduğu CO_2 salınımının bir kısmını bağlamaktadır. Torf, çevresel ve ekonomik fayda sağlamak amacıyla bazı hükümetlerce yakıt olarak kullanılmaktadır (Kim vd, 2014; Letho, 2007).

Yapılan çalışmalar, yakma sistemlerinde kömürün doğrudan yakılmasıyla yüksek kül oluşturması, biyokütlenin doğrudan yakılmasıyla oluşabilecek curüf gibi dezavantajlarından dolayı ve verimi artırmak amacıyla biyokütle- kömür karışımlarının kullanıldığını göstermektedir.. Literatürde, Kim ve arkadaşları ticari termik santral yakıtı ile Rusya Torfu karışımlarının yanma olasılığını incelemişlerdir. Shao ve arkadaşları (2011), Kanada torfu ve linyit kömürünün birlikte yakılması esnasında kül ve klor birikimini araştırmışlardır.

Bu çalışma ile Ladik Gölü'nden elde edilmiş olan torf ve Kütahya Linyit kömürünün birlikte yanma kinetiği incelenerek ekosistemde bulunan ve yakıt değeri bulunan torfun birlikte yanma kinetiği incelenmiştir. Gerçekleştiği ortam koşullarına göre birlikte yanma yöntemi kömür- biyokütle karışımlarıyla yüksek verimde termal dönüşüm gerçekleştirilebilmekte, yakma sistemlerinin verimi ve fosil yakıtların kullanımı ve çevresel etkileri azaltılabilmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Örneklerin hazırlanması

Ladik Torf'u, Ladik Gölünden temin edilmiştir. Etüvde 110 ℃'de 24 saat kurutulmuştur. Çelik bıçaklı öğütücü yardımı ile (Waring, USA) öğütülmüştür. Kömür (Kütahya linyiti), havanlı öğütücü kullanılarak boyutu küçültülmüştür. Öğütülen örnekler elekten geçirilmiştir. Deneylerde ısı ve kütle transferi etkileri azaltmak amacıyla 125-250 µm boyut aralığındaki numuneler kullanılmıştır. Termal analiz için kullanılacak torf: kömür karışımları, 0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 100:0 oranlarında hazırlanıp 20T/80K, 40T/60K ve 50T/50K şeklinde etiketlenerek muhafaza edilmiştir.

2.2. Örneklerin karakterizasyonu

Torf ve kömür örneklerinin elementel analizi ile %C, H, N ve S miktarları belirlenmiştir. (ASTM D5373-16). Numunelerin uçucu madde, nem ve kül tayinleri için TG-DTA analiz cihazı kullanılmıştır (Shimadzu DTG-60H). Uçucu madde tayini (ASTM D 3175-11), kül tayini (ASTM D 3174-11), nem tayini (ASTM 3302-12) standartlara uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin sabit karbon oranı, uçucu madde ve kül oranı toplamlarının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Torf ve kömür örneklerinin bomba kalorimetresi ile ısıl değerleri ölçülmüştür (CAL E2K). FTIR analizi ile yapıdaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Miracle Single-Reflection Diamond ATR Perkin Elmer marka Spectrum Two).

2.3. Termogravimetrik analiz

Biyokütle kömür karışımlarının termogravimetrik analizi, TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz, oda sıcaklığından 1000°C'ye, 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelere 20 °C/dk ısıtma hızında 110 °C'de 20 dk bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. 50 ml/dk akış hızında dinamik hava atmosferi kullanılmıştır.

2.4. Kinetik analiz

Kinetik analiz, ham maddelerin yanma reaksiyonlarının ayrışmasına dair mekanizma süreci tanımlayan matematiksel modelleri ifade eder. İzodönüşümsel metotlar olarak bilinen Kissenger-Akahira- Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman, Vyazoskin, Staring metotları, reaksiyon hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tek adımlı reaksiyonlar için kinetik parametrelerin hesaplanabildiği bir metottur (Arenas, 2019). Biyokütle yapısındaki hemiselüloz, selüloz ve lignin bozunma işlemleri, birbirinden bağımsız ve paralele reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM), yapının bozunma sürecinde bağ yapılarındaki farklılıklarından kaynaklı olarak tersinmez birinci derece ya da n. derece reaksiyonların gerçekleştiğini ve bu esnada farklı aktivasyon enerjilerinin meydana geldiği varsayılmaktadır (Arenas, 2019; Bakkaloglu, 2021). Biyokütlenin, hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriğinden dolayı bu çalışmada Dağılımlı aktivasyon Enerji Modeli uygulanmıştır. Termal bozunma eşitliğinin sade hali aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$1 - V/V^* = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (1)$$

Eşitliğe, $(1-\Delta V/\Delta V^*)=\varphi(E,T)\sim 0.58$ gibi bir yaklaşım uygulandığında, eşitliğin en son hali; (Işıtan 2015; Tezer 2017).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$'ye karşı 1/T grafiğinin eğimi m olarak ifade edilirse, aktivasyon enerjisi (E) aşağıdaki şekilde ifade edilir.

E= -m*R (3)

2.5. Sinerjik Etki

Sinerjik etki, aktivasyon enerjisi ve kütle değişimi açısından incelenebilmektedir. Maddeler arasında sinerjik etki olmadığı düşünüldüğünde, termal bozunma kinetiğine ait aktivasyon enerjisi ($E_{Hesaplanan}$) eşitlik 4' te verildiği gibi yaklaşık olarak tahmin edilebilir (Celaya, 2015).

$$E_{Hesaplanan} = Y_{Torf}E_{Torf} + Y_{Kömür}E_{Kömür} \quad (4)$$

Kütle değişimi açısından, hesaplanan kütle ile deneysel kütle hesaplaması karşılaştırıldığında maddeler arasındaki sinerjik etki incelenebilir (Zhiqiang, 2014). Eşitlik (5) ve (6)'da, verilen T(K)'ye karşı ΔW($W_{deneysel} - W_{Hesaplanan}$) grafiği çizilirse, sinerjik etkileşim incelenebilir.

$$W_{Hesaplanan} = Y_{Torf}W_{Torf} + Y_{Kömür}W_{Kömür} \quad (5)$$

$$\Delta W=(W_{deneysel} - W_{Hesaplanan}) \quad (6)$$

3. Bulgular ve Tartışma

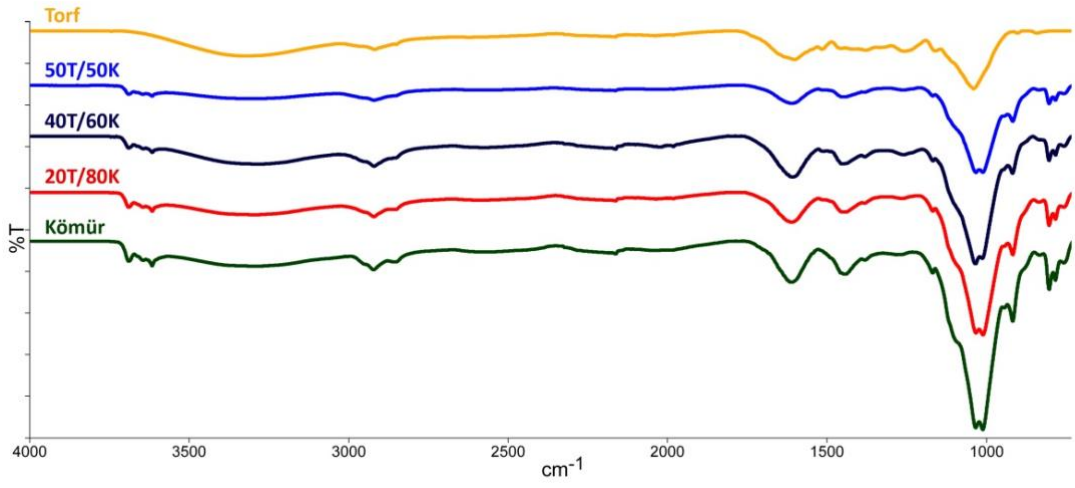
Torf ve kömür örneklerinin kısmi ve elementel analiz sonuçları, Tablo 1'de verilmiştir. Torf ve kömürün yapısındaki bileşim oranları birbirinden farklıdır. Yapılan analizlere göre linyit kömürünün uçucu madde içeriği % 33,48 iken, torf' un uçucu madde içeriği % 67,26'dır. Torf biyokütlesinin uçucu madde içeriği linyit kömürüne göre yüksektir. Torf biyokütlesinin kül miktarı %1,3 olarak bulunmuştur. Literatürdeki diğer torf örneklerine Ladik torf'unun kül içeriği azdır (Shao, 2012; Kim, 2014). İki örneğin ısıl değeri birbirine yakındır.

Tablo 1. Torf ve Kömürün kısmi ve elementel analizi

	Ham Örnekler	
	Torf	**Kömür**
Yaklaşık Analiz (ağ.%)		
Nem	10,97	3,84
Uçucu madde	67,26	33,48
Kül	1,30	29,81
Sabit karbon*	20,47	32,87
Elementel Analiz (ağ.%)		
C	46,58	42,24
H	5,29	3,05
N	1,96	2,28
S	0,30	0,32
Isıl değer (MJ/kg)	20,73	22,18

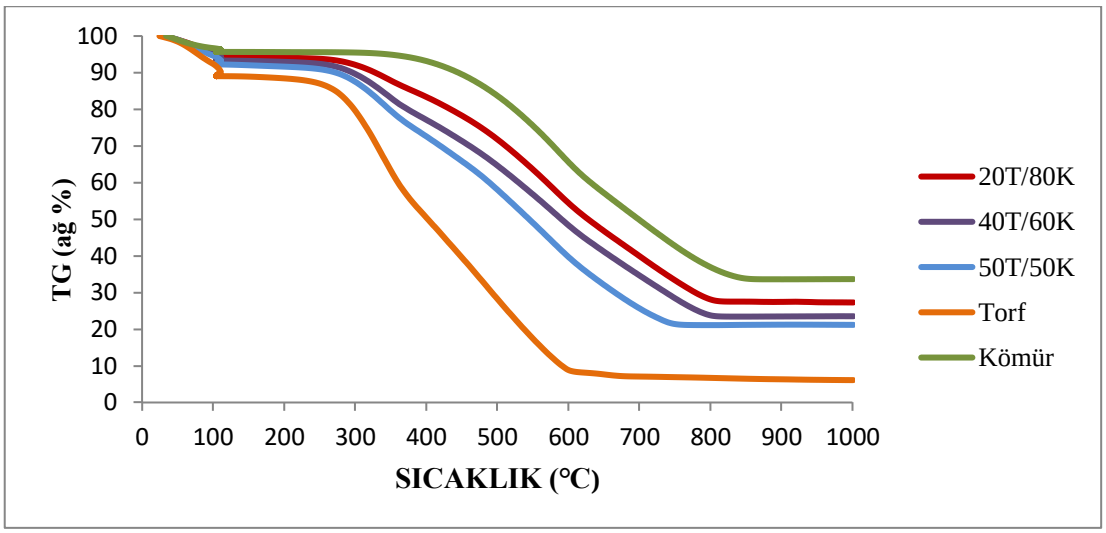
*%SK=100-(%Nem+%U.M+%Kül)

Şekil 1.'de torf ve kömür karışımlarının FT-IR spektrumları verilmiştir. Spektrumlara göre; Torf, kömür ve karışımlarda 3100-3750 cm^{-1}' arasında –OH gerilim piki görülmüştür. Bu durum yapılardaki nem içeriğinden kaynaklanmaktadır. Karışımlarda ve kömür numunesinde bu pik görülmemiştir. 1598-1607 cm^{-1} pikleri yapıdaki aromatik C=C titreşimini ifade etmektedir. Torf, 40T/60K ve 50T/50K numunelerindeki 1028-1037 pikleri numunelerin kül içerdiğini göstermektedir. 1440-1450 cm^{-1} pikleri kömür ve 20T/80K karışımlarında, C-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir. Ayrıca, kömür ve karışımlarda da 680-860 cm^{-1} C-H eğilme titreşimi görülmektedir.

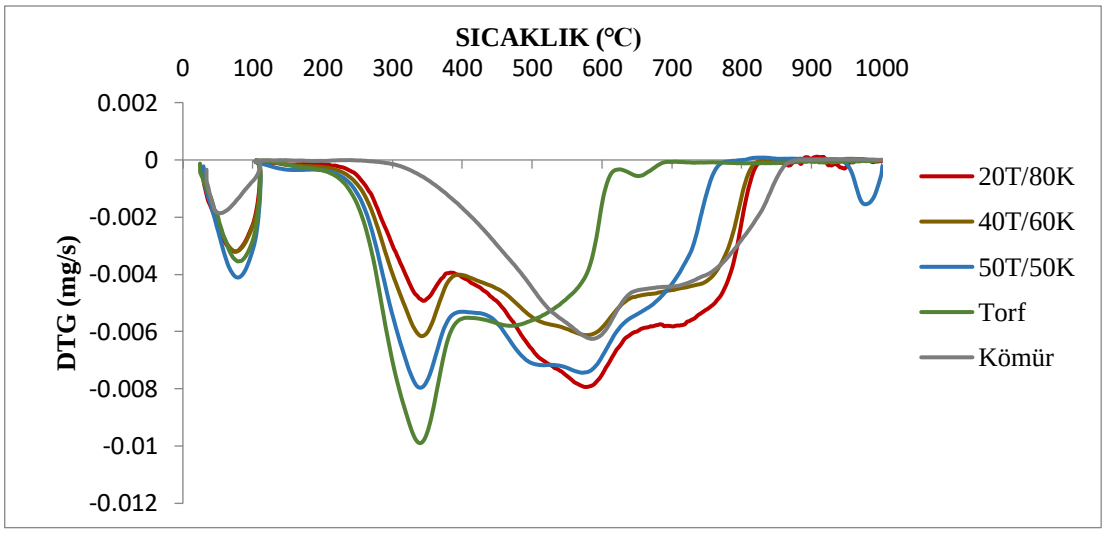


Şekil 1. Torf kömür ve karışımların FT-IR spektrumları

Şekil 2.'de Torf, kömür ve karışımlarına ait 20 °C/dk ısıtma hızında TG ve DTG eğrileri verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2. 20°C/dk Torf, kömür ve karışımlara ait yanma TG (a) ve DTG (b) eğrileri

Şekil 2.'de Torf biyokütlesinin yanmaya başlama sıcaklığının, linyit kömürüne göre daha düşük olduğu görülmektedir. Linyit kömürüne torf eklenmesiyle termal bozunmaya başlama sıcaklıklarında azalma görülmüştür. Kömürün bozunmaya başlama sıcaklığı 242,02°C iken, torf ilavesiyle 20T/80K, 40T/60K ve 50T/50K biyokütle/kömür karışımları için bozunmaya başlama sıcaklıkları sırasıyla 219,97°C, 196,39°C ve 190,42''°C'ye düşmüştür. Torf biyokütlesinde diğer örneklere göre ağırlık kaybının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum torfun yapısında fazla miktarda uçucu madde ve nem içermesinden kaynaklanmaktadır. Torf kömür karışımları içerisinde, torf oranı arttıkça ağırlık kaybının artmıştır. Karışım oranlarının artmasıyla yanmanın düşük sıcaklıkta sonuçlandığı görülmüştür. Tablo 2.'de örneklere ait, başlangıç T(s), maksimum Tmax, sıcaklık ve sonlanma T(s) sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 2. Yanma işleminde 20°C/dk örneklerin bozunmasına ait T_b, T_{max}, T_s ve DTGmax değerleri

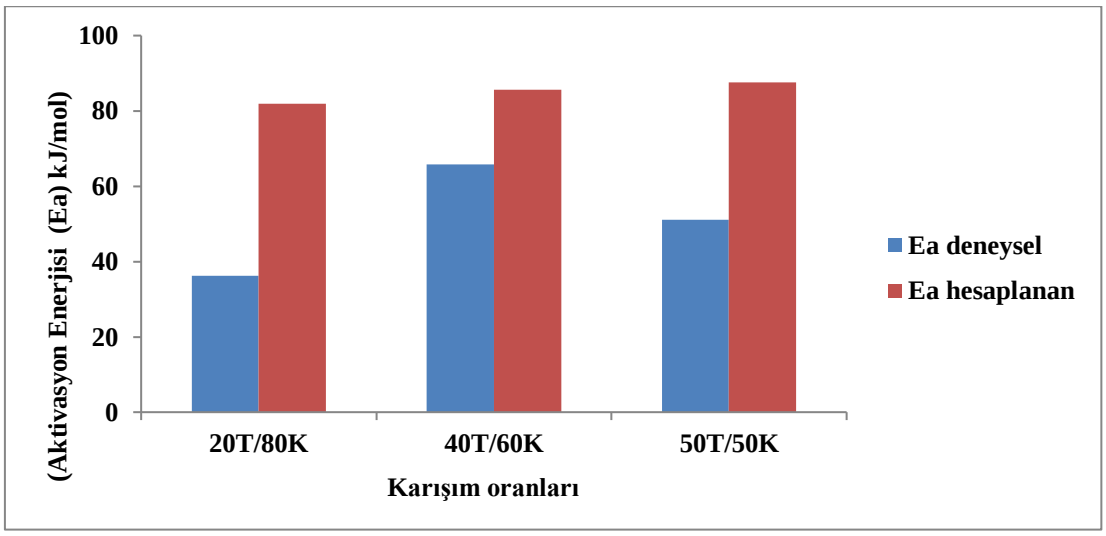
	T_b (°C)	T_{max}	T_s	DTG_{max}(mg.saniye^{-1})
Torf	202,83	329,97	673,36	-0.009
20T/80K	219,97	363,49	843,97	-0.005
40T/60K	196,39	330,17	811,68	-0.006
50T/50K	190,42	329,3	761,08	-0.007
Kömür	242,02	571,48	855,57	-0.006

Çalışmada, torf, kömür ve farklı oranlardaki karışımlara 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında dinamik hava atmosferinde yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. TGA verileri kullanılarak DAEM uygulanmıştır. 0,2-0,8 dönüşüm aralıklarında, aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları Tablo 3'de gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisi, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan minimum enerji miktarıdır (Saleh, 2022). Aktivasyon enerjisinin düşük olması, yanma reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için gerekli olan enerjinin düşük olduğunu ifade etmektedir. Karışımlara torf biyokütlesinin eklenmesi ile aktivasyon enerjisi bariyeri düşmüştür. Bu durum biyokütlenin uçucu madde miktarının fazla olmasından ve karışımlara eklendiğinde uçucu madde içeriğinin artmasından kaynaklanmaktadır (Kim, 2014).

Tablo 3. Yanma işlemine ilişkin aktivasyon enerjileri

	Torf		**Kömür**		**20T/80K**		**40T/60K**		**50T/50K**	
x	**Ea***	**R^2**	**Ea**	**R^2**	**Ea**	**R^2**	**Ea**	**R^2**	**Ea**	**R^2**
0,2	137,72	0,99	84,81	0,99	51,06	0,95	140,25	0,92	98,08	0,99
0,3	131,59	0,99	80,87	0,95	45,73	0,98	92,09	0,94	69,08	0,99
0,4	117,23	0,98	75,50	0,95	42,09	0,99	64,59	0,97	54,55	0,99
0,5	95,42	0,93	73,18	0,95	37,84	0,99	53,04	0,98	43,96	0,99
0,6	77,83	0,94	63,77	0,95	30,78	0,98	45,10	0,99	37,68	0,99
0,7	64,59	0,93	52,19	0,94	25,03	0,98	36,21	0,99	30,51	0,97
0,8	53,39	0,93	45,30	0,93	21,02	0,99	29,58	0,99	24,24	0,94
Ort.	96,82		67,94		36,22		65,84		51,16	

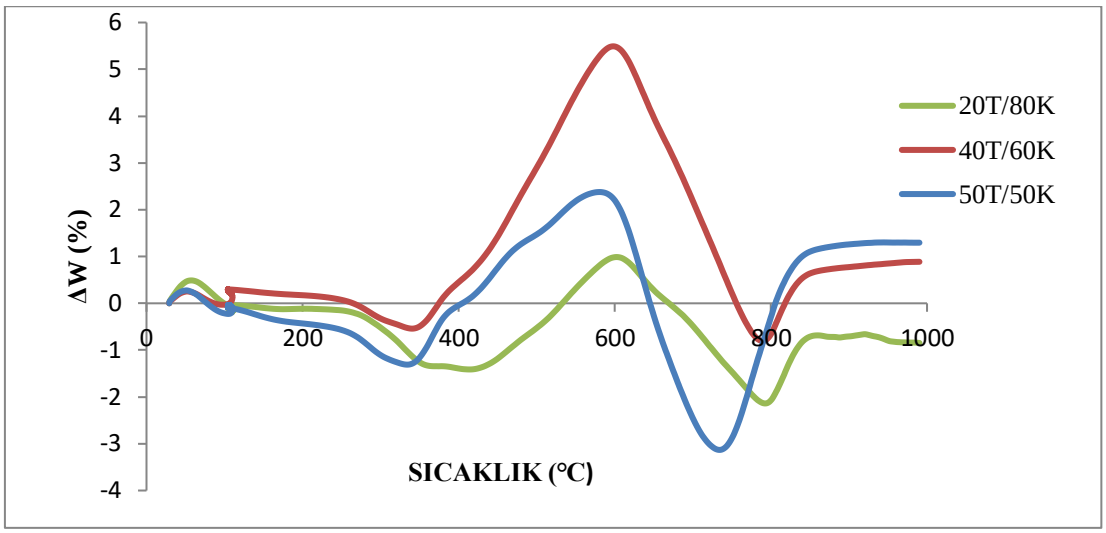
Maddeler arasındaki sinerjik etki aktivasyon enerjisi ve kütle kaybı açısından incelenmiştir. 3 farklı karışım oranı için deneysel aktivasyon ve Eşitlik 5. kullanılarak hesaplanan aktivasyon değerleri karşılaştırılmıştır. Karışımlar arasındaki aktivasyon enerjileri incelendiğinde, sinerjik bir etkileşimin olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Yanma işlemine ilişkin aktivasyon enerjisi/ karışım oranları grafiği

Kütle kayıpları açısından sinerjik etkilerin belirlenmesi amacıyla TGA ile belirlenen deneysel kütle kayıplarından, Eşitlik 5. kullanılarak hesaplanan kütle kayıpları çıkarılarak ΔW değerleri bulunmuştur. Şekil 4'de gösterildiği gibi üç farklı ısıtma hızını kullanarak T'ye karşı ΔW grafikleri çizilmiştir.

Grafikte, karışımlar için sinerjik etkinin olduğu görülmektedir. Üç farklı karışım için benzer eğilimlerde ve sinerjik etkilerin farklılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde, sinerjik etkilerin incelenmesi açısından benzer çalışmalar bulunmaktadır. Depci ve arkadaşları (2018), sinerjik etki farklılıklarının maddelerin yapısındaki uçucu madde, biyokütlenin içeriğindeki selülozik yapı ve lignin içeriğinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Şekil 4.de 40T/60K karışım oranında uçucu madde kaybının, 20T/80K ve 50T/50K karışım oranlarına göre fazla olduğu görülmektedir. Uçucu madde kaybının fazla olması, maddelerin yanma işlemi sonucunda kül birikiminin az olmasına neden olduğu literatürde belirtilmiştir (Kim, 2014). 40T/60K karışımının birlikte yanma işleminde, kül miktarının 20T/80K ve 50T/50K karışımlarına göre daha az olduğu söylenebilir.



Şekil 4. Birlikte yanma işleminde uçucu madde sıcaklık grafiği

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada Ladik gölünden temin edilen torf, Kütahya linyit kömürü ve üç farklı torf biyokütle karışımının yanma kinetiği, üç farklı ısıtma hızı kullanılarak Dağılımlı Aktivasyon Enerji modeli (DAEM) ile incelenmiştir.

Örneklerinin elementel analiz sonuçlarına göre; Torf biyokütlesinin nem ve uçucu madde yüzdeleri kömüre göre yüksektir. Torf'un kül miktarı yüzdesi ise kömürle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Torf ve kömür örneğinin üst ısıl değerleri ise sırasıyla 20,73 MJ/kg, 22,18 MJ/kg'dır. Torf numunesinin ısıl değeri, literatürde verilen farklı torf numunelerinin ısıl değerleri arasında bir değerde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Torf, kömür ve karışımlara yapılan FT-IR analizinde, -OH gerilmesine ait titreşim piki torf numunesinde baskın bir şekilde görülmektedir. Tüm ham örneklerde aromatik C=C titreşimi ve torf haricindeki diğer numunelerde C-H eğilmesine karşılık gelen pikler analiz sonucunda belirlenmiştir. Yakma işlemi için, DAEM kullanılarak korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri torf, 96,82 kJ/mol, kömür 67,94 kJ/mol, 20T/80K için 36,22 kJ/mol, 40T/60K için 65,84 ve 50T/50K karışımı için 51,16 kJ/mol olarak bulunmuştur. Torf biyokütlesinin eklenmesi, tüm karışım oranlarında aktivasyon enerjisi bariyerini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu durum yakma sistemlerinde yakma işlemini kolaylaştırıcı bir unsur olabilir. Deneysel ve hesaplanan aktivasyon enerjileri arasındaki ilişki aktivasyon enerjileri arasında bir sinerjik etkileşim olduğunu göstermektedir.

Yanma işlemi için termogravimetrik analiz verileri incelendiğinde; Termogramda, torf miktarının artmasıyla birlikte ağırlık kaybının arttığı gözlenmiştir. DTG eğrisine bakıldığında, karışım oranlarının artması ile genel olarak yanma işlemi daha düşük sıcaklıkta sonlanmıştır. Yanma

işleminde, ΔW-sıcaklık grafiği farklı karışım oranlarında uçucu madde kütle kaybını göstermektedir. 40T/60K karışım oranında diğer karışım oranlarına göre daha fazla kütle kaybı gözlenmiştir. Literatürdeki edinilen bilgiye göre yanma işleminde, uçucu madde kaybının fazla olması, kül birikimini azaltabildiği sonucuna ulaşılabilir. Buna göre 40T/60K karışımında kül birikimi daha az olduğu söylenebilir.

Genel olarak bakıldığında; biyokütle kömür karışımlarının kullanılması, ekosistemde atık miktarının azaltılmasında, fosil yakıtların olumsuz etkilerinin azaltılmasında ayrıca yakma işlemlerinde çevresel olumsuz etkilerin azaltılması, yakma sistemlerin iyileştirilmesi adına avantaj sağlayabilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Semboller ve Kısaltmalar

A	Eksponansiyel faktör, 1/s
Ea	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
Epeat	Aktivasyon enerjisi torf, kJ /mol
Ecoal	Aktivasyon enerjisi linyite, kJ /mol
Eacalculate	Hesaplanmış aktivasyon enerji
Eaexperimental	Deneysel aktivasyon enerji
$f(\alpha)$	Reaksiyon modeli
k	Hız sabiti
R	İdeal gaz sabiti 8.314 J/(mol.K),
T	Sıcaklık, °C
R^2	Açıklanan varyans/ determinasyon katsayısı
S	Sülfür içeriği
H	Hidrojen içeriği

N	Azot içeriği
O	Oksijen içeriği
C	Karbon içeriği
Ypeat	Mol kesri- torf
Ycoal	Mol kesri linyit kömür
W_{peat}	Kütle kesri fraction-torf
W_{coal}	Kütle kesri-peat
ΔW	Kütle kaybı (%)
T_b	Başlangıç sıcaklığı
T_{max}	Maksimum sıcaklık
T_s	Son sıcaklık
T:K	TorfKömür
FC	Sabit karbon
MC	Nem içeriği
VM	Uçucu madde
DAEM	Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Termogravimetri
β	Isıtma Hızı (C/min)
α	Dönüşüm

Kaynaklar

Akusta, E. (2019). Yenilenebilir Enerji, Büyüme ve Çevre İlişkisi: Türkiye Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, 193, Kırklareli.

Arenas, C. N. Navarro, M. V. Martinez, J. D. 2019. Pyrolysis Kinetics of Biomass Wastes Using İsoconversional Methods and the Distributed Activation Energy Model. *Bioresource Technology*, volume 288, 121487.

Bakkaloglu, E. (2021). Ladik Gölünden Elde Edilen Torf'un ve Kömür Karışımlarının Piroliz ve Yanma Davranışlarının Kinetik Açıdan İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 75s, Samsun

Bakkaloğlu, E., Ceylan, S., & Topcu, Y., (2024). Thermokinetics and synergistic effect analysis of peat-lignite coal co-pyrolysis. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects , vol.46, no.1, 3124-3135.

Bozkurt, A. P. (2011). Atık Lastik- Kömür Karışımlarının Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyonlarla Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 218, Ankara.

Celaya, A. M. Lade, A. T. Goldfarb, J. L. (2015). Co-combustion of Brewer's Spent Grains and Illinois No.6 Coal: Impact of Blend Ratio on Pyrolysis and Oxidation Behavior. *Fuel Processing Technology*, 129, 39-51.

Çepelioğullar, Ö. (2011). Farklı biyokütle-plastik atık karışımlarının termogravimetrik analiz yöntemiyle birlikte pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 154, Ankara.

Depci, T. Karta, M. Karaca, H. (2018). Co-liquefaction Process Olive Bagasse and Peat with Lignite and The Effect of Biomasses on The Products and Oil Yield. *Energy*, volume 156, 750-757.

Işıtan, S. (2016). Endüstriyel biyokütle atıklarının pirolizi ve ürünlerin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 111, Samsun.

Jiang, L., Z. Zhou, H. Xiang, Y. Yang, H. Tian, and J. Wang. (2022). "Characteristics and Synergistic Effects of Co-Pyrolysis of Microalgae with Polypropylene." *Fuel* 314 (April): 122765. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122765.

Karayılmazlar, S. Saraçoğlu, N. Çabuk, Y. Kurt, R. (2013). Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, cilt 13, 19, 63-75.

Kim, J. Lee, H. Park, H. Kim, H. Kim, C. (2014). Combustion Possibility of Low Rank Russian Peat as a Blended Fuel of Pulverized Coal Fired Power Plant, *Journal of Industrıal and Engineering Chemistry*, 20, 1752-1760.

Lee, J. Yang, X. Song, H. Ok, Y. Kwon, E. 2017. Effects of Carbon dioxide on Pyrolysis of Peat. *Energy*, 120, 929-936.

Letho, J. (2007). Determination of Kinetic Parameters for Finnish Milled Peat Using Drop Tube Reactor and Optical Measurement Techniques. *Fuel*, 86, 1656-1663.

Saleh, T. A. (2021). Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: Classification. *Interface Science and Technology*, *34*, 65-97. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8

Shao, Y. Xu, C. Zhu, J. Preto, F. Wang, J. Tourigny, G. Badour, C. Li, H. (2012). Ash and Chlorine Deposition during Co-combustion of Lignite and a Chlorine-rich Canadian Peat in a Fluidized Bed- Effects of Blending Ratio, Moisture Content, *Fuel*, 95, 25-34.

Tezer, O. (2017). Makrofit Yapılı Göl Bitkilerinden *Polygonum amphibium*'un Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Biyoyakıtlara Dönüştürülebilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 99s, Samsun.

Varol, A. E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 199s, Eskişehir.

Wang, B., Z. Yao, M. Reinmöller, N. Kishore, F. Tesfaye, and R. Luque. (2023). "Pyrolysis Behavior, Kinetics, and Thermodynamics of Waste Pharmaceutical Blisters under CO2 Atmosphere." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 170 (March): 105883. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105883.

Yan, J. Liu, M. Feng, Z. Bai, Z. Shui, H. Li, Z. Lei, Z. Wang, Z. Ren, S. Kang, S. Yan, H. (2020). Study on the Pyrolysis Kinetics of Low- Medium Rank Coals with DAEM Model. *Fuel*, volume 261, 116359.

Yıldız, Z. (2018). Deniz Makroalg-Kömür Karışımlarının Akışkan Yatak Reaktörde Hızlı Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 77s, Samsun.

Zhiqiang, W. Wang, S. Zhao, J. Chen, L. Meng, H. (2014). Synergistic effect on Thermal Behavior Dring Co-pyrolysis of Lignocellulosic Biomass Model Components Blend With Bituminous Coal. *Bioresource Technology*, 169,220-228.

Ali, H. M., Karataş, F., Özer, D., Saydam, S. (2024). Investigation of Water-Soluble Vitamins in Sumac (*Rhus Coriaria* L.) Grown in Different Regions and Subjected to Different Preservation Methods. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1736-1747.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1736-1747, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1439524

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Water-Soluble Vitamins in Sumac (*Rhus Coriaria* L.) Grown in Different Regions and Subjected to Different Preservation Methods

Haval Mohammed ALI[1], Fikret KARATAŞ[2*], Dursun ÖZER[3], Sinan SAYDAM[4]

Abstract

The amounts of water-soluble vitamins in unoiled and oiled sumac samples grown in different regions were determined by HPLC. For this purpose, the ground samples were divided into two parts, one part was oiled, while the other part was kept as is for six months and then analyzed. It was found that the amounts of ascorbic acid, thiamine, riboflavin, nicotine amide, nicotinic acid, pantothenic acid, pyridoxine, folic acid and cyanocobalamin in sumac samples kept for six months unoiled varied between 22.2 ± 1.1 - 48.8 ± 1.9, 38.9 ± 1.7 - 123.1±4.1, 123.8 ± 7.3 - 404.7 ±14.6, 5.8±4.5 - 203.8±8.5, 527.9±10.9 - 993.8±20.4, 216.7±7.7 - 575.4±13.7, 72.2±3.8 - 244.2±9.2, 359.2±14.1 - 612.8± 19.5, 43.0±2.2 - 108.8±4.8 µg /g dw, respectively. The difference between the amounts of water-soluble vitamins in oiled and unoiled sumac samples for all regions is statistically significant ($P<0.05$). It was also found that the vitamin loss in oiled samples were less than unoiled samples.

Keywords: *Rhus coriaria* L., Water soluble vitamins, Preservation.

Farklı Bölgelerde Yetişen ve Farklı Muhafaza Yöntemlerine Tabi Tutulan Sumak (*Rhus Coriaria* L.)' daki Suda Çözünen Vitaminlerin Araştırılması

Özet

Farklı bölgelerde yetişmiş, sumak örneklerinden yağlanıp ve yağlanmadan bekletilen numunelerdeki, suda çözünen vitaminler HPLC ile tayin edildi. Bu amaçla, öğütülen sumak örnekleri iki kısma ayrıldı, bir kısmı yağlanırken diğer ikinci kısım ise yağlanmadı ve her iki grup altı ay bekletildikten sonra analiz edildi. Yağlanmamış sumak örneklerindeki askorbik asit, tiamin, riboflavin, nikotin amid, nikotinik asit, pantotenik asit, pridoksin, folik asit ve siyanokobalamin miktarları sırasıyla 22.2 ± 1.1 - 48.8 ± 1.9, 38.9 ± 1.7 - 123.1±4.1, 123.8 ±7.3 - 404.7 ±14.6, 5.8±4.5 - 203.8±8.5, 527.9±10.9 - 993.8±20.4, 216.7±7.7 - 575.4±13.7, 72.2±3.8 - 244.2±9.2, 359.2±14.1 - 612.8± 19.5, 43.0±2.2 - 108.8±4.8 µg /g dw, arasında değiştiği bulunmuştur. Bütün bölgelerdeki yağlanmış ve yağlanmamış sumak örneklerindeki vitamin miktarları arasındaki farkın istatiksel olarak anlamlı ($P<0.05$) olduğu bulunmuştur. Ayrıca yağlanmış örneklerdeki vitamin kayıplarının yağlanmamış örneklere göre daha az olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Rhus coriaria* L., Suda çözünen vitaminler, Koruma.

[1]Kafkas Chemistry Department, College of Science, University of Duhok, Iraq, haval.ali@uod.ac
[2,4]Faculty of Science, Department of Chemistry, Fırat University, Elazig, Türkiye, fkaratas@firat.edu.tr ssaydam@firat.edu.tr
[3]Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Firat University, 23119 Elazig, Türkiye, dozer@firat.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 19.02.2024 **Kabul/Accepted:** 03.07.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Sumac (*Rhus coriaria*), which can grow all over the world, especially in subtropical and temperate climates which is a medicinal plant and also used as a spice (Batiha et al., 2022). It is reported that in the traditional medicine of the Middle East and Iran, sumac has been used for centuries in the treatment of diseases such as dysentery, diarrhea, hemorrhoids and gout, as well as for healing wounds and lowering blood sugar, cholesterol and uric acid levels. It is also stated that sumac contains antibacterial, antifungal, antiviral, antioxidant, anti-inflammatory, hepatoprotective, xanthine oxidase inhibition, hypoglycemia and cardiovascular protective activities (Morshedloo et al., 2018). Studies have reported that it contains many physiologically active components such as tannins, anthocyanins, organic acids including malic and citric acid, fatty acids, vitamins, flavonoids and terpenoid derivatives (Shabbir, 2012; Khalil et al., 2021).

The proteins, organic acids, minerals, essential oils, vitamins and phenolics contained in sumac are important for human health. Additionally, sumac is reported to be rich in phenolic chemicals, especially gallic acid and its derivatives, which have a strong antioxidant effect (Rad and Khaleghi, 2020; Batiha et al., 2022). The fruits and leaves of the sumac plant, which has great economic value, are used in the kitchen, medicine, leather and dye industries (Abu-Reidah et al., 2015). Vitamins are chemical compounds that are necessary for life but can only be consumed in small doses. Vitamins are classified not by their external appearance but by the biological and chemical roles they play in the body. Vitamins have several roles in biochemical processes. Some, such as vitamin A, regulate cellular development and differentiation, while others, such as vitamin D, regulate mineral metabolism. Some, like vitamins E and C, have antioxidant properties (Asensi-Fabado and Munné-Bosch, 2010). Ascorbic acid (vitamin C) and dehydroascorbic acid are the two L-isomers that make up vitamin C, which is a redox system. Vitamin C is the active, stable form of vitamin C in tissues. Vitamin C, when used as a cofactor or antioxidant, is oxidized to the more unstable dehydroascorbic acid, which is readily "recycled" back to vitamin C through various enzyme networks, such as glutathione-dependent systems or reduced nicotinamide adenine dinucleotide phosphate dependent systems (Schlueter and Johnston, 2011). Cofactors or precursors, such as the B-complex vitamins, aid enzymes in their catalytic function throughout metabolism. In this context, vitamins may be thought as one of the prosthetic groups, with biotin, for instance, being a component of the enzymes responsible for fatty acid formation. They may also be loosely coupled to enzyme catalysts in their roles as coenzymes, which facilitate the transfer of chemical groups or electrons between molecules. For instance, methyl, formyl, and methylene groups are all possible for folic acid to transport in a cell. Perhaps the most well-known function of vitamins is their participation in the substrate reactions of enzymes (Smith et al., 2007).

Sumac samples are generally offered for consumption in ground form and used all around the year. Foods are sensitive to various environmental factors such as moisture, light, oxygen and microorganisms, and these factors can cause spoilage (Redfearn et al., 2023). It has been reported by Parvathi et al. (2021) that storage condition is important for some biochemical parameters of the pepper. To stop the degradation of food, different methods applied such as drying, freezing or protecting from oxygen and light. He et al. (2023) used ginger oil film to preserve foods such as bread, meat, fish and fruit. The aim of this work is to investigate the effect of using oil as protecting film over the sumac samples to increase the shelf life and reduce the vitamin loss.

2. Material and Methods

2.1. Materials

All sumac samples in Türkiye and Iraq were obtained freshly from public markets. After the samples were dried in an oven at 60 °C for 10 hours, they were ground in a blender (Fakir Hausgrate 220 Watt),) and sieved through 100 mesh sieve to separate their seeds and then divided into two parts one of which is oiled (5.0 % w/w) with sunflower oil and other kept without oiling. All samples were stored in a plastic bag in the refrigerator at 4 °C for 6 months.

2.2. Methods

Analysis of water soluble vitamins

1.0 mL of 0.5 M $HClO_4$ was added to 1.0 g of ground sumac sample and vortexed for 1.0 min. The total volume was brought to 5.0 mL with distilled water and sonicated for 10 minutes (Wise Clean, WUC-AO3H, 170 W). It was then centrifuged at 4500 rpm for 10 minutes and the supernatant was transferred to 1.0 mL HPLC vials. SHIMADZU, 3D Model HPLC equipped with Prominence-I LC-2030C PDA detector was used for the analysis of water-soluble vitamins using a gradient program on an Inter Sustain AQ-C18 (5 μm, 150 x 4.6 mm I.D.) column, according to the method and conditions applied by Ali et al. (2024).

2.3. Statistical analysis

All analyses were repeated three times and the results are given mean ± standard deviation. Findings were subjected to One-Way ANOVA using SPSS 26.0 for MS Windows. Differences between group means were analyzed for significance using the Tukey HSD test and statistical

significance was expressed as $p<0.05$. Significant differences in table rows are indicated by different numbers of * while the same numbers of * indicate there is no statistical difference between groups. The same letters in the table column indicate that there is no significant difference ($p>0.05$) in the regions.

3. Results and Discussion

It is well known fact that composition of foods change depending on time and storage conditions. Therefore, we see a best before date on the most foods on the market. To increase the shelf life of the foods, the most common practice is to make a barrier between food and environment, such as placing a plastic wrap, tin container. Sumac samples are generally sold for consumption in ground form mainly open to air in open market. One of the preservation methods is to form thin film around the food by edible oil such as linseed oil, corn oil. To find the effect of using vegetable oil on the shelf life of the sumac, ground unoiled and oiled sumac samples were analyzed after being kept for six months. In our previous work, Ali et al. (2024) water soluble vitamin contents of fresh sumac samples from different regions were performed given Table 1. The amounts of water-soluble vitamins of sumacs from different regions, kept for six months without oiling or oiled, are given in Tables 2-6. Vitamin loss of the oiled and unoiled sumac samples in comparison with fresh sumac samples in given in Table 2-6.

Table 1a. Amounts of water-soluble vitamins in fresh sumac samples from different regions (µg /g dw) (Ali et al. 2024).

Regions	Ascorbic acid	Thiamine	Riboflavin	Nicotinamide	Nicotinic acid	Pantotenic acid	Pyridoxine	Folic acid	Cyanocobalamine
Maraş	67.2 ± 4.1	105.8 ± 6.0	397.3 ±11.3	151.8 ± 4.7	879.6 ± 32.4	609.7 ± 21.8	385.8 ± 14.2	535.8 ± 18.2	104.1 ± 8.5
Elazığ	42.9 ± 4.5	107.4 ± 5.9	439.2 ± 20.9	268.6 ± 12.1	1005.7 ± 29.3	779.2 ± 22.8	183.2 ± 7.2	600.2 ± 37.3	155.2 ± 9.1
Shelaza	36.6 ± 2.0	87.9 ± 3.7	358.5 ± 13.7	314.0± 14.3	1140.8 ± 36.7	449.3± 24.3	168.2± 8.6	826.2± 62.0	177.4± 10.9
Trawanish	50.6 ± 3.0	71.9 ± 2.5	270.1 ± 9.0	157.9 ± 10.2	788.7 ± 15.5	775.1 ± 32.4	158.4 ± 9.0	584.2 ± 33.9	105.7 ± 4.4
Shahi	66.6 ± 2.2	78.3 ± 4.5	182.3 ± 10.9	130.9 ± 8.8	801.7 ± 15.4	336.2 ± 15.3	356.0 ± 11.9	663.4 ± 14.0	147.7 ± 9.1
Charput	64.1 ± 3.3	61.1 ± 2.5	255.1 ± 12.1	105.6 ± 6.9	913.2 ± 14.2	590.5 ± 29.4	123.8 ± 6.5	730.8 ± 21.3	154.1 ± 7.5
Suleymania	78.9 ± 3.2	135.9 ± 8.7	449.0 ± 21.4	117.7 ± 10.3	1084.0 ± 24.4	512.9 ± 26.5	242.2 ± 12.2	506.6 ± 15.7	94.6 ± 6.4
Kadana	68.0 ± 5.1	71.3 ± 5.7	199.7 ± 9.9	190.8 ± 11.6	834.1 ± 22.6	549.7 ± 27.4	157.3 ± 6.0	689.4 ± 32.5	164.0 ± 8.9
Derişke	43.4 ± 2.5	75.0 ± 4.6	362.2 ± 10.4	170.6 ± 1.9	1153.6 ± 21.7	301.7 ± 5.2	133.4 ± 7.1	516.0 ± 14.3	159.2 ± 13.3
Ranya	45.3 ± 2.2	144.5 ± 6.8	359.6 ± 12.6	135.7 ± 6.5	1054.4 ± 26.8	777.5 ± 43.0	244.2 ± 14.0	563.6 ± 26.9	73.9 ± 4.1
Shalidize	70.3± 3.5	173.6 ± 9.6	518.4± 28.6	257.1 ± 11.3	1292.1 ± 35.8	356.6 ± 12.3	208.8 ± 11.3	473.1 ± 28.6	192.6 ± 9.1

Table 2. Amounts of ascorbic acid and thiamine in pretreated sumac samples from different regions (µg /g dw)

Regions	Ascorbic acid Unoiled	% loss	Ascorbic acid Oiled	% loss	Thiamine Unoiled	% loss	Thiamine Oiled	% loss
Maraş	^{c}34.6 ± 2.0*	48.5	^{c}43.3±2.2**	35.6	^{f}79.2 ± 2.9*	25.1	^{d} 91.8±3.9**	13.2
Elazığ	^{a}23.4± 1.1*	45.5	^{b}37.0±1.8**	13.8	^{e}71.9 ± 2.6*	33.1	^{d} 94.0±3.7**	12.5
Shelaza	^{a}22.2 ± 1.1*	39.3	^{a}31.0±1.7**	15.3	^{d}64.4 ± 2.4*	26.7	^{c}75.4±3.4**	14.2
Trawanish	^{c}36.5 ± 1.3*	27.9	^{c}45.6±2.1**	9.9	^{b}48.5 ± 1.8*	32.5	^{b}60.6±3.2**	15.7
Shahi	^{e}45.6 ± 2.2*	31.5	^{e}56.8±2.4**	14.7	^{c}54.1 ± 1.9*	30.9	^{b}66.1±3.0**	15.6
Charput	^{c}36.0 ± 1.4*	43.8	^{d}50.2±2.3**	21.7	^{a}38.9 ± 1.7*	36.3	^{a}50.0±2.5**	18.2
Suleymania	^{e}48.5 ± 1.9*	38.5	^{f}67.1±3.0**	15.0	^{g}90.5 ± 3.4*	33.4	^{e}115.0±4.8**	15.4
Kadana	^{d}39.4 ± 1.4*	42.1	^{e}56.0±2.8**	17.6	^{b}45.4 ± 2.0 *	36.3	^{b}62.8±3.4**	11.9
Derişke	^{b}30.1 ± 1.1*	30.6	^{b}36.2±1.6**	16.6	^{b}48.2 ± 2.1*	35.7	^{b}64.6±3.3**	13.9
Ranya	^{c}35.0 ± 1.6*	22.7	^{c}41.7±2.2**	7.9	^{g}95.7 ± 3.7*	33.8	^{f}127.2±4.8**	12.0
Shalidize	^{e}48.8 ± 1.9*	30.6	^{e}61.3±2.8**	12.8	^{h}123.1±4.1*	29.1	^{g}150.7±5.1**	13.2

$^{a-g}$ Values with different superscripts within the same column and number of ***** in the same row differ significantly at P<0.05

Table 3. Amounts of Riboflavin and nicotinamide in pre-treated sumac samples from different regions (µg /g dw)

Regions	Riboflavin Unoiled	% loss	Riboflavin Oiled	% loss	Nicotinamide Unoiled	% loss	Nicotinamide Oiled	% loss
Maraş	^{e}302.2 ±9.8*	23.9	^{e}355.6 ±11.0**	10.5	^{b}98.0±5.3*	35.4	^{c}123.0±6.4**	19.0
Elazığ	^{e} 311.3 ±9.9*	29.1	^{f}387.3 ±11.6**	11.8	^{e}195.2±7.8*	27.3	^{e}221.7±9.4**	17.5
Shelaza	^{d}297.8 ±9.3*	16.9	^{d}321.4 ±10.8**	10.3	^{e}203.8±8.5*	35.1	^{f}243.3±9.1**	22.5
Trawanish	^{b}196.1 ±7.4*	27.4	^{c}243.1 ±8.4**	10.0	^{b}97.6±5.8*	38.2	^{c}119.0±5.2**	24.6
Shahi	^{a}123.8 ±7.3*	32.1	^{a}157.5 ±7.9**	13.6	^{a}74.4±4.6*	43.2	$^{a.b}$98.2±4.8**	25.0
Charput	^{b}182.7 ±8.1*	28.4	^{b}205.2 ±8.4**	19.6	^{a}65.8±4.5*	37.7	^{a}85.0±4.4**	19.5
Suleymania	^{f}337.7 ±12.0*	24.8	^{f}407.1 ±14.1**	9.3	^{a}68.5±4.7*	41.8	^{a}92.4±4.6**	21.5
Kadana	^{a}119.6 ±6.1*	40.1	^{a}168.2 ±7.5**	15.8	$^{b.c}$114.7±6.1*	39.9	^{d}149.7±7.5**	21.5
Derişke	^{c}257.7 ±9.5*	28.9	^{d}319.3 ±11.9**	11.8	^{b}108.8±5.7*	36.2	^{d}145.2±7.6**	14.9
Ranya	^{d}281.5 ±9.8*	21.7	^{d}308.5 ±10.9**	14.2	^{a}77.8±4.4*	42.7	^{b}105.8±5.4**	22.0
Shalidize	^{g}404.7 ±14.6*	21.9	^{g}478.1 ±15.9**	27.1	^{d}170.2±7.2*	33.8	^{e}211.0±9.5**	17.9

$^{a-g}$ Values with different superscripts within the same column and number of ***** in the same row differ significantly at P<0.05

Table 4. Amounts of nicotinic acid and pantothenic acid in pre-treated sumac samples from different regions (µg /g dw)

Regions	Nicotinic acid Unoiled	% loss	Nicotinic acid Oiled	% loss	Pantotenic acid Unoiled	% loss	Pantotenic acid Oiled	% loss
Maraş	^{d}703.3±18.8*	20.0	^{c}778.1±16.3**	11.5	^{e}448.4±12.3*	26.5	^{f}546.3±16.1**	10.4
Elazığ	^{e}810.8±19.8*	19.4	^{f}931.0±22.0**	7.4	^{g}575.4±13.7*	26.2	$^{g.h}$690.6±18.6**	11.4
Shelaza	^{f}940.2±20.6*	17.6	^{g}1043.7±27.8**	8.6	^{c}302.9±8.5*	32.6	^{c}393.9±13.7**	12.3
Trawanish	^{a}527.9±10.9*	33.1	^{a}612.0±15.1**	22.4	^{g}570.±13.0*	26.5	^{g}677.6±16.5**	12.6
Shahi	^{b}590.1±14.5*	26.4	^{b}710.4±17.6**	11.4	^{b}241.7±7.8*	28.1	^{b}296.0±8.5**	12.0
Charput	^{c}652.1±15.9*	28.6	^{d}816.0±18.1**	10.6	^{d}404.1±14.0*	31.6	$^{d.e}$493.0±13.2**	16.5
Suleymania	^{e}854.9±21.9*	21.1	^{f}950.5±21.4**	12.3	^{d}388.1±11.9*	24.3	^{d}445.6±15.0**	13.1
Kadana	^{b}601.3±12.9*	27.9	^{b}700.4±16.5**	16.0	^{d}407.9±12.0*	25.8	^{d}475.7±16.5**	13.5
Derişke	^{e}815.0±16.5*	29.4	^{f}973.6±21.4**	15.6	^{a}216.7±7.7*	28.2	^{a}261.5±6.1**	13.3
Ranya	^{d}710.8±15.4*	32.6	^{e}862.4±19.6**	18.2	^{f}495.4±11.4*	36.3	^{g}654.6±17.1**	15.8
Shalidize	^{h}993.8±20.4*	23.1	^{g}1003.1±21.5**	22.4	^{a}223.9±6.9*	37.2	^{a}272.9±7.9**	23.5

$^{a-h}$ Values with different superscripts within the same column and number of ***** in the same row differ significantly at P<0.05

Table 5. Amounts of pyridoxine and folic acid in pre-treated sumac samples from different regions (µg /g dw)

Regions	Pyridoxine Unoiled	% loss	Pyridoxine Oiled	% loss	Folic acid Unoiled	% loss	Folic acid Oiled	% loss
Maraş	^{g}244.2±9.2*	36,7	^{f}300.0±10.8**	22,2	^{a,b}399.0±13.1 *	25,5	^{b}475.7±15.9**	11,2
Elazığ	^{c}117.9±5.9*	35.6	^{c}142.8±5.3**	22.1	^{d} 468.5± 14.4*	21.9	^{b}516.8±17.5**	13.9
Shelaza	^{b}90.5±4.7*	46.2	^{b}123.1±4.8**	26.8	^{g}612.8± 19.5*	25.8	^{e}726.1±21.5**	12.1
Trawanish	^{b}89.5±4.6*	43.5	^{b}117.4±4.8**	25.9	$^{a.b}$391.5±13.4 *	33.0	^{b}495.5±16.8**	15.2
Shahi	^{g}235.7±8.0*	33.8	^{f}285.4±9.7**	19.8	^{d}474.0± 15.7*	28.5	^{c}582.5±18.1**	12.2
Charput	^{a}77.7±4.0*	37.2	^{a}95.7±4.3**	22.7	^{f}570.8±20.6 *	21.9	^{d}633.4±20.6**	13.3
Suleymania	^{e}154.8±5.9*	36.1	^{e}199.6±7.9**	17.6	^{a}366.5± 12.8*	27.7	$^{a.b}$449.9±15.1**	11.2
Kadana	^{b}89.7±4.1*	43.0	^{b}120.0±5.5**	23.7	$^{d.e}$507.7±17.9 *	26.4	^{c}590.8±18.7**	14.3
Derişke	^{a}72.2±3.8*	45.9	^{a}95.2±4.5**	28.6	^{a}386.8±14.3 *	25.0	^{a}443.6±15.3**	14.0
Ranya	^{f}166.1±5.7*	32.0	^{e}192.4±7.8**	21.2	$^{b.c}$407.7±15.5 *	27.7	^{b}499.1±17.3**	11.4
Shalidize	^{d}134.8±4.9*	35.4	^{d}177.4±7.4**	15.0	^{a}359.2±14.1 *	24.1	^{a}414.3±15.0**	12.4

$^{a-g}$ Values with different superscripts within the same column and number of ***** in the same row differ significantly at P<0.05

Table 6. Amounts of cyanocobalamin in pre-treated sumac samples from different regions (µg /g dw)

Regions	Cyanoco-balamin Unoiled	% loss	Cyanoco-balamin Oiled	% loss
Maraş	^{b}50.3±4.0*	51.7	^{b}73.6±4.1**	29.3
Elazığ	^{d}75.4±4.6*	51.4	^{d}108.4±5.0**	30.2
Shelaza	^{f}104.0±5.0*	41.4	^{f}134.2±6.0**	24.4
Trawanish	^{c}62.4±4.3*	41.0	^{c}85.6±4.5**	19.0
Shahi	^{d}75.8±3.8*	48.7	^{d}104.0±5.9**	29.6
Charput	^{d}83.5±5.2*	45.8	^{d}112.9±6.1**	26.7
Suleymania	^{b}53.5±2.3*	43.4	^{b}72.2±4.0**	23.7
Kadana	$^{d.e}$87.8±4.7*	46.5	^{f}128.4±5.9**	21.7
Derişke	^{e}90.8±4.7*	43.0	$^{d.e}$115.6±5.7**	27.4
Ranya	^{a}43.0±2.2*	41.8	^{a}58.9±3.4**	20.3
Shalidize	^{f}108.8±4.8*	43.5	^{f}133.0±6.3**	30.9

$^{a-f}$ Values with different superscripts within the same column and number of ***** in the same row differ significantly at P<0.05

The vitamin content of foods depends on many factors such as genetic, ecological, drying method, preservation procedures and storage time. It is reported that vitamins are sensitive organic molecules that are easily affected by light, heat, moisture and oxygen (Santhi, et al., 2020). Ascorbic acid, which cannot be synthesized in the body, plays a role in collagen formation, epinephrine and carnitine synthesis, leukocyte function, iron absorption, folic acid metabolism and other enzyme processes (Masaki, 2010).

The amount of ascorbic acid in sumacs from different regions, kept unoiled and oiled, varies between 22.2 ± 1.1 - 48.8 ± 1.9, 31.0 ± 1.7 - 67.1 ± 3.0 µg /g dw, respectively. Ali et al. (2024) reported that the amount of ascorbic acid in fresh sumac grown in different regions varied between 36.6 ± 2.0 - 78.9 ± 3.2 µg /g dw. Compared to fresh sumac samples, it was determined that the loss of ascorbic acid in percent in unoiled sumac samples varied between 22.7-48.5, while in oiled samples it varied between 7.9-35.5 (Table 2).

Manas (2014) reported that the amount of ascorbic acid in turmeric, chilli, ginger, cumin and clove spices was 0.75, 5.55, 0.48, 0.09, 0.14 mg/g, respectively. Previous research by Kossah et al. (2009), determined that the quantities of ascorbic acid present in Syrian and Chinese sumac were, respectively, 38.91 ± 0.27 and 13.90 ± 0.20 mg/kg. Çöteli and Karataş (2104) reported in their study that 37% of vitamin C taken from parsley into aqueous solution was oxidized after approximately 8 hours.

Thiamine pyrophosphate is an important coenzyme and plays a key role in carbohydrate metabolism and other energy production pathways (Engin et al., 2016). The amount of thiamine in the oil-free and oily samples of sumacs from different regions varies between 38.9 ± 1.7 - 123.1±4.1, 50.0±2.5 - 150.7±5.1µg /g dw, respectively. When compared to the thiamine amounts in fresh sumacs samples given in Table 1a, the percentage loss of thiamine in unoiled and oiled samples in all regions were found to be in between 25.1-36.3 and 11.9-18.2, respectively.

Riboflavin, which acts as a co-enzyme in redox reactions in the body, is necessary for the release of energy from foods and the conversion of tryptophan into niacin (Schellack, 2015).

It was determined that the amount of riboflavin in oiled sumac samples ranged between 157.5 ±7.9 - 478.1±15.9, while in unoiled samples it varied between 123.8 ±7.3 - 404.7 ±14.6 µg /g dw. Compared to fresh samples, the percentage loss of riboflavin in oiled and unoiled samples for the regions varies between 9.3-27.1, 16.9-40.1, respectively (Table 3). As per the results of an earlier research by Ayoade et al. (2023), the amounts of riboflavin (B2) detected in cloves, black pepper, and turmeric were 29.15 ± 0.06 mg/100 g, 28.91 ± 0.03 mg/100 g and 40.36 0.03, respectively.

Vitamin B3 consists of nicotinic acid, nicotinamide and various enzymatic forms. This vitamin plays a crucial role in human health by facilitating energy synthesis and supporting antioxidant defense mechanisms (Maqbool et al., 2017). The amounts of nicotine amide and nicotinic acid in unoiled samples varied between 65.8±4.5 - 203.8±8.5, 527.9±10.9 - 993.8±20.4, respectively, while in oiled samples 85.0±4.4 - 243.3±9.1, 612.0±15.1 - 1043.7±27.8 µg /g dw. The percentage losses of nicotine amide and nicotinic acid in unoiled sumac samples varies in between 27.3 - 43.2 and 17.6 - 33.1, respectively. Based on a prior study conducted by Kossah et al. (2009), the Syrian and Chinese sumac were found to have 17.95 ± 0.28 and 2.39 ± 0.13 mg/kg of nicotinamide, respectively [31].

In their study, Seal and Chaudhuri (2017) provided data on the vitamin B3 content in several plant species, namely M. indica, M. laxiflora, S. gilo, S. kurzii, and V. foetidum. They reported the values of vitamin B3 in these species were 4.43 ± 0.03, 15.04 ± 0.08, 0.43 ± 0.008, 0.28 ± 0.008, and 0.13 ± 0.003 mg/100 gm dry plant material, respectively.

Pantothenic acid (Vitamin B5) serves as a precursor to coenzyme A, a necessary cofactor in the TCA cycle for fatty acid oxidation (Kennedy, 2016). The amount of pantothenic acid in unoiled sumac samples was determined to be between 216.7±7.7 - 575.4±13.7, while it was determined to be

272.9±7.9 - 690.6±18.6 µg /g dw in oiled samples. Pantothenic acid loss in unoiled and oiled sumacs of different regions varies between 24.3-37.2, 10.4-23.5, respectively (Table 4).

Shin and Choung (2023) reported that the amount of pantothenic acid in red pepper is 0.244 ± 0.006 mg/100 g. The amount of pantothenic acid in turmeric (*Curcuma longa* L.) has been reported to be 1.040 ± 0.028 mg/100g (Oh and Kim, 2019). Study conducted by Oh and Kim (2019), on the pantothenic acid in turmeric (*Curcuma longa* L.) and reported the pantothenic acid content as 1.040 ± 0.028 mg/100g.

Pyridoxine, pyridoxal, and pyridoxamine are all different forms of vitamin B6. Both pyridoxal phosphate and pyridoxamine phosphate, which are produced from vitamin B6, play critical roles in a wide range of cellular metabolic activities, including amino acid, lipid, and carbohydrate metabolism (Parra et al., 2018). The amount of pyridoxine in unoiled sumac samples varies between 72.2±3.8 - 244.2±9.2 µg /g dw. It was determined that the percentage loss of pyridoxine in unoiled samples varies between 32.0 - 46.2, while in oiled samples it varies between 15.0 - 28.6 (Table 5). The pyridoxine amount of Syrian and Chinese sumacs was reported to be 69.83 and 20.28 mg/kg, respectively (Kossah et al., 2009). It has been stated that the amount of pyridoxine in turmeric, black pepper and cloves were 22.61, 31.81 and 29.43 mg/100 g, respectively (Ayoade et al., 2023).

Folic acid helps in metabolism, nucleic acid synthesis, conversion of some amino acids into each other, protein metabolism, and supporting red blood cell formation and maturation (Schellack, 2015). While the amount of folic acid in oiled sumac samples varies between 414.3±15.0 to 726.1±21.5 µg /g dw, the percentage loss of folic acid compared to fresh samples varies between 11.2 and 15.2 (Table 5). In accordance with the findings of a previous study conducted by Ayoade et al. (2023), the levels of folic acid (B9) found in turmeric, black pepper, and cloves were reported to be 16.46 ± 0.03, 14.22 ± 0.02 and 15.81 ± 0.03 mg/100g, respectively.

Cyanocobalamin, which acts as a cofactor for enzymes in the metabolism of amino acids and fatty acids, is necessary for new cell synthesis, normal blood formation and neurological function (Halczuk et al., 2023). While the amount of cyanocobalamin in oiled samples varies between 72.2±4.0 - 134.2±6.0, in unoiled samples it is between 43.0±2.2 - 108.8±4.8 µg /g dw. Compared to fresh samples, loss of cyanocobalamin in oiled samples was found to be lower than in unoiled samples (Table 6).

The amount of Cyanocobalamin (B12) in Syrian and Chinese sumacs was reported to be 10.08±0.24 and 3.51±0.37 mg/kg, respectively (Kossah et al., 2009).

Ayoda et al. (2023) reported the amount of folic acid in ginger, garlic, turmeric, black pepper and gloves spices as 13.22, 11.23, 16.46, 14.22 and 15.81 mg/100 g, and the amount of vitamin B12 in the same samples as 10.64, 13.14, 12.84, 15.13, and 14.72 mg/100 g, respectively. Yamada et al.

(2008) reported that the shelf life of cyanocobalamin is affected by storage time, light exposure, and temperature.

Bakar et al. (2020) found that, the percentage losses of vitamins C, B1, B2, B3, B6, B9, B12 were 57.7, 47.33, 64.29, 47.26, 50.47, 55.58, 54, respectively in *Opuntia ficus-indica* fruit in sun dried samples. As a result of freezing of wild white *Myrtus communis* L. fruit, loss of ascorbic acid, thiamine, riboflavin, nicotine amide, pyridoxine, folic acid and cyanocobalamin was found to be 2.21, 3.43, 6.13, 3.37, 6.23, 1.16, 6.23 percent, respectively (Çakmak et al., 2021).

The amount of water-soluble vitamins in the oil-free and oil sumac groups in the same regions is statistically different ($p<0.05$). Karatas et al. (2017) reported that vitamin loss was less in oiled samples then unoiled red pepper flakes.

In this work, oiled and unoiled sumac samples water soluble vitamin contents reported and compared with the fresh sumac samples. It was observed that unoiled sumac samples vitamin contents decreased after six months in comparison with oiled and fresh sumac samples. On the other hand, vitamin loss of oiled sumac samples found to be less than unoiled sumac samples, showing that oiling of sumac is a good practice to reduce the vitamin loss.

The cause of difference in vitamin loss in sumac samples could be explained sample structure which is varies with region. It was observed that the amount of water-soluble vitamins in all sumac samples decreased significantly compared to fresh samples. However, vitamin loss in oiled samples were less than unoiled ones. The reason for the lower level of loss of vitamins in oiled samples might be explained by that the oiling partially prevents the oxidation of vitamins by forming a film layer on the surface of sumac particles.

4. Conclusion

Vitamin losses in oiled sumac samples are less than in unoiled samples. The amounts of vitamins in the oiled and unoiled samples are statistically different. From these results, it can be said that keeping sumac samples oiled for long term consumption is more advantageous to reduce the vitamin loss.

It can be concluded that water soluble vitamin content of unoiled sumac samples found to be higher when compared with fresh and oiled samples can be explained by oxidation. On the other hand, vitamin loss of oiled sumac samples was found less than unoiled sumac samples. For this reason, it is recommended to keep ground sumac samples oiled to minimize water-soluble vitamin losses.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Abu-Reidah, I. M., Ali-Shtayeh, M. S., Jamous, R. M., Arráez-Román, D., and Segura-Carretero, A. (2015). HPLC-DAD-ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits. *Food Chemistry*, 166, 179–191.

Ali, H. M., Karataş, F., Özer, D., and Saydam, S. (2024). Element and water-soluble vitamins profile of *Rhus coriaria* L. (sumac) grown in different regions. *Biological Trace Element Research,* 202, 3293-3302.

Asensi-Fabado, M. A. and Munné-Bosch, S. (2010). Vitamins in plants: Occurrence, biosynthesis and antioxidant function. *Trends in Plant Science,* 15(10), 582–592.

Ayoade, W. G., Gbadamosi, L., Ajayi, M. G., and Badmus, M. O. (2023). Assessment of minerals and vitamin constituents of some commonly consumed spices. *International Journal of Science and Research Archive,* 10(1), 53–61.

Bakar, B., Çakmak, M., Ibrahim, M. S., Özer, D., Saydam, S., and Karatas, F. (2020). Investigation of amounts of vitamins. lycopene. and elements in the fruits of *opuntia ficus-indica* subjected to different pretreatments. *Biological Trace Element Research,* 198(1), 315-323.

Batiha, G. E. S., Ogunyemi, O. M., Shaheen, H.M., Kutu, F. R., Olaiya, C. O., Sabatier, J. M., and Waard, D. M. (2022). *Rhus coriaria* L. (sumac), a versatile and resourceful food spice with cornucopia of polyphenols. *Molecules*, 27, 1-21, 5179.

Çakmak, M., Bakar, B., Özer, D., Geckil, H., Karatas, F., and Saydam, S. (2021). Investigation of some biochemical parameters of wild and cultured *Myrtus communis* L. fruits subjected to different conservation methods. *Journal of Food Measurement and Characterization,* 15, 983-993.

Çöteli, E., and Karataş, F. (2014). Maydanozdaki (*Petroselinum sativum*) askorbik asit oksidasyonunun zamana bağlı olarak araştırılması. *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi* 26, 2, 133-137.

Engin, B., Erkan, E., Çelik, U., Kutlubay, Z., and Serdaroğlu, S. (2016). Dermatolojide gıda takviyesinin önemi. *Dermatoz,* 1-14, doi: 10.15624.dermatoz16072d1

Halczuk, K., Ka´zmierczak-Bara´nska, J., Karwowski, B. T., Karma´nska, A., and Cie´slak, M. (2023). Vitamin B12—multifaceted in vivo functions and in vitro applications. *Nutrients,* 15(12), 1-15, 2734.

He, J., Milad Hadidi, M., Yang, S., Khan, M. R., Zhang, W., and Cong, X. (2023). Natural food preservation with ginger essential oil: Biological properties and delivery systems. *Food Research International,* 173, 1-13, 113221.

Karatas, F., Baysar, A., and Alpaslan, M. (2017). A comparison of vitamin and folic acid levels of sun and microwave dried *Capsicum annuum* L. *Journal of Food Processing and Preservation,* 41(6), e13275.

Kennedy, D. O. (2016). B vitamins and the brain: Mechanisms, dose and efficacy—A review. *Nutrients*, 8(2), 68. doi: 10.3390/nu8020068.

Khalil, M., Hayek, S., Khalil, N., Serale, N., Vergani, L., Calasso, M., Angelis, M. D., and Portincasa, P. (2021). Role of sumac (*Rhus coriaria* L.) in the management of metabolic syndrome and related disorders: Focus on NAFLD-atherosclerosis interplay. *Journal of Functional Foods*, 87, 1-17, 104811.

Kossah R., Nsabimana, C., Zhao, J., Chen, H., Tian, F., Zhang, H., and Chen, W. (2009). Comparative study on the chemical composition of Syrian sumac (Rhus coriaria L.) and Chinese sumac (Rhus typhina L.) fruits. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8(10), 1570–1574.

Manas, D. (2014). The determination of vitamin C, total phenol and antioxidant activity of some commonly cooking spices crops used in West Bengal. *International Journal of Plant Physiology and Biochemistry*, 6(6), 66–70.

Maqbool, M. A, Aslam, M., Akbar, W., and Iqbal, Z. (2017). Biological importance of vitamins for human health: A review. *Journal of Agriculture and Basic Science*, 02(03), 50-58.

Masaki H. (2010). Role of antioxidants in the skin: anti-aging effects. *Journal of Dermatological Science*, 58, 85-90.

Morshedloo, M. R., Maggi, F., Neko, H. T., and Aghdam, M. S. (2018). Sumac (*Rhus coriaria* L.) fruit: Essential oil variability in Iranian populations. *Industrial Crops & Products*, 111, 1-7.

Oh, D. Y., and Kim, H. S. (2019). Physicochemical properties of the turmeric (*Curcuma longa* L.) in Jindo Korea. *Journal of Environmental Science International*, 28(4), 403–412.

Parvathi, D., Bhavana, S., and Prashanthi, B. (2021). Assessment of biochemical parameters in Chilli under storage conditions. The Pharma Innovation Journal; 10(12), 1122-1126.

Parra, M., Stahl, S., and Hellmann, H. (2018). Vitamin B6 and its role in cell metabolism and physiology, *Cells*, 7(7), 84.

Rad, A. H., and Khaleghi, M. (2020). Sumac in food industry: A changing outlook for consumer and producer. *Journal of Food Technology & Nutrition sciences*, 2(1), 1–3.

Redfearn, H. N., Warren, M. K., and Goddard, J. M. (2023). Reactive extrusion of nonmigratory active and intelligent packaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(24), 29511-29524.

Santhi, V. P., Poomaruthai, M., Sarasu, V. P., Gurusamy, K., Parthiban, S., Geetha, K., Indumathi, K., Laveena, K.S and Umayal, A. (2020). Fruits: A potential source of vitamin C as essential human nutrition and immunity development: A review. *The Pharma Innovation Journal*, 9(9), 132-144.

Schellack, N. (2015). B-complex vitamin deficiency and supplementation. *South African Pharmaceutical Journal*, 82(4), 28–33.

Schlueter, A. K., and Johnston, C. S. (2011). Vitamin C: Overview and update. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 16(1), 49–57.

Seal, T., and Chaudhuri, K. (2017). High performance liquid chromatography method for the estimation of water soluble vitamin in five wild edible fruits consumed by the tribal people of north-eastern region in India. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6, 2900–2913.

Shabbir, A. (2012). *Rhus coriaria* Linn, a plant of medicinal, nutritional and industrial importance: A review. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 22(2), 505–512.

Shin, Y., and Choung, M. G. (2023). Determination of the pantothenic acid and pyridoxine contents in seasoning products. J*ournal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 52(7), 708–715.

Smith, A. G., Croft, M. T., Moulin, M., and Webb, M. E. (2007). Plants need their vitamins too. *Current Opinion in Plant Biology*, 10(3), 266–275.

Yamada, K., Shimodaira, M., Chida, S., Yamada, N., Matsushima, N., Morimichi Fukuda, M., and Yamada, S. (2008). Degradation of vitamin B12 in dietary supplements. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 78 (4-5), 195–203.

Genç, Ö., Varli Bingöl, B. (2024). Investigation of the Effect of Lignin on Aged Bitumen. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1748-1757.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1748-1757, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1458442

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of the Effect of Lignin on Aged Bitumen

Ömer GENÇ[1], Başak VARLİ BİNGÖL[2*]

Abstract

Globally, sustainability is an important issue. Bitumen is obtained from crude oil, is solid at ambient temperature, almost completely soluble in toluene, is in a non-volatile, sticky form, and is defined as a waterproofing material. In terms of low carbon dioxide emissions, the asphalt industry is looking for more sustainable options. Lignin is one of the most common natural polymers on earth. Its role is to hold the chemical components, which is the wall material, together in the matrix structure in plant cells and to provide resistance. Millions of tons of lignin are released after pulp production which is considered waste material. Depolymerized fractions cause significant environmental problems due to toxic chemical structures. In this study, short-term aged bitumen was modified by lignin at the rates of 15% and 20% to bitumen weight, and conventional Penetration Test, Ductility Test, and Scanning Electron Microscope (SEM) analysis were carried out to determine the rheological effect. In addition, it was aimed at determining the effective rate of lignin usage. In conclusion, the current research aimed to demonstrate that lignin, as a value-added modifier, is a promising solution with both environmental and engineering values. Also, as the lignin rate increased, the hardening rate of short-term aged bitumen increased in both penetration and ductility tests. Furthermore, SEM data revealed that particles with irregular surfaces are homogeneously distributed in aged bitumen. However, with the increase in usage rate, the distribution of lignin particles in bitumen became irregular.

Keywords: Sustainability, Lignin modified bitumen, Bitumen microstructure.

Ligninin Yaşlandırılmış Bitüm Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Öz

Sürdürülebilirlik dünya genelinde önemsenen bir konudur. Bitüm, ham petrolden elde edilerek, ortam sıcaklığında katı olan, tolüen içerisinde tamamına yakını çözünen, uçucu olmayan, yapışkan formda olup, su yalıtım malzemesi olarak tanımlanır. Asfalt piyasası düşük karbondioksit emisyonu açısından sürdürülebilirliği daha yüksek alternatifler aramaktadır. Bitümün kısmen yerini alabilen alternatif sürdürülebilir bağlayıcıların kullanımı karbondioksit emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur. Lignin, yeryüzünde en fazla bulunan doğal polimerlerden birisidir. Rolü, bitki hücrelerinde, çeper maddesi olan kimyasal bileşenleri matris yapı içinde bir arada tutmak ve direnç sağlamaktır Kâğıt hamuru üretimi sonrası milyonlarca ton lignin açığa çıkmakta, bunlar atık olarak görülmektedir. Depolimerize olan fraksiyonlar, yapılarındaki toksik kimyasal yapılardan dolayı önemli çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında kısa dönem yaşlandırılmış bitüm, ağırlığınca %15 ve %20 oranlarında lignin eklenmesiyle modifiye edilmiş, reolojik etkisinin belirlenmesi için geleneksel Penetrasyon ve Süneklik Deneyleri yapılarak ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri analiz edilmiştir. Bununla beraber lignin kullanımının etkin oranının belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen bulgular, lignin kullanımının artmasıyla, gerek penetrasyon gerekse de süneklik testlerinde, bitümde sertleşme oranını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, SEM verilerine dayanarak, lignin parçacıklarının yüzeyi düzensiz moleküller olduğu ve bitüm içerisinde homojen dağıldığı gözlenmiştir. Fakat, kullanım oranının artması ile lignin parçacıkları bitüm içerisindeki dağılımı düzensizleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sürdürülebilirlik, Lignin modifiyeli bitüm, Bitüm mikroyapısı.

[1,2]Çankırı Karatekin University, Civil Engineering Department, Çankrı, Turkey, omer-genc98@outlook.com
basakvarlibingol@karatekin.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 25.03.2024 **Kabul/Accepted:** 11.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Lignin is a complex organic polymer found in the cell walls of many plants, providing structural support and rigidity (Sun et al., 2017). It is the second most abundant organic substance on Earth after cellulose. While cellulose consists of long-chain glucose molecules, lignin consists of phenolic compounds and is highly resistant to degradation. Chemically, lignin is a complex molecule composed mainly of phenolic compounds such as coniferyl, sinapyl, and p-coumaryl alcohols. Its exact composition may vary between plant species.

Lignification is the process by which lignin is deposited in the cell walls of certain specialized cells, such as xylem cells in vascular plants. It is formed through the polymerization of phenolic compounds.

Lignin is a binding substance in cell walls, providing strength and rigidity to plant structures and allowing them to stand upright. It also acts as a barrier against pathogens and helps move water throughout the plant (Mastrolitti et al., 2021). Due to its complex structure, lignin is highly resistant to degradation, making it difficult for many organisms to break down. However, some fungi, bacteria, and special enzymes produced by some organisms have evolved to break down lignin, which is necessary for the breakdown of plant material in nature.

Lignin has various industrial applications. It is a byproduct of papermaking and is often used as a fuel in biomass energy production (Watkins et al., 2015). Additionally, research is ongoing to find ways to extract lignin and use it as a component in various products, such as adhesives, carbon fibers, and even some bioplastics. Understanding degradation is crucial for processes such as the carbon cycle in ecosystems. As plants decompose, the breakdown of lignin causes carbon to be released back into the environment. Finding effective ways to break down lignin, particularly for biofuel production or other industrial purposes, remains an active area of research. Scientists are investigating various methods, including biological, chemical, and thermal approaches, to unlock lignin's potential for sustainable use (European Commission, 2015).

The potential use of lignin in bitumen-based materials represents an area of interest in sustainable infrastructure development combining renewable and bio-based resources, researchers aim to improve the performance of construction materials while reducing environmental impact (Razza et al., 2020).

The most used type of transportation in the world is the road. Bitumen is used as the superstructure material of highway formation. It is a mixture of mineral, coarse and fine aggregate, and adhesive bituminous binder. Bitumen chemical is used in asphalting and insulation materials to prevent water penetration. It exists as a solid at room temperature. It has a dark-colored mixture. It is mainly used as a binder to ensure that the aggregates in the asphalt mixture hold each other better. It

consists of aggregate within the coating layers of flexible superstructures and bitumen-containing materials used as binders to each other. When looking at the total weight of the mixture in bituminous hot mixtures, the aggregate weight is around 93-95% by weight, while the remaining 5-7% consists of bitumen. It is the heavy oil component that remains after volatile and light fuels are refined from crude oil (Rasman et al., 2018).

Lignin has been investigated as a potential additive or modifier in bitumen-based materials such as asphalt used in road construction. Bitumen, a sticky, black, highly viscous liquid or semi-solid petroleum, is an essential ingredient in asphalt for road surfaces, roofing, and waterproofing (Abraham and Herbert, 1938).

The use of lignin together with bitumen is evaluated as a bio-based additive that improves the performance of bitumen, due to its natural adhesive properties and ability to bind materials together has been examined. It also has the potential to improve the properties of asphalt mixtures. Adding to bitumen, can potentially increase the stability, durability, and resistance to aging of asphalt pavements. It can also contribute to better rutting, cracking, and fatigue resistance.

Using lignin as an additive in bitumen can provide environmental benefits by reducing dependence on petroleum-derived additives and incorporating renewable, bio-based materials into infrastructure construction (Patel, 2022). However, incorporating lignin into bitumen mixtures comes with challenges. Ensuring optimum compatibility between lignin and bitumen to ensure homogeneous mixing, preservation of desired properties, and scalability for large-scale applications are areas of ongoing research.

Oil resources have now shown a trend towards scarcity. Biomaterials have become one of the main areas of interest due to their renewable, low energy consumption, and environmental friendliness. Bio-bitumen is a cementitious material obtained by adding a certain bio-oil fraction to a conventional petroleum pitch. Biomass, the fourth largest energy source, is abundant and the most important feedstock for bio-oil production (Wang et al., 2020). Lignin is currently considered the primary aromatic renewable resource and is mainly found in the waste solution produced in the papermaking process (Gonçalves and Benar, 2001). The annual waste solution amount of the Chinese paper industry is approximately 4 billion tons, accounting for more than 15% of the total industrial wastewater (Wang et al., 2020). As a result of recent studies, lignin, which is a hydrocarbon, is partially substituted with bitumen, creating a change in the performance of bitumen.

It comprises benzene rings with randomly attached methoxyl and hydroxyl, carbonyl, and aliphatic double bonds. Lignin, which is chemically aromatic, contains a highly unsaturated aromatic ring (Brauns and Brauns, 1960). It has been found that modified bitumen obtained by adding lignin has a high viscosity. The increase in viscosity is directly related to the lignin content (Sundstrom et al., 1983). Dynamic shear rheometer (DSR) experiments based on Superpave specifications indicate

that the high-temperature resistance observed in lignin-modified bitumen mixtures increases. This directly affects the rutting performance at high temperatures positively (McCready and Williams, 2008). In general, lignin addition has been shown to develop the range of bitumen's performance grades. Based on literature studies, the effect of lignin modification on fatigue cracking occurring in bituminous hot mixtures has not been adequately examined. The coating becomes brittle due to volatile substances evaporating from the surface due to environmental factors, causing cracks in areas close to the surface. Due to lignin's polyphenolic structure and free radical activity, lignin shows high anti-oxidation potential (Queen and Tollefsbol, 2010). There are very few studies on the use of lignin in antioxidant form in bituminous binders. (Robertson et al., 2006). Eight types of asphalt binders and two types of lignin commonly used in Kansas were selected and mixed at various concentrations. As a result of investigating the effect of lignin addition on the aging performance of bituminous mixtures, it was observed that the performance varies according to the binder type, depending on the aging index. Accordingly, the performance change that may occur in the case of aging should be examined by considering the chemical change of bitumen (Liu et al., 2017).

Bio-bitumen refers to bitumen that has been modified, partially substituted, or replaced with renewable energy sources generated from or based on plants (Kumar et al., 2020). There have been notable increases in the use of lignin forms as bituminous mixture additives due to growing awareness of the advantages of sustainability and the use of eco-friendly materials (Yatish et al., 2024). Viscosity, softening point, penetration, and DSR tests were used to assess bitumen's rheological and physical properties treated with 4% lignin. Consequently, the increase in modified bitumen's viscosity and softening point values were between 10-30%. Furthermore, it was shown that the penetration values improved with increased lignin use (Terrel and Rimsritong, 1979). In addition to these tests, the Linear Amplitude Sweep (LAS) results indicated that bitumen containing lignin showed less fatigue resistance. Noted otherwise, the tolerance level against possible deformations is reduced (Ren et al., 2021).

This study's primary goal is to use several laboratory tests to determine the characteristics and performance of an unaged and aged asphalt binder treated with lignin. With proof of its benefits in use, lignin—a potential alternative for sustainable road design—will be used more frequently. Utilizing it frequently will reduce pollution and minimize the need for bitumen.

To the authors' knowledge, the number of studies about the rheological behavior of lignin-modified bitumen is limited in the literature. When the literature is analyzed from a national perspective, this study can be considered pioneering. This study is original with its contributions to the literature.

2. Materials

A typical 50/70 bitumen was designated as the reference bitumen in this study. Blends containing 15% and 20% lignin powder were also created. Characteristics like penetration, softening point, and force ductility were measured for reference and all developed blended materials. The bitumen was aged for a short-term period at the laboratory. Next, lignin and short-term aged bitumen were uniformly combined. A high-speed mixer was used to make sure the mixture was homogeneous. Wood lignin (the brown powder) used in this study was taken from waste products of the paper industry. According to chemical analysis of five chemical components, which were Klason lignin (91.5%), Acid-soluble lignin (4.9%), Carbon-hydrate (1.9%), Ash (1.2%) and other (0.5%), respectively (Wu et al., 2021).

Short-term aged bitumen (with a penetration value of 50/70) was obtained by keeping it at 163°C for 5 hours. The mixture was applied to a heating table at high speed so that lignin and bitumen could be homogeneously mixed. A short-term aged bitumen mixture was prepared at 15% and 20% lignin addition rates specified in the test program. The homogeneous mixtures were poured into molds while they were hot for penetration testing, ductility testing, and scanning electron microscopy (SEM).

3. Methods

Laboratory tests performed to determine the effect on bitumen behavior as a result of the modification of aged and unaged bitumen with lignin can be seen below:

3.1. Penetration Test

The penetration test is a standard laboratory test to determine the consistency of bitumen. In this test, a needle is inserted into a test sample at a certain weight, described in the specifications, and its depth and release are measured in millimeters, taking temperature, load, and time into account. Moreover, penetration values can indicate bitumen's behavior under different environmental conditions, such as temperature changes. The lower the penetration value, the better the bitumen's performance at higher temperatures, whereas the higher the penetration value, the better the bitumen's performance at lower temperatures. The test was conducted according to ASTM D5 (Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials).

3.2. Ductility Test

A ductility test is a standard laboratory test designed to measure the ductility of bitumen. Ductility refers to bitumen flexing at low temperatures without breaking or cracking. This test aims to evaluate the elongation properties of bitumen under certain conditions. Ductility testing helps understand how bitumen behaves in low-temperature conditions. It provides information about the performance of bitumen in cold climates where flexibility and resistance to cracking are required for road durability.

Ductility testing also forms the basis for research and development efforts to improve the properties of bitumen by adding additives or modifiers aimed at improving its flexibility and elongation properties.

Various organizations standardize bitumen ductility testing to ensure consistency, accuracy, and reliability of test results across different laboratories. The experiment followed the ASTM D113 (Standard Test Method for Ductility of Asphalt Materials) procedure.

3.3. Scanning Electron Microscope (SEM) Analyses

Scanning Electron Microscopy (SEM) testing for bitumen is a method used to analyze the microstructure and morphology of bitumen at the microscopic level. SEM is a powerful tool that provides high-resolution images and detailed information about bitumen samples' surface properties, particle distribution, and internal structure. The main purpose of the bitumen SEM Test is to determine the microstructure of bitumen. SEM allows researchers to visualize the surface morphology of bitumen samples, providing information about texture, roughness, and surface properties. This information is valuable in understanding the properties that affect the adhesion, cohesion, and durability of bitumen in construction applications.

Additionally, SEM analysis for modified bitumen helps evaluate the distribution and interaction of additives or modifiers within the bitumen matrix. It helps to understand how these additives affect modified bitumen's overall structure and performance.

In this context, the bitumen samples poured into silicone molds were kept in the refrigerator at a temperature that would not melt them until the experiment started.

4. Findings and Discussion

The first penetration test was performed to define the effect of Lignin in aged bitumen with an addition of 15% and 20% by the weight of bitumen. Figure 1 shows the results of specimens that are

prepared as the specified contents. The results compared with the neat aged bitumen. Accordingly, it was observed that the increase in lignin addition increased the hardness of short-term aged bitumen.

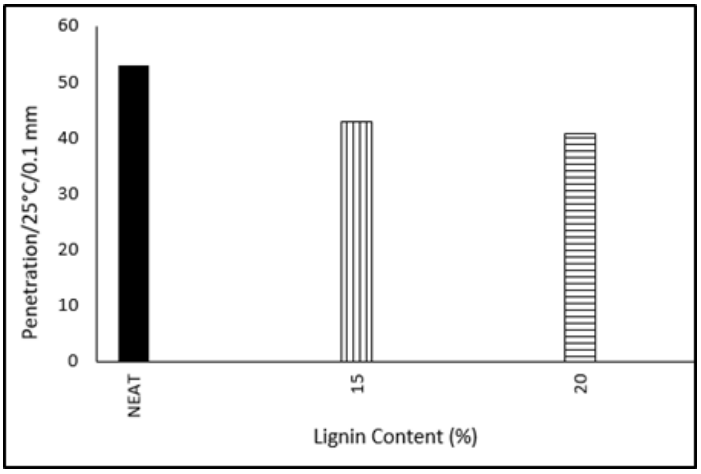


Figure 1. Penetration test results.

Figure 2 shows the ductility test results for adding 15% and 20% lignin to short-term aged bitumen specimens. Accordingly, the increase in lignin content reduced the elongation of these specimens. This situation seems compatible with the penetration test results and reveals that the bitumen becomes harder with the addition of lignin.

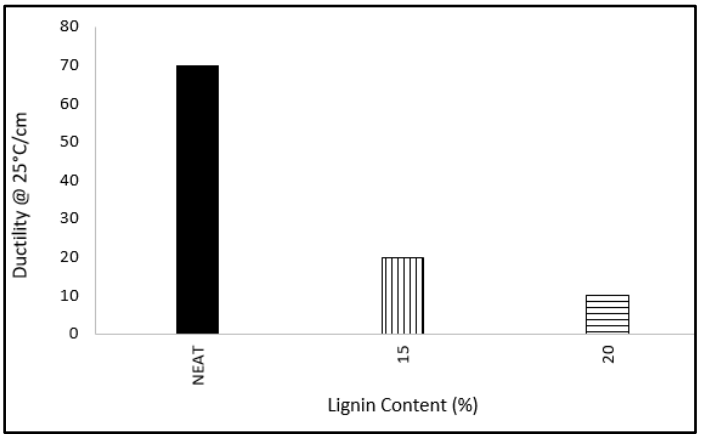


Figure 1. Ductility test results.

Figures 3a and 3b shows the SEM analyses of two different amounts of lignin-added specimens. Both images were taken at the same sensitivity level. The effect of adding 15% (Figure 3a) and 20% (Figure 3b) lignin to short-term aged bitumen samples, images show homogeneous distribution. Accordingly, it was observed that the increase in lignin addition caused agglomeration in short-term aged bitumen. The lack of homogeneous spread indicates that there are lumps in places.

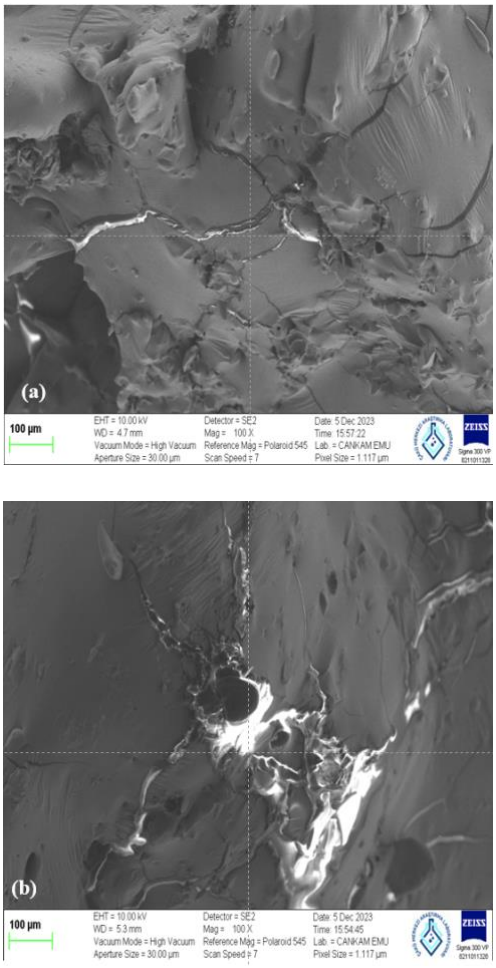


Figure 3. SEM analysis results for (a) 15% lignin addition, (b) 20% lignin addition.

5. Conclusions and Recommendations

Based on the laboratory study, the following results can be drawn:

- In conclusion, based on the penetration test results, it has been observed that the amount of lignin added to the bitumen over a short time significantly increased its hardness value.
- The results of the ductility test show a significant reduction in the elongation amount of short-term aged bitumen after adding lignin, as observed from the results of the ductility test. There is no doubt that this situation is comparable with the penetration test results and indicates that bitumen becomes increasingly harder when the amount of lignin in it is increased.
- It was found that the addition of lignin significantly reduced the amount of elongation observed in short-term aged bitumen after the addition of lignin, according to the SEM analysis. In this case, it seems that the penetration test results are consistent with the facts that the bitumen becomes harder when there is more lignin added to it.

Acknowledgements

This study was funded by TÜBİTAK 2209-A program.

Authors' Contributions

Genç Ömer: Research, Formal Analysis, Methodology, Writing

Varli Bingöl Başak: Research, Formal Analysis, Methodology, Writing, Review and Editing

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Abraham, H., (1938). Asphalts and allied substances: their occurrence, modes of production, uses in the arts, and methods of testing. New York: D. Van Nostrand Co., 4th ed.

Brauns, F.E. and Brauns, D.A. (1960). The Chemistry of Lignin: Suplement Volume Covering the Literature for the Years 1949–1958 (1st Edition). Academic Press Inc. Ltd, New York and London, 804p.

European Commission. (2015). Closing the loop—An EU action plan for the circular economy. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions.

Gonçalves, A.R. and Benar, P. (2001). Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products. Bioresource technology, 79(2), 103-111. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00056-6

Kumar, A., Choudhary, R., Kataki, R., Kumar, A. (2020). Bioasphalt binders: introducing sustainability in a non-renewable road construction material. Civil Eng. Constr. Rev., 34(4), 34–42

Liu, H., Fu, L., Jiao, Y., Tao, J. and Wang, X. (2017). Short-term aging effect on properties of sustainable pavement asphalts modified by waste rubber and diatomite. Sustainability, 9(6), 996. https://doi.org/10.3390/su9060996

Mastrolitti, S., Borsella, E., Giuliano, A., Petrone, M.T., De Bari, I., Gosselink, R., van Erven, G., Annevelink, E., Triantafyllidis, K.S. and Stichnothe, H. (2021). Sustainable lignin valorization: Technical lignin, processes and market development. IEA Bioenergy Task 42 and LignoCOST. 2021 https://task42.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/10/2021/11/Sustainable-Lignin-Valorization_rev26-01-2022.pdf

McCready, N.S. and Williams, R.C. (2008). Utilization of biofuel coproducts as performance enhancers in asphalt binder. Transportation Research Record, 2051(1), 8-14. https://doi.org/10.3141/2051-02

Patel, A. (2022). Risk Management in Petroleum Refinery, Doctoral dissertation, School of Petroleum Management, India.

Rasman, M., Hassan, N. A., Hainin, M. R., Jaya, R. P., Haryati, Y., Shukry, N. A. M., ... & Kamaruddin, N. H. M. (2018). Engineering properties of bitumen modified with bio-oil. In MATEC Web of Conferences (Vol. 250, p. 02003). EDP Sciences.

Queen, B.L. and Tollefsbol, T.O. (2010). Polyphenols and aging. Current Aging Science, 3(1), 34-42. http://dx.doi.org/10.2174/1874609811003010034

Razza, F., Briani, C., Breton, T. and Marazza, D. (2020). Metrics for quantifying the circularity of bioplastics: The case of bio-based and biodegradable mulch films. Resources, Conservation and Recycling, 159, 104753.

Ren S, Liu X, Zhang Y et al. (2021). Multi-scale characterization of lignin modifed bitumen using experimental and molecular dynamics simulation methods. Constr. Build. Mater., 287, 123058. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123058

Yatish, R.G., Kumar, D. H., Chinnabhandar, R. K., Raviraj, R.K. and Shankar, A. R. (2024). A review of the potential application of lignin in the production of bio-binder: challenges and opportunities. Journal of Materials Science, 59(8), 3205-3224. https://doi.org/10.1007/s10853-024-09429-3

Robertson, R.E., Bishara, S.W. and Mahoney, D. (2006). Lignin as antioxidant: Limited study on asphalts frequently used on Kansas roads, Transportation Research Board 85th Annual Meeting, 22-26.01.2006, Washington DC, United States (No. 06-0254). https://trid.trb.org/view/776247

Sun, D., Sun, G., Du, Y., Zhu, X., Lu, T., Pang, Q. Shi, S. and Dai, Z. (2017). Evaluation of optimized bio-asphalt containing high content waste cooking oil residues. Fuel, 202, 529-540. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.069

Sundstrom, D.W., Klei, H.E. and Daubenspeck, T.H. (1983). Use of byproduct lignins as extenders in asphalt. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 22(3), 496-500. https://doi.org/10.1021/i300011a022

Terrel, R.L., Rimsritong, S. (1979). Wood Lignins used as extenders for asphalt in bituminous pavements (with Discussion). In: Association of asphalt paving technologists proceedings

Wang, L., Shi, H., Sun, Y., Hou, M., Sheng, X., Li, N. and Niu, M. (2020). Highly efficient lignin removal from the waste liquor of chemical pulping with an integrated polyaluminium chloride-assisted acidification/activated carbon adsorption process. Journal of Cleaner Production, 267, 122005. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122005

Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A. and Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of Materials Research and Technology, 4(1), 26-32. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009

Wu, J., Liu, Q., Wang, C., Wu, W. and Han, W. (2021). Investigation of lignin as an alternative extender of bitumen for asphalt pavements. Journal of Cleaner Production, 283, 124663. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124663

Metin, M. A., Şentürk, K. (2024). Static Analysis of Main Body Parts Designed Using Carbon Fiber Material for Hexacopter Structure Drone. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1758-1781.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1758-1781, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1474166

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Static Analysis of Main Body Parts Designed Using Carbon Fiber Material for Hexacopter Structure Drone

Muhammet Aydın METİN[1*], Kenan ŞENTÜRK[2]

Abstract

Drones, which entered our lives with the development of technology, are used in many areas that make our lives easier today. It is seen the effect of drones in photography, cargo transportation, mapping, defense industry, and agricultural sectors. In order for the drones used in these areas to fulfil the desired task, the mechanical and static structure of the drone is of great importance along with the software and electronic cards used. It is possible to perform the desired task in a mechanically stable and optimized air vehicle with integrated payloads. In particular, most of the electronic equipment and payloads of the drone are integrated on the parts that make up the body. For this reason, it is inevitable to examine the effect of both equipment and payloads on whether the drone can perform the desired task or not. In this study, the static analysis of the parts made of carbon fiber material forming the construction of the body of the uniquely designed drone is carried out. These analyses were performed in terms of the total deformation, the strain, and the stress with different mesh structures such as multizone, tetrahedrons, and hex dominant method mesh were performed on the body parts. The results obtained indicated that the body parts of the uniquely designed drone presented in this study can be produced by using carbon fiber materials and they will be suitable for different missions.

Keywords: Drone body, Stability, Carbon fiber material, Static analysis, Meshes.

Hexacopter Yapısındaki Drone için Karbon Fiber Malzeme Kullanılarak Tasarlanan Ana Gövde Parçalarının Statik Analizi

Öz

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte hayatımıza giren drone'lar, günümüzde hayatımızı kolaylaştıran birçok alanda kullanılıyor. Fotoğrafçılık, kargo taşımacılığı, haritalama, savunma sanayi ve tarım sektörlerinde droneların etkisi görülmektedir. Bu alanlarda kullanılan drone'ların istenilen görevi yerine getirebilmesi için kullanılan yazılım ve elektronik kartlarla birlikte drone'un mekanik ve statik yapısı da büyük önem taşıyor. Mekanik olarak stabil ve optimize edilmiş bir hava aracında entegre faydalı yükler ile istenilen görevin gerçekleştirilmesi mümkündür. Özellikle drone'un elektronik ekipmanlarının ve faydalı yüklerinin büyük bir kısmı gövdeyi oluşturan parçaların üzerine entegre edilmektedir. Bu nedenle hem ekipmanların hem de faydalı yüklerin drone'un istenilen görevi yerine getirip getiremeyeceği üzerindeki etkisinin incelenmesi kaçınılmazdır. Bu çalışmada, özgün tasarımlı drone'un gövde konstrüksiyonunu oluşturan karbon fiber malzemeden yapılmış parçaların statik analizi yapılmıştır. Bu analizler toplam deformasyon, şekil değiştirme ve gerilme açısından çok bölgeli, tetrahedron ve altıgen baskın yöntem ağ yapısı gibi farklı ağ yapılarıyla gövde parçaları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmada sunulan özgün tasarımlı drone'un gövde parçalarının karbon fiber malzemeler kullanılarak üretilebileceğini ve farklı görevlere uygun olacağını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Drone gövdesi, Stabilite, Karbon fiber malzeme, Statik analiz, Ağ örgüsü.

[1]Istanbul Gelisim University, Technology Transfer Office, İstanbul, Turkiye, mametin@gelisim.edu.tr
[2]Istanbul Gelisim University, Faculty of Engineering and Architecture, Mechatronics Engineering Department, Istanbul, Turkiye, ksenturk@gelisim.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 26.04.2024 **Kabul/Accepted:** 15.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Unmanned aerial vehicles or drones have different and very wide application areas from military to scientific research especially in recent years. There are different categories for drones depending on their mission, structure, control system, vehicle type, and propulsion systems. The structure of the drones has a prominent place in designing the drones since it will support and lift the entire drone system in the air, and it must withstand the thrust and the total weight of a drone (Rajoo et,al., 2023). To produce a drone having higher stability and high specifications the structure of the parts of the drone must be tested effectively (Simion et, al., 2023). Drones are aerial vehicles that can be controlled through remote controllers and specialized software according to a flight route. Depending on their mission capabilities and purposes, drones can vary in size, shape, and weight. While they commonly carry cameras as part of their sensing systems, they can also include sensors capable of various measurements (Villi and Yakar, 2022). Together with all advantageous properties the drones also have some vulnerabilities which can be mainly counted as sensor accuracy, battery endurance, and harsh atmospheric conditions (Simion et,al., 2023). Moreover, drones have been equipped with specialized technical designs tailored for various purposes and have evolved into user-friendly products over time. Considering the wide range of applications for drones, it can be said that this technology has positive effects on daily life and the sectors in which it is employed. Additionally, certain high-cost operations can be carried out more economically when using drones, providing cost savings compared to other devices or methods (Arslan and Delice, 2020). Drones facilitate access to particularly hazardous areas for human being and enable the acquisition of necessary visuals, and information from locations affected by natural disasters (Kavaklı, 2018). In the agriculture sector, the rapid proliferation of digital technologies, including tools such as drones, satellites, tablets, smartphones, and field sensors, is bringing about significant transformation in agricultural activities. Particularly, remote sensing tools like drones and satellites offer the opportunity to monitor soil conditions in detail. This allows farmers to manage agricultural lands more effectively, observe plant health, and enhance productivity (Yüksel, 2020). Drones also play a significant role in detecting crop diseases and damages. This technology simultaneously takes on the function of measuring soil moisture content, making agricultural processes more efficient (Demir, Basayigit, 2020). When terrain conditions require pesticide application and ground vehicles or humans find it challenging to access these areas, the use of autonomous drones becomes an ideal option. In such rugged terrain, specially designed route planning is used for autonomous drones to conduct pesticide spraying operations. Additionally, autonomous drones play a significant role in ensuring the homogeneous distribution of pesticides in the canopy areas of trees (Ates and Senol, 2023). Drones are preferred in many industries due to their ability to reduce costs, increase efficiency, and save time. In the field of

cargo and transportation, drones are a favorable choice due to their size, cost-effectiveness, and controllability. They are utilized to accomplish tasks that are time-consuming, labor-intensive, and cost-heavy, particularly for safely delivering packages, offering high efficiency and energy in their operations (Turgut and Seker, 2022). Ensuring national security involves the secure and stable transportation of materials required by the armed forces. This necessity has become more pronounced, especially with the use of advanced technology-based systems. Drones stand out as a less risky and more cost-effective alternative compared to manned aircraft (Bayram, 2022). Drones have the potential to have a significant impact in firefighting. There is an innovative design consisting of a cage attached to four propellers and a rail system specifically for firefighting activities. Additionally, in 2020, a private company in China (Ehang) manufactured a large-sized, fully autonomous firefighting drone (EHang 216F) and delivered it to the regional fire department. This drone can reach speeds of up to 130 km/h and stay airborne for 21 minutes at full load. Furthermore, it has the capacity to rapidly respond to any fires within a 5 km radius around the fire station (Toptas and Yilmaz, 2021). Drones have various applications in healthcare services, including drug delivery, carrying defibrillators, transporting blood samples, and vaccines. Autonomous drones developed by Matternet use GPS and other sensors to distribute drugs between automated stations in remote areas without road networks. Matternet has conducted operations in drug delivery, particularly in regions affected by events like the 2010 earthquake in Haiti and the Dominican Republic, as well as in New Guinea and Switzerland (Scott E., Scott H., 2017). In Germany, DHL Parcel has worked on three generations of medical drone delivery. The first generation, called "Parcelcopter," was used to deliver blood samples to Bonn, 1 km away across the Rhine River. The second generation, in 2014, tested drone deliveries of medicine and other emergency supplies to Juist, one of the remote islands in the North Sea of Germany. This "Parcelcopter" covered a distance of 12 km over open water. DHL's third-generation "Parcelcopter" tested the delivery of over 130 urgent medical and sports equipment packages from January to March 2016. Drone delivery took only 8 minutes compared to a traditional 30-minute journey during the winter months. Such rapid deliveries could make a significant difference in medical emergencies (Scott E., Scott H., 2017). Railways comprise various components of infrastructure such as rails, sleepers, ballast, and connecting elements. Faults like breakage, deficiencies, or wear in these components can now be detected without physical contact using recently developed image processing techniques and deep learning models. Automated non-contact fault detection methods, serving as an alternative to traditional fault detection systems, can yield fault detection results with high accuracy rates. In these developed methods, railway images can be obtained through cameras placed on train wheels or on the train itself, as well as using autonomous or semi-autonomous drones (Yilmazer, 2023). Information on the historical development of drones is given in Table 1.

Table 1. Historical Development of Drones.

Date	Event
1849	The Austrian government used the first unmanned balloon, but it was unsuccessful
1917	The U.S. succeeded in flying drones during World War I.
1939	The U.S. Army began mass production of the remotely piloted drone Radioplane OQ-2.
2006	Drones were employed for humanitarian purposes after Hurricane Katrina in the U.S.
2010	The Parrot company commenced production of the PARROT AR drone, controllable via smartphones.
2014	Amazon announced plans to use drones for delivering orders.
2016	DJI began producing the Mavic Pro.
2017	Facebook started developing solar-powered drones to bring internet access to remote areas without connectivity.
2018	DJI introduced the Mavic Air with a 30 fps 4k camera to the market.
2018	Zipline commenced medical supplies delivery via drones to 1000 clinics in Tanzania.
2018	Drone technology was used for inspecting electrical power lines in the UK.

Drones are named according to the number of motors they have. If they have 4 motors, they're called quadcopters, 6 motors make them hexacopters, and 8 motors classify them as octocopters. Depending on their use in industry or civilian life, drones with 4, 6, or 8 motors can be preferred. When designing drones, there are specific features expected. Among these features, maximum speed and maximum payload capacity stand out (Oktay, Sahin, 2017). A quadcopter is a four-rotor unmanned aerial vehicle symmetrically arranged with six degrees of freedom. The term "missing actuators" means that the quadcopter's six degrees of freedom are controlled by only four inputs. Unlike conventional helicopters that use a tail rotor to correct inertia generated by the motor for balance, a quadcopter doesn't have a tail rotor. Instead, balance is maintained through the coordinated rotation of the propellers. As one pair of rotors spins clockwise, the other pair spins counterclockwise (Kuzu, 2018). Having a six-rotor configuration, this multicopter model is shaped on a hexagonal or circular frame. Hexacopters have the capability to reach higher altitudes compared to quadcopters and are considered the most effective among multicopter models in achieving stable flights. Their six rotors allow them to lift heavier weights and provide the ability to carry substantial payloads. They possess the best structure for optimizing the weight-to-power ratio (Uz, 2019).

Drones consist of various components such as brushless motors clockwise (CW) and

counterclockwise (CCW), electronic speed controllers (ESCs), LiPo battery packs, power distribution boards, flight controllers, transmitters, and propellers. Connecting three phase wires from the motor to the corresponding phase wires on the ESC, linking the + and - connections on the ESC to the power distribution board, and connecting the power distribution board's battery connection to the LiPo battery establishes the electronic connections on the drone. When we connect the pins on the ESC to the corresponding pins on the flight controller, programming can be done through the flight controller. By linking the receiver pins on the transmitter to the input pins on the flight controller, control settings can be adjusted through the flight controller. Following these steps and after conducting necessary flight tests, payloads can be added for safe and secure flights. The materials used in producing the drones play an important role in their design. The structure of the drones changed from aluminum to plastic and then to carbon fiber. Aluminum alloys are lightweight but due to their low specific strength, they are vulnerable to bending deformation under external forces which can lead to balance instability during flight (Rajoo et, al., 2023). Carbon fiber composites are very useful materials used in very wide areas of application. However, they also have some limitations such as low compressive strength. This is partially due to the weak Van der Waals force between the graphene layers and their fibrillar structure. Especially after impact the notched compressive strength and compressive strengths play an important role in the design of different structures (Wu and Wisnom, 2023; Huang, 2009). Carbon fiber is a lightweight material that is intensively used in different areas such as automotive, civil engineering, disaster management, infrastructure, motorsports, surveillance, delivery of goods, military sector, agriculture sector, aerospace, renewable energy applications, and etc. One of the important properties of carbon fiber is its specific strength which can be ten times higher than aluminum and steel’s specific strength depending on the fiber used. Some of the advantages of carbon fibers are low thermal expansion, high specific strength, high stiffness, high thermal and chemical resistance, low density, excellent creep resistance, and high specific modulus (Huang, 2009; Zhang et.al., 2023; Deeraj et.al., 2020; Sundaraj et.al., 2021). The high modulus of these fibers comes from the high crystallinity, and well alignment of crystals in the fiber direction when the carbon fiber microstructure depends on the processing conditions and precursors. The microstructure of carbon fiber heavily affects its mechanical properties (Huang, 2009).

This article is organized in the following way. The first part describes the materials and the methods used in constructing the drone in detail. Later, the results related to the analyses are discussed and conclusion is given in the last part.

The study focuses on the use of carbon fiber materials in the structural design of unmanned aerial vehicles (UAVs) and the static analysis of these materials. The importance of developing drones with affordable cost and design that can be used in natural disasters that may occur constitutes one of the motivation sources of this study.The need for durable, lightweight and high-strength materials is

increasing in the rapidly developing unmanned aerial vehicle technology.In particular, the fact that UAVs find a wider range of use in various sectors necessitates increasing the load-carrying capacity of these vehicles and improving their flight safety. In this context, it is aimed to contribute to the design processes of unmanned aerial vehicles by focusing on the use of these advantageous properties of carbon fiber materials in UAV design.

2. Materials and Methods

When accomplishing the desired tasks in drones, one of the most crucial mechanical parameters is static balance. Considering this parameter, durable and lightweight materials, as seen in fixed-wing aircraft, are preferred in rotary-wing unmanned aerial vehicles (drones) (Basmaci and Yoruk, 2020). Accordingly, in the design of a hexacopter structure, parts forming the body of the drone are made from carbon fiber material. Due to their superior mechanical properties such as high specific strength, specific stiffness, corrosion resistance, and increased fatigue life, carbon fibers are increasingly used in various military and civilian applications (Alarcin, 2020). Carbon fiber's atomic structure is derived from layers of carbon atoms arranged in a hexagonal pattern, namely the layers of graphite. This graphite-like structure can vary depending on precursors and production processes. Layer planes in carbon fibers can typically exhibit a turbo static, graphitic, or hybrid structure. In regions with graphite crystallinity, layer planes stack in an orderly parallel manner, indicating the presence of covalent bonds between atoms within a plane. The structural properties of carbon fiber are contributed by these orderly and strong bonds, enhancing the material's durability and mechanical characteristics (Huang, 2009). Carbon fiber materials are available in the form of plates or tubes. These materials can be shaped using machining processes. The carbon fiber plate to be processed by machining is attached to computer numerical control (CNC) milling machines using fixtures based on the plate's thickness (e.g., s: 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mm). The technical specifications of the carbon fiber board used in this study are shown in Table 2. These fixtures can vary depending on the shape of the product made from carbon fiber material. During the machining of the carbon fiber materials attached to the machine via fixtures, the spindle speed and cutting speed applied to the material can be adjusted using CAM software or the control panel of the machine. However, there's a high risk of tool breakage and potential damage to the part in areas with radii, drilling holes, or areas with empty space in the designed form.

Carbon fiber plates can be shaped more simply and cost-effectively using water jet cutting compared to machining. In water jet cutting, a jet is created by compressing the fluid used at high pressures through a nozzle. This method is suitable for processing both soft and brittle materials. In water jet cutting:

- No mechanical cutting tool is used.
- Cutting performance is higher compared to laser and traditional cutting methods.
- It does not produce harmful smoke and dust that can affect the environment.
- Suitable for cutting various materials such as carbon fiber, foam, wood, aluminum, and Kevlar.
- It does not create slag on the material.
- Low force is applied to the material during cutting (Akkurt, 2004).

Table 2. Technical specifications of the carbon fiber board used.

Properties	Values
Thickness	3 mm
Color	Black
Front Finish	Gloss/Satin/Matte
Back Finish	Texture
Pattern	2x2 Twill Weave
Fabric	Carbon Fiber
Resin	Epoxy
Glass Transition – Tg	96.7
Linear Weight – g/m^2	4237
Tensile Strength – MPa	4200
Tensile Modulus – GPa	240
Strain	%1.8

2.1. Design of Components Forming the Drone Body

The unique design given in Figure 1 and Figure 2 belongs to an uniquely designed hexacopter structure drone. Not only the parts forming the body but also the wing profiles connected to the motors and the profiles in the landing system have been made of carbon fiber material. The design process was carried out using the Solidworks program. Figure 1 shows the upper part forming the body, while Figure 2 shows the lower part forming the body of the drone.

In this design, the body parts consist of six pieces made of 304-grade stainless steel, each measuring 40 mm in length, combined with six parts 3D printed using PLA material. Additionally, the integration of carbon fiber tubes through the 3D printed parts has been ensured to form the body and create the wing profiles.

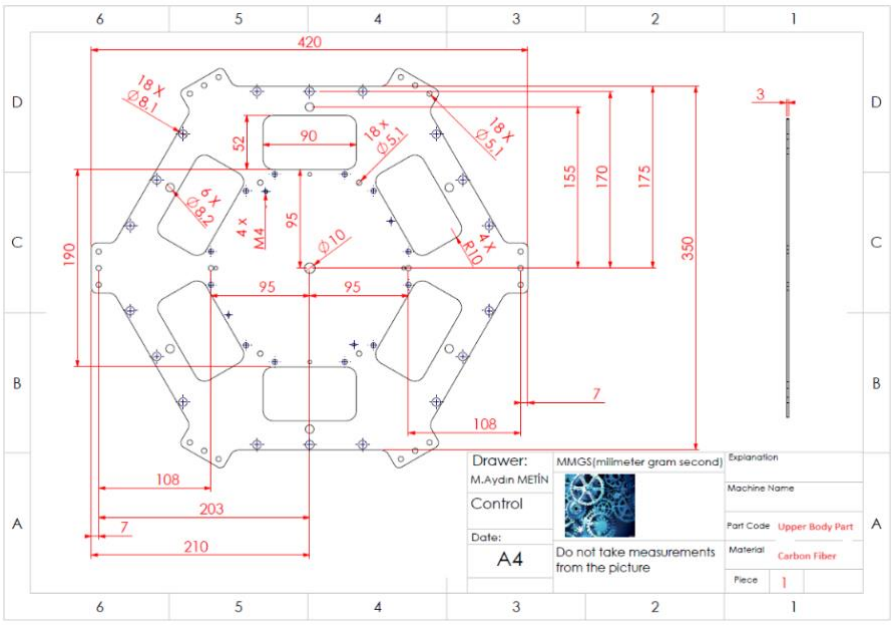


Figure 1. Upper body part of the drone.

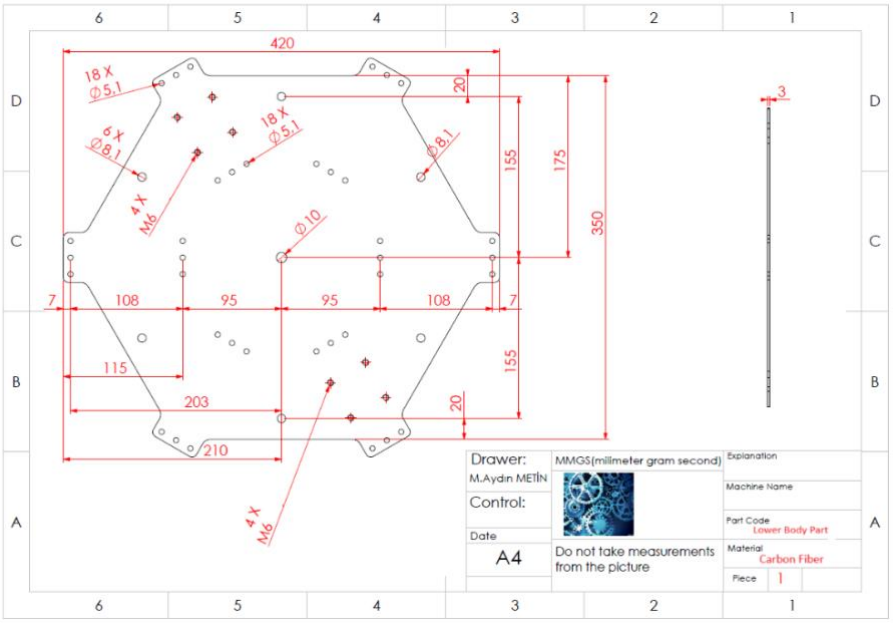


Figure 2. Lower body part of the drone.

2.2. Calculation of the Force Value to Be Used in Static Analysis

In this study, an aircraft with a hexacopter structure was designed and 6 brushless DC motors were used in this aircraft. An important parameter that increases the thrust power of the brushless DC motors used is the size of the propeller used. In the Hexacopter, a 15*5.5 propeller and a 22 V battery were used. The total force acting on the drone's body was used 147.15 N which is the total gravitational force for the system. This force is acting at the center of gravity of the drone and the directioan is downward.

3. Findings and Discussion

The lower and upper body parts that make up the body of the hexacopter rotary wing unmanned aerial vehicle were designed in the Solidworks CAD program. After the design of these parts was completed, static analyses were made with the finite element method in the Ansys analysis program, mesh was made according to the multizone, tetrahedrons and hex dominant method mesh structure, and the suitability and strength of the part geometries were tested by performing total deformation analysis, strain and stress analysis of the parts. In this direction, according to the results obtained in the analysis of carbon fiber parts, the parts were manufactured and production started. Figure 3 shows the multizone mesh structure of the lower part forming the body of the drone, Figure 4 shows the tetrahedrons mesh structure, and Figure 5 shows the hex dominant method mesh structure for the same part. After these mesh structures were created, the number of nodes and elements of the meshes are shown in Table 3.

Multizone, tetrahedrons ve hex dominant gibi farklı mesh türleri, analiz edilen geometrinin karmaşıklığına ve analiz yapılacak geometrinin özelliklerine göre seçilmiştir. Her bir mesh türünün belirli avantajları ve kullanım alanları vardır, bu da analizlerin doğruluğunu ve hesaplama verimliliğini doğrudan etkiler:

Multizone mesh accurately simulates the nonlinear load distribution in the structure and also enables high calculation speeds.

Tetrahedrons mesh is used in more complex and irregular geometries and has been preferred to increase the mesh quality and analysis accuracy in such regions.

It provides a more flexible mesh structure on complex surfaces, allowing the stresses on the structure to be analyzed more precisely.

Hex dominant mesh provides high accuracy results using fewer elements and speeds up the analysis process.

Each mesh type in the study has been selected to be most suitable for the analysis of the structure, considering the balance of sensitivity and calculation time. These selections both increase the accuracy of the structural analysis results and optimize the calculation efficiency.

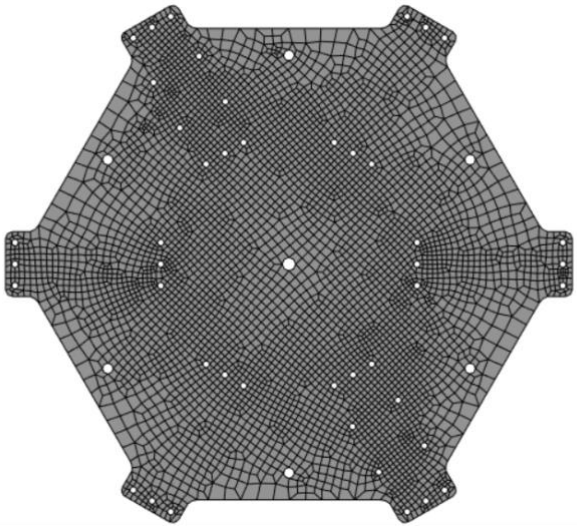


Figure 3. Multizone mesh structure for lower body part of the drone.

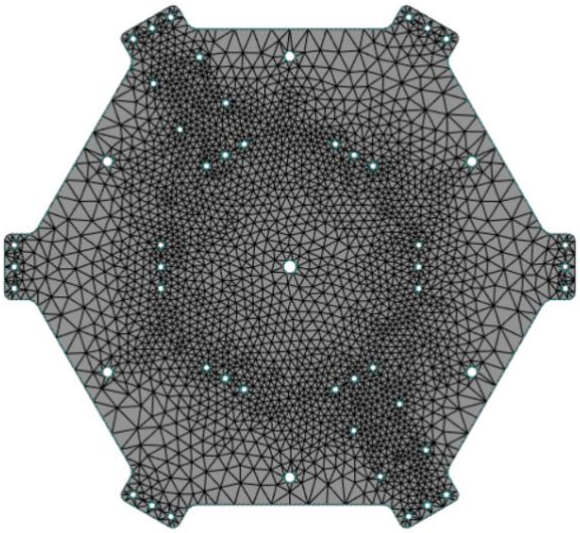


Figure 4. Tetrahedrons mesh structure for lower body part of the drone.

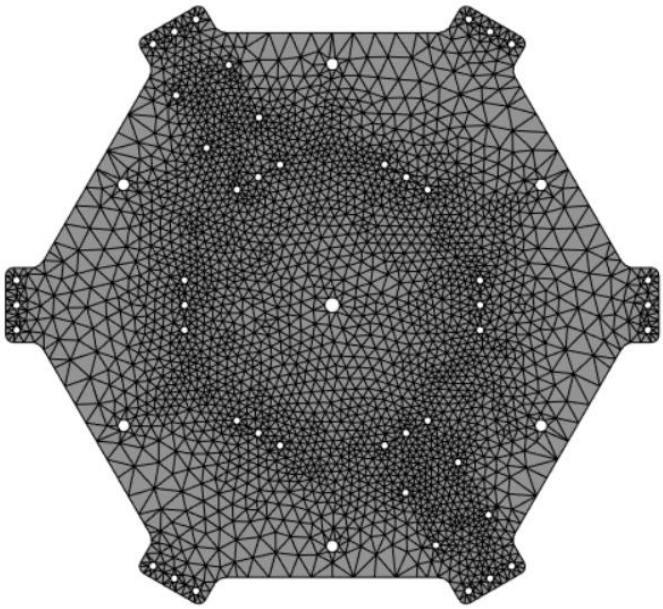


Figure 5. Hex dominant method mesh structure for lower body part of the drone.

Table 3. Number of elements and nodes according to the mesh structures for the lower part forming the body of the drone.

Mesh Type	Nodes	Elements
Multizone	35144	4902
Tetrahedrons	33371	16159
Hex Dominant Method	29253	11859

After the mesh operations are concluded, total deformation, strain, and stress analyses were performed by entering the force value that will act on the lower part forming the body. Figure 6 shows the direction of the force acting on the lower part of the body, Figure 7, Figure 8, and Figure 9 show the total deformation analysis of the multizone mesh structure, tetrahedrons mesh structure, and hex dominant method mesh structure respectively. The maximum and minimum values for the total deformation analysis for different mesh structures are shown in Table 4.

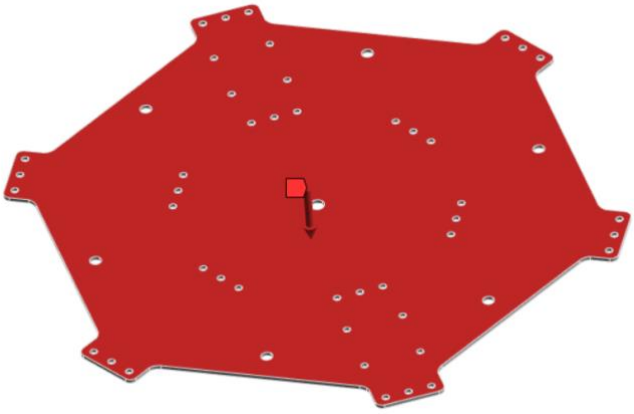


Figure 6. Direction of the force acting on the lower body part.

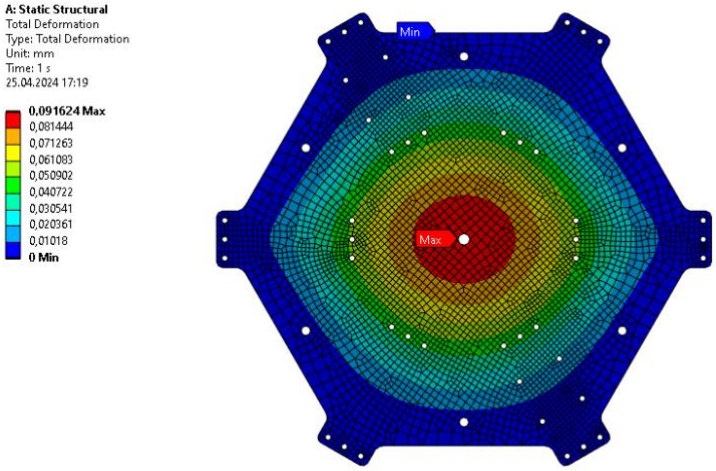


Figure 7. Total deformation analysis for the multizone mesh structure.

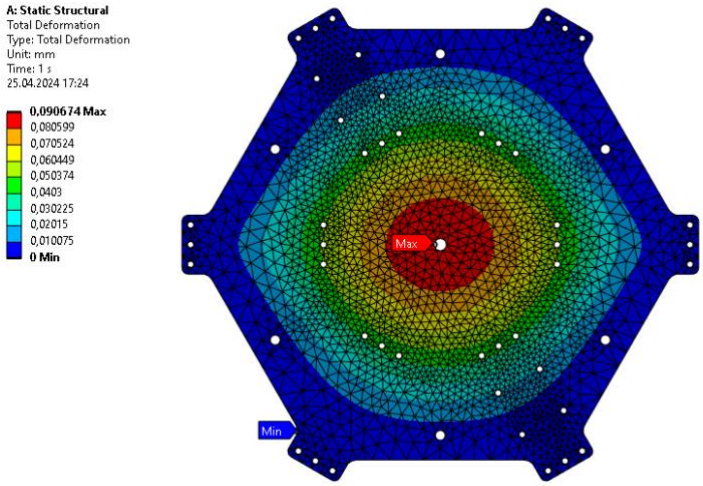


Figure 8. Total deformation analysis for the tetrahedrons mesh structure.

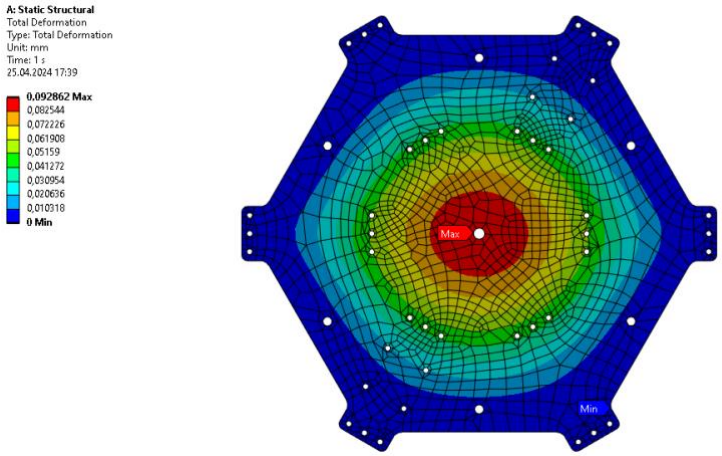


Figure 9. Total deformation analysis for the hex dominant method mesh structure.

Table 4. Maximum and minimum values for the total deformation analysis.

Mesh Type	Min. Value (mm)	Max. Value (mm)
Multizone	0	0.091624
Tetrahedrons	0	0.090674
Hex Dominant Method	0	0.092862

The maximum value in the total deformation analysis with a multizone mesh structure is 0.091624 mm (see Figure 7) , the maximum value in tetrahedrons mesh structure is 0.090674 mm (see Figuer 8) , and the maximum value in hex dominant method mesh is found to be 0.092862 mm (see Figure 9). The greatest deformation is seen in the hex dominant mesh structure, then in the multizone mesh structure, and the least deformation is seen in the tetrahedrons mesh structure. In all three mesh structures, the place where the deformation is the greatest is the center of the lower part forming the body of the drone. After the total deformation analysis, strain analysis was also performed. Strain analysis of multizone mesh structure, tetrahedrons mesh structure, and hex dominant method mesh structure are shown in Figure 10, Figure 11, and Figure 12 respectively. The maximum and minimum values for the strain analysis for the mesh structures are shown in Table 5.

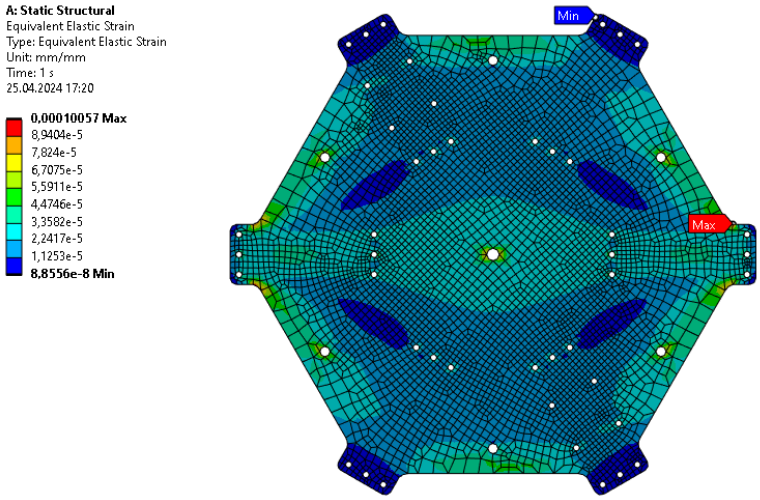


Figure 10. The strain analysis for the multizone mesh structure.

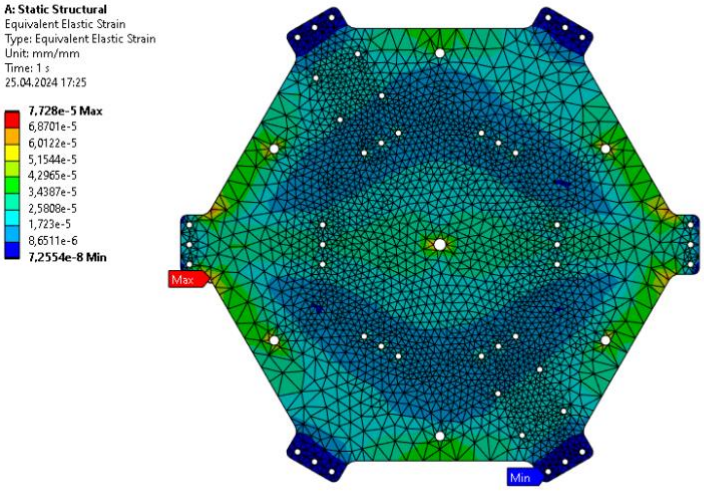


Figure 11. The strain analysis for the tetrahedrons mesh structure.

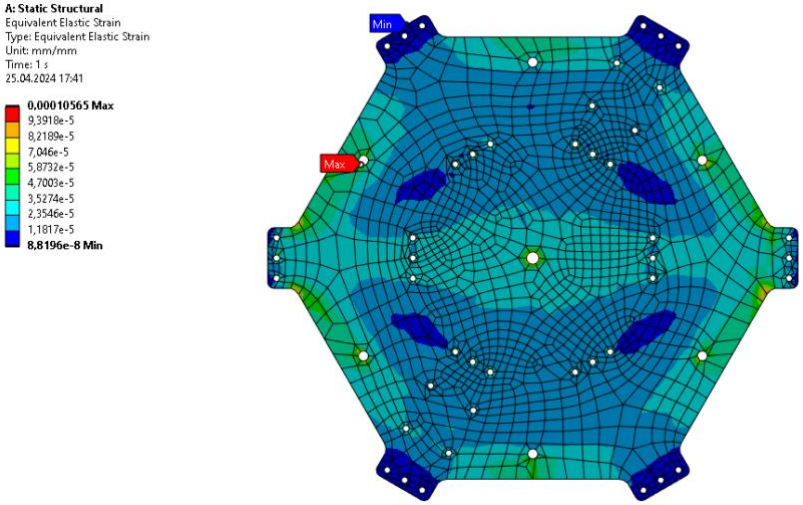


Figure 12. The strain analysis for the hex dominant method mesh structure.

Table 5. Maximum and minimum values for the strain analysis.

Mesh Type	Min. Value (mm/mm)	Max. Value (mm/mm)
Multizone	8.8556 e- 8	0.00010057
Tetrahedrons	7.2554 e-8	7.728 e-5
Hex Dominant Method	8.8196 e-8	0.00010565

The result for the strain analysis with multizone mesh structure is given in Figure 10 and the maximum value of the strain is found to be 0.00010057 mm. In Figure 11 the maximum value for the strain analysis with tetrahedrons mesh structure is found to be 7.728 e-5 mm, and finally, in Figure 12 the strain analysis with hex dominant mesh structure is given and the maximum value of the strain is found to be 0.00010565 mm. The smallest values for both minimum and maximum values in deformations found from the strain analysis belong to the tetrahedrons mesh structure. It is seen that the total force acting on the lower body part of the drone does not cause deformation in terms of the strain analysis. The stress analysis was also performed for the same body part of the drone. Figure 13, Figure 14, and Figure 15 show the stress analysis for multizone mesh structure, the tetrahedrons mesh structure, and for hex dominant method mesh structures respectively. The maximum and minimum values for the mesh structures of the stress analysis are shown in Table 6.

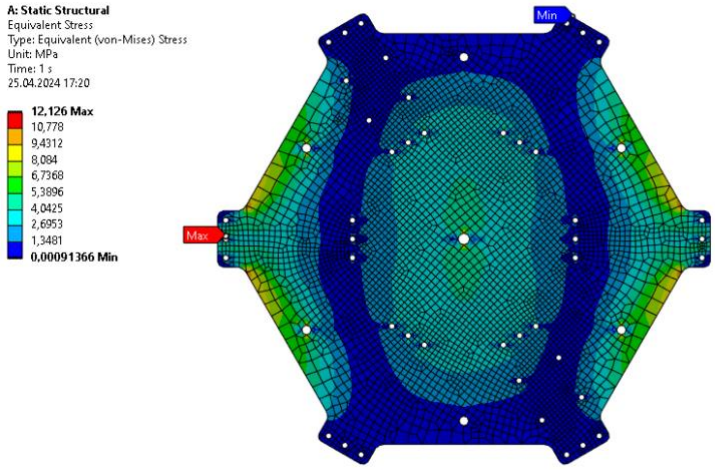


Figure 13. Stress analysis of multizone mesh structure.

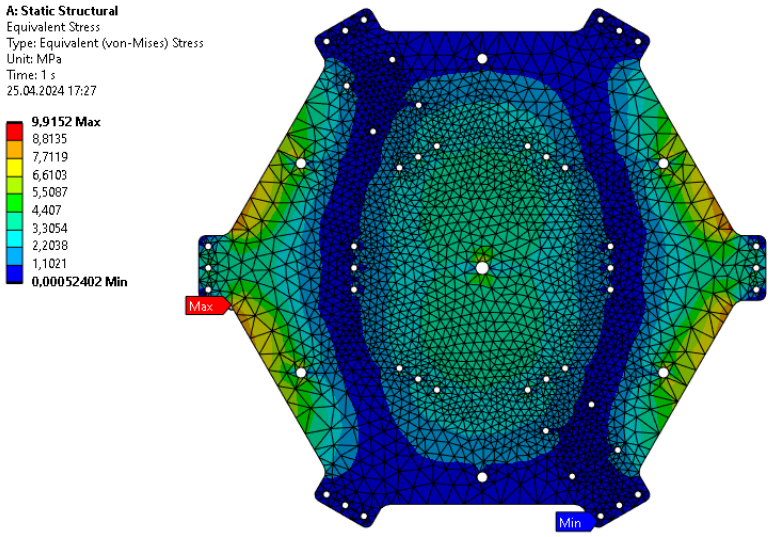


Figure 14. Stress analysis of tetrahedrons mesh structure.

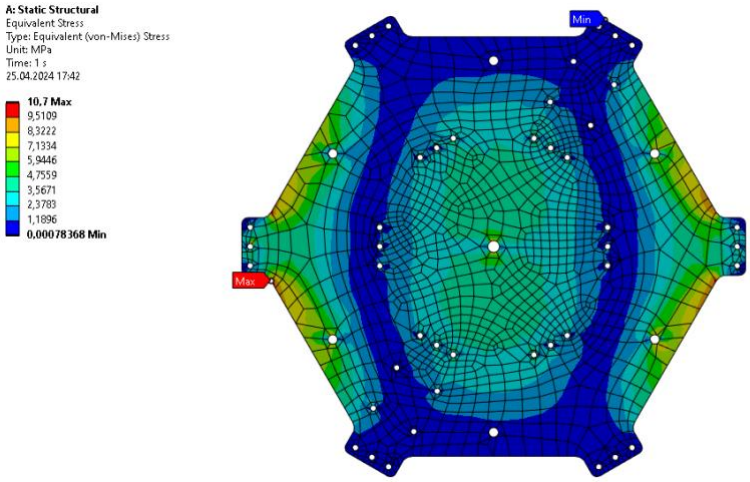


Figure 15. Stress analysis of hex dominant method mesh structure.

Table 6. Maximum and minimum values for the stress analysis.

Mesh Type	Min. Value (MPa)	Max. Value (MPa)
Multizone	0.00091366	12.126
Tetrahedrons	0.00052402	9.9152
Hex Dominant Method	0.00078368	10.7

In the stress analysis with multizone mesh structure the maximum value is found to be 12.126 MPa (see Figure 13). The maximum value in the stress analysis with tetrahedrons mesh structure is found to be 9.9152 MPa (see Figure 14), and in the stress analysis with hex dominant method mesh structure the maximum value is found to be 10.7 MPa (see Figure 15). The minimum deformation in terms of the stress analysis is seen in the tetrahedrons mesh structure, then in the hex dominant method mesh structure, and then in the multizone mesh structure. The results indicate that the total force acting on the lower body part of the drone does not cause deformation in terms of the stress analysis.

For the upper part forming the body of the drone, Figure 16, Figure 17, and Figure 18 show the multizone mesh structure, the tetrahedrons mesh structure, and the hex dominant method mesh structures respectively. Table 7 shows the number of elements and nodes according to the mesh structures mentioned.

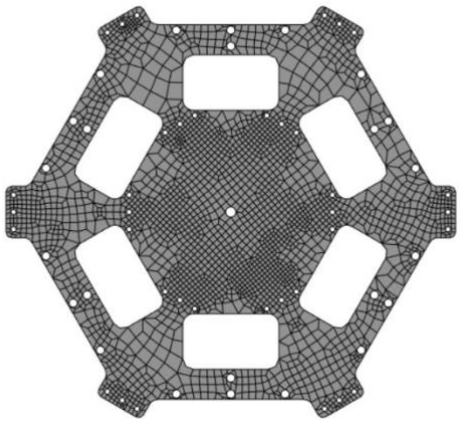


Figure 16. Multizone mesh structure for the upper body part.

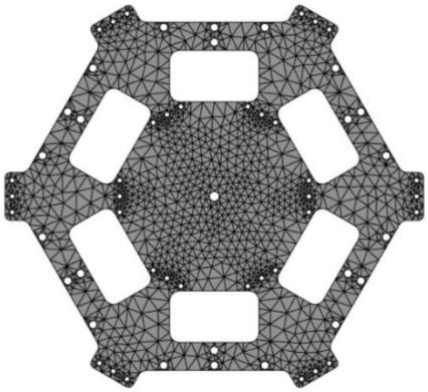


Figure 17. Tetrahedrons mesh structure for the upper body part.

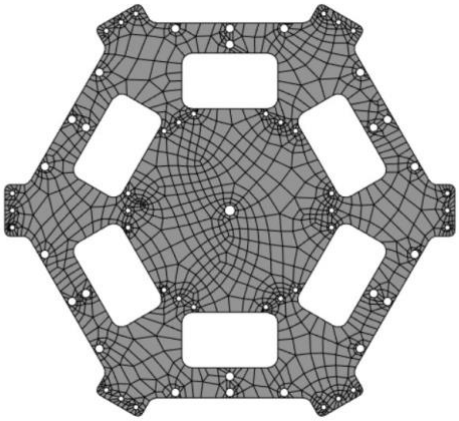


Figure 18. Hex dominant method mesh structure for the upper body part.

Table 7. Number of elements and nodes according to the mesh structures of the upper part forming the body.

Mesh Type	Nodes	Elements
Multizone	20263	2703
Tetrahedrons	19510	8618
Hex Dominant Method	18872	5501

After the meshing process is concluded, the total deformation, the strain and the stress analyses were performed by defining the direction and the magnitude of the force acting on the upper part of the drone. Figure 19 shows the direction of the force acting on the upper part of the body. Figure 20, Figure 21, and Figure 22 show the total deformation analysis for the multizone mesh structure, for the tetrahedrons mesh structure, and for the hex dominant method mesh structures respectively. The maximum and minimum values with respect to the mesh structures of the total deformation analysis are shown in Table 8.

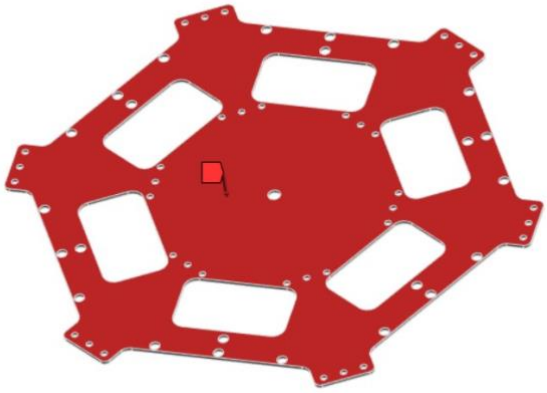


Figure 19. Direction of the force acting on the upper body part.

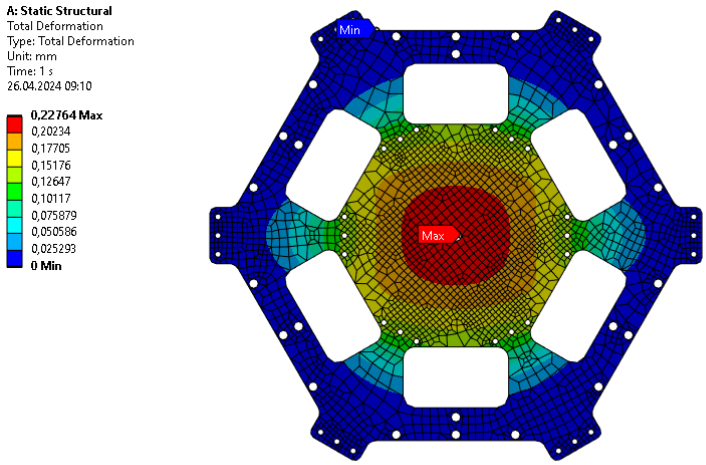


Figure 20. Total deformation analysis for the multizone mesh structure.

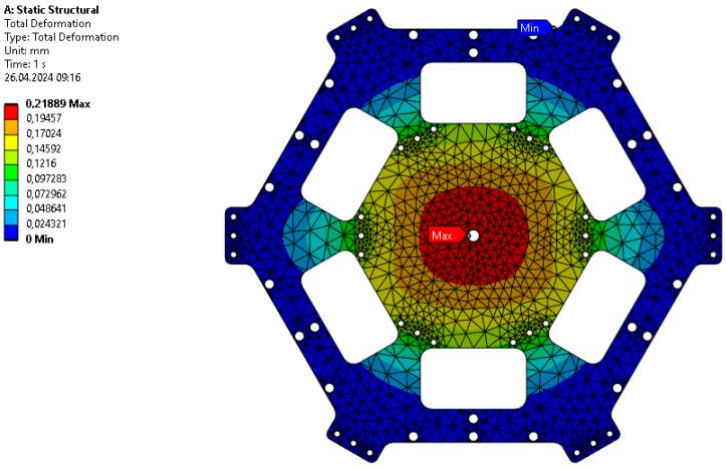


Figure 21. Total deformation analysis for the tetrahedrons mesh structure.

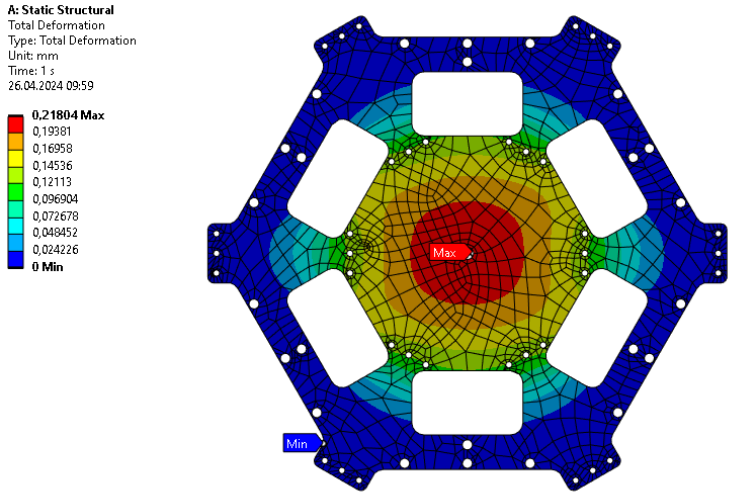


Figure 22. Total deformation analysis for the hex dominant method mesh structure.

Table 8. Maximum and minimum values for the total deformation analysis.

Mesh Type	Min. Value (mm)	Max. Value (mm)
Multizone	0	0.22764
Tetrahedrons	0	0.21889
Hex Dominant Method	0	0.21804

In the total deformation analysis with the multizone mesh structure (see Figure 20), the maximum value is found to be 0.22764 mm. The maximum value for the same analysis with the tetrahedrons mesh structure (see Figure 21) is found to be 0.21889 mm, and in Figure 22 the total deformation analysis with the hex dominant method mesh structure is presented, where the maximum value is found to be 0.21804 mm. The maximum deformation is seen in the multizone mesh structure, then in the tetrahedrons mesh structure, and then in the hex dominant mesh structure. In all three mesh structures, the place where the deformation is the most is the center of the upper part forming the body of the drone. After the total deformation analysis, strain analysis was performed. Figure 23 shows the strain analysis of the multizone meh structure, Figure 24 shows

the tetrahedral meh structure, and Figure 25 shows the strain analysis for the hex dominant method mesh structure. The maximum and minimum values of the mesh structures for the strain analysis are shown in Table 9.

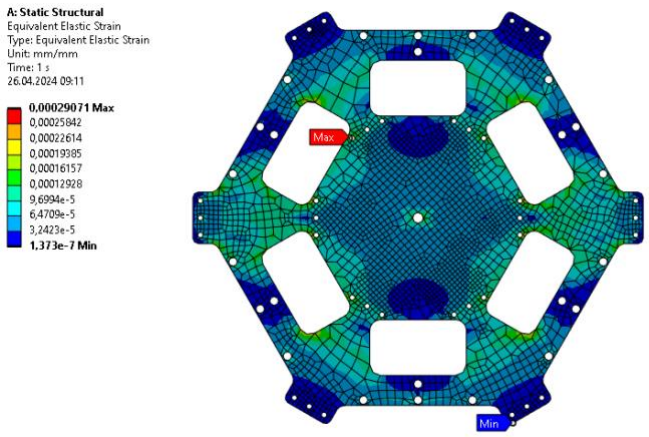


Figure 23. Strain analysis for the multizone mesh structure.

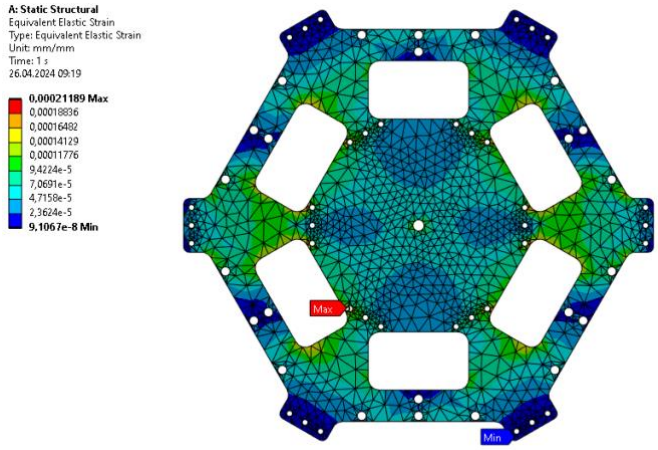


Figure 24. Strain analysis for the tetrahedrons mesh structure.

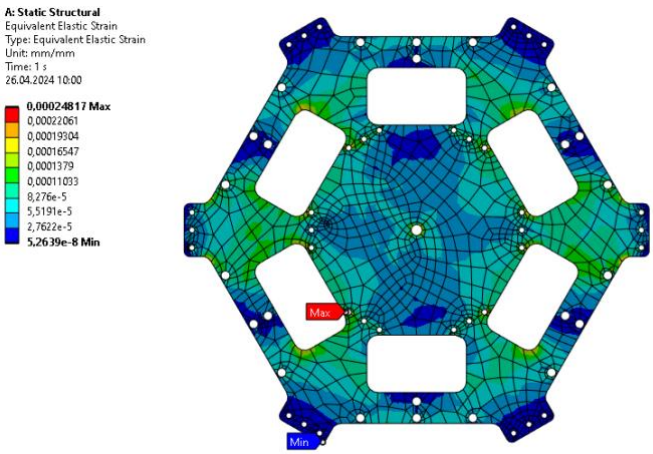


Figure 25. Strain analysis for the hex dominant method mesh structure.

Table 9. Maximum and minimum values for the strain analysis.

Mesh Type	Min. Value (mm/mm)	Max. Value (mm/mm)
Multizone	1.373 e-7	0.00029071
Tetrahedrons	9.1067 e-8	0.00021189
Hex Dominant Method	5.2639 e-8	0.00024817

The maximum value in the strain analysis with the multizone mesh structure (see Figure 23) is calculated to be 0.00029071 mm. The maximum value for the same analysis with the tetrahedrons mesh structure (see Figure 24) is found to be 0.00021189 mm, and finally the maximum value for the strain analysis with the hex dominant method mesh structure (see Figure 25) is calculated to be 0.00024817 mm. The deformation values in terms of the strain analysis are found to be maximum in the multizone mesh structure, then in the hex dominant method mesh structure, and then in the tetrahedrons mesh structure. However, it is seen that the total force acting on the upper body part of the drone does not cause a crucial deformation in terms of the strain analysis. Finally, stress analysis were performed to the same body part of the drone. Figure 26 shows the stress analysis of multizone mesh structure, Figure 27 shows the stress analysis of tetrahedrons mesh structure, and Figure 28 shows the same analysis of hex dominant method mesh structure. The maximum and minimum values for the mesh structures for the stress analysis are shown in Table 10.

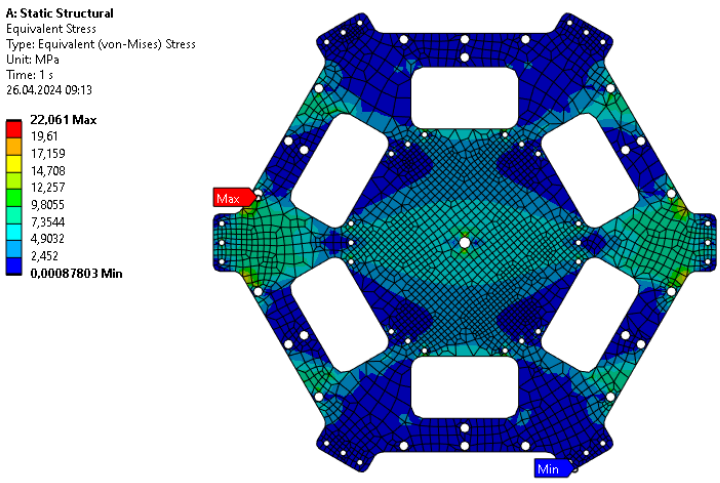


Figure 26. Stress analysis for the multizone mesh structure.

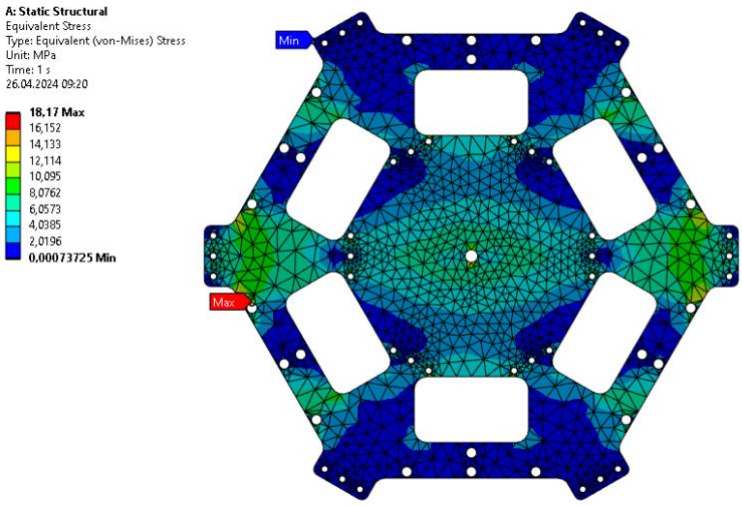


Figure 27. Stress analysis for the tetrahedrons mesh structure.

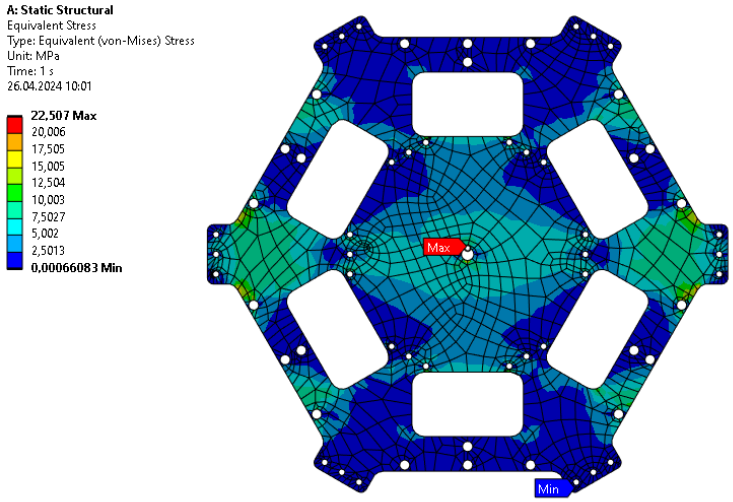


Figure 28. Stress analysis for the hex dominant method mesh structure.

Table 10. Maximum and minimum values for the stress analysis.

Mesh Type	Min. Value (MPa)	Max. Value (MPa)
Multizone	0.00087803	22.061
Tetrahedrons	0.00073725	18.17
Hex Dominant Method	0.00066083	22.507

For the stress analysis with the multizone mesh structure (see Figure 26), the maximum value is found to be 22.061 MPa, for the stress analysis with the tetrahedrons mesh structure (see Figure 27), the maximum value is calculated to be 18.17 MPa, and for the stress analysis with the hex dominant method mesh structure (see Figure 28), the maximum value is found to be 22.507 MPa. The greatest deformations in terms of the stress analysis is seen in the hex dominant method mesh structure, then in the multizone mesh structure, and then in the tetrahedrons mesh structure. It is also seen that the total force acting on the upper body part of the drone does not cause a vital deformation in terms of the stress analysis.

4. Conclusions and Recommendations

The mechanical and static structure of the drones apart from their electronic and software equipment is very important especially for the drones used for industrial purposes to perform the desired tasks. Drone design is prominently affected by the systems used so that the payload added to the drone does not cause a negative impact on the drone structure in line with the effects it will be exposed to in the air. In order for uniquely designed industrial drones to be optimized and perform their duties by providing safe flight and high endurance in a stable manner, the mechanical components or parts of the drone must be structurally examined. The hexacopter structure drone can reach high altitudes with higher performance compared to industrial quadcopters. One of the most important factors in reaching high altitudes is the materials used in the structures that make up the drone. Lightweight, high-strength, low thermal expansion coefficient, high hardness, and high thermal and chemical resistance carbon fiber materials are very suitable for drones' structures. In this study, the upper and lower parts that will form the body structure of the hexacopter drone designed by using the Solidworks CAD program are planned to be produced by carbon fiber. The suitability and strength of the part geometries were tested by analyzing the total deformation, strain and stress of the lower and upper body parts of the hexacopter structure drone by using multizone, tetrahedrons and hex dominant mesh structures with the finite element method in the Ansys analysis program. The total deformation analysis, the maximum value for the lower part forming the body is seen in the hex dominant method mesh structure, while the maximum value for the upper part forming the body is seen in the multizone mesh structure. The maximum value for the lower part is 0.092862 mm and for the upper part is 0.22764 mm. In the strain analysis, the maximum value for the lower part forming the body is seen in the hex dominant method mesh structure, while the maximum value for the upper part forming the body is seen in the multizone mesh structure. The maximum value for the lower part is 0.00010565 mm/mm and for the upper part is 0.00029071 mm/mm. In the stress analysis, the maximum value for the lower part forming the body is seen in the multizone mesh structure, while the maximum value for the upper part forming the body is seen in the hex dominant method mesh structure. The maximum value for the lower part is 12.126 MPa and for the upper part is 22.507 MPa. There are design differences for the upper and lower parts that make up the designed body of the drone. The values in all mesh structures used in this study are significant even if they are different but near to each other and remain within acceptable limits for optimum analysis. It is normal not to have exactly the same results when different geometries are analyzed with different mesh structures since they do not respond exactly in the same way to these geometries. The difference in part geometry resulting from the design was also reflected in the results of total deformation, stress, and strain analysis for different mesh structures. However, as a result, it was seen that this unique design

and material analyzed in this work can be used to produce drones that can quickly transport useful materials, equipment, etc. to people in difficult situations, especially in countries where natural disasters occur frequently.

The SOLID187 finite element was used to create the finite element mesh while setting up the model. This element has 10 nodes and each node has 3 degrees of freedom. These degrees of freedom can be listed as translational movements in the X, Y, Z directions. The most important constraints of the element used are as follows: An edge with a removed mid-side node implies that the temperature changes linearly along this edge. Specific heat capacity and enthalpy are calculated at each integration point to allow sudden changes within a coarse element mesh. The free surface of the element is assumed to be adiabatic. None of these constraints affect the accuracy of the results of the analyzed problem. In addition, this finite element is based on 3D elasticity theory and is widely used for three-dimensional finite element analyses.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

Research and publication ethics were complied with in the study.

References

Akkurt, A. (2004). Waterjet Cutting Systems and Assessment of Their Industrial Applications. *Journal of Polytechnic*, 7(2), 129-132.

Alarcin, S. (2020). Investigation of Ballistic Resistance of Ultra High-Density Polyethylene and Carbon Fiber Hybrid Composites. *Technological Applied Sciences*, 15(3), 29-40. https://doi.org/10.12739/NWSA.2020.15.3.2A0182

Arslan, N., & Delice, E. K. (2020). Selection of Drones for Personal Users With The Kemıra-M Method: An Application. *Journal of Industrial Engineering*, 31(2), 159-179.

Basmacı, G., & Yörük, A. S. (2020). Experimental Study on the Drilling of the Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites under Dry and Cryogenic Conditions. *The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University*, 11(2), 164-175. https://doi.org/10.29048/makufebed.745998

Bayram, A. E. (2022). *The Contribution of The Use Of (AUAV)/(UAV) In the Defense Industry to the National Economy*. Master's thesis, Industrial Engineering, Altinbas University, Istanbul, Turkey.

Deeraj, B. D. S., Mathew, M. S., Parameswaranpillai, J., & Joseph, K. (2020). EMI Shielding Materials Based on Thermosetting Polymers. In M. L. Kansal (Ed.), *Materials for Potential EMI Shielding Applications* (pp. 101-110). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817590-3.00006-3

Demir, S., & Basayigit, L. (2020). Determination of Demonstrating Problematic Growth of Plants with Use Unmanned Air Vehicle (UAVs). *Turkish Journal of Science and Engineering*, 2(1), 12-22.

F. Ates, R. Senol. (2023, 20 October). Innovative Studies in Engineering [Online]. Access: https://www.duvaryayinlari.com/Webkontrol/IcerikYonetimi/Dosyalar/muhendislikte-yenilikci-calismalar_icerik_g3706_GUl8Nwg4.pdf

Huang, X. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, 2(4), 2369-2403.

Kavakli, N. (2018). The Use of Drones in Journalism: Possibilities, Possibilities and Possibilities of Drone Journalism. *Erciyes Communication Magazine*, 3(5), 160-172. https://doi.org/10.17680/erciyesakademia.34579

Kuzu, F. (2018). *Application of Different Control Methods to A Quadcopter Unmanned Aerial Vehicle*. Master's thesis, Department of Mechatronics Engineering, Firat University, Elazig, Turkey.

Oktay, T., & Şahin, H. (2017). Tricopter Features, Comparison with Other Unmanned Aerial Vehicles and Our Original Tricopter. In *IV. National Aviation Technology and Applications Conference* (pp. 1-6). Izmir, Turkey.

Rajoo, P.G., Sultan, M.T.H., Łukaszewicz, A., Basri, A.A., Shah, A.U.M., Nayak, S.Y., Grzejda, R., & Holovatyy, A. (2023). The Development of UAV Airframes Made of Natural Fibers: A Review. *Preprints*, 2023070528. https://doi.org/10.20944/preprints202307.0528.v1

Scott, J. E., & Scott, C. H. (2017). Drone Delivery Models for Healthcare. *In Proceedings of the 50th Hawaii International Conference on System Sciences* (pp. 3297-3304).

Sımıon, I., Mıhailescu, R., Enache, I.C., & Ionita, E. (2023). Composite Material Testing for UAV Development. *Materiale Plastice*, 60(3), 1-10. https://doi.org/10.37358/Mat.Plast.1964

Sundararaj, S., Dharsan, K., Ganeshraman, J., & Rajarajeswari, D. (2021). Structural and Modal Analysis of Hybrid Low Altitude Self-Sustainable Surveillance Drone Technology Frame. *Materials Today: Proceedings*, 37(2), 409-418. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.397

Toptas, M., & Yilmaz, M. (2021). An Alternative Design for Fire Extinguishing: Smart Fire Extinguishing Bomb. *Engineer and Machinery*, 62(705), 806-829.

Turğut, M., & Şeker, B. (2022). An Exploratory Study on The Use of Unmanned Aerial Vehicles (Uavs) In Transportation: Drone Transportation and Its Applications. *Journal of Intelligent Transport Systems and Applications*, 5(2), 169-187.

Uz, U. (2019). *The Production of Electronic Pharmaceutical / Irrigation System with an Unmanned Aerial Vehicle in Hexacopter Structure*. Master's thesis, Department of Mechatronics Engineering, Istanbul Gelisim University, Istanbul, Turkey.

Villi, O., & Yakar, M. (2022). Usage Areas and Sensor Types of Unmanned Aerial Vehicles. *tiha*, 4(2), 73–100. https://doi.org/10.51534/tiha.1189263

Wu, X., & Wisnom, M. R. (2023). Compressive Failure Strain of Unidirectional Carbon Fibre Composites from Bending Tests. *Composite Structures*, 304, 116467.

Yilmazer, M. (2023). *Deep Learning Based Fault Detection in Rail Track Components from Images Taken by Autonomous Drone*. Master's thesis, Department of Computer Engineering, Firat University, Elazig, Turkey.

Yüksel, İ. (2020). *Industry 4.0 And Agricultural Policies*. Master's thesis, Istanbul Ticaret University, Department of Industrial Policy and Technology Management, Istanbul, Turkey.

Zhang, J., Lin, G., Vaidya, U., & Wang, H. (2023). Past, Present and Future Prospective of Global Carbon Fibre Composite Developments and Applications. *Composites Part B: Engineering, 250, 110463*. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110463

Çaylı, M., Güzel, E., Macit, M., Yavuz, M. (2024). Organometalik Bakır Kompleksinin Spektroskopik Analizi, Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1782-1806.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1782-1806, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1480163

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Organometalik Bakır Kompleksinin Spektroskopik Analizi, Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Moleküler Kenetleme Çalışmaları

Mert ÇAYLI[1*], Enis GÜZEL[2], Mustafa MACİT[3], Metin YAVUZ[4]

Öz

Bu araştırmada, yeni bir bileşik olan Bis{(E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-bütilfenolato-N,O-}bakır(II) (PMTB)2Cu sentezlendi. (PMTB)2Cu bileşiği FT-IR, UV-Vis, X-ışını kırınım spektroskopisi, DFT ve Hirshfeld yüzey analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Ayrıca elde edilen sonuçlar arasındaki uyumluluk ve farklılıklar değerlendirilerek teorik ve deneysel veriler karşılaştırılmıştır. (PMTB)2Cu bileşiği için biyolojik aktivitesi, fizikokimyasal, lipofilik, suda çözünürlük, farmakokinetiği ve ilaca benzerliği çevrimiçi bir SwissADME programı ile araştırıldı. Bileşiğin moleküler kenetleme çalışmaları yapıldı. (PMTB)2Cu bileşiğinin Liyaz hedef sınıfındaki karbonik ahidraz II (CA2) hedefi ile etkileşim verdiği belirlendi. CA2 enzimi kırmızı kan hücrelerinde, hayvanların diğer bölgelerinde ve bitkilerde bulunur. Kana karışan karbondioksit CA2 enzimi ile karbonikaside dönüştürülür. İyonlarına ayrışan karbonikasid kana karışarak pH dengesini sağlar Asit-baz dengesi, kardiyovasküler uyumluluğun düzenlenmesi, sindirim, hücre bölümleri arasındaki iyon değişimi ve değişik enzimatik reaksiyonlar için gerekli bikarbonatın sağlanması gibi çeşitli görevlerin gerçekleşmesinde rol almaktadır. Autodock4 ve Discovery studio görselleştirme programlarından elde edilen sonuçlar, sentezlenen bileşiğin CA2 enzimi ile uyumlu sonuç verebileceğine ışık tutmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, DFT, Hirshfeld yüzey analizi, Moleküler kenetleme, ADME.

Spectroscopic Analysis, Quantum Chemical Calculations and Molecular Docking Studies of Organometallic Copper Complex

Abstract

In this research, a new compound Bis{(E)-2-((3-bromophenylimino)methyl)-4,6-di-tert-butylphenolato-N,O-}copper(II) (PMTB)2Cu was synthesized. (PMTB)2Cu compound was characterized by FT-IR, UV-Vis, X-ray diffraction spectroscopy, DFT and Hirshfeld surface analysis methods. In addition, the compatibility and differences between the obtained results were evaluated and the theoretical and experimental data were compared. Biological activity, physicochemical, lipophilicity, water solubility, pharmacokinetics and drug-likeness for the compound (PMTB)2Cu were investigated with an online SwissADME program. Molecular docking studies of the compound were performed. It was determined that the compound (PMTB)2Cu interacts with the carbonic ahydrase II (CA2) target in the Lyase target class. The CA2 enzyme is found in red blood cells, other parts of animals and plants. Carbon dioxide entering the blood is converted into carbonic acid by the CA2 enzyme. Carbonic acid, which disintegrates into its ions, mixes with the blood and provides pH balance. It plays a role in various functions such as acid-base balance, regulation of cardiovascular compatibility, digestion, ion exchange between cell parts and providing the bicarbonate required for various enzymatic reactions. The results obtained from Autodock4 and Discovery studio visualization programs shed light on the fact that the synthesized compound can give results compatible with the CA2 enzyme.

Keywords: Schiff bases, DFT 2, Hirshfeld surface analysis, Molecular docking, ADME.

[1,2,4]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye,
mert.cayli@meb.gov.tr enisguzel2@gmail.com myavuz@omu.edu.tr
[3]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, Türkiye, mmacit@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 07.05.2024 **Kabul/Accepted:** 31.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Schiff bazları, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çeken gruplardır ve uzun yıllardır sadece güneş pilleri (Abdalhadi ve ark., 2021; Abdellah ve ark., 2021), boyar maddeler (Ibrahim ve ark., 2023), sensörler (Akbari ve ark., 2022) ve kendi kendine iyileşen polimerler (Bei ve ark., 2022; Wang ve ark., 2023) gibi alanlarda değil, aynı zamanda antikanser (Jain ve ark., 2023; Kar ve ark., 2022), antifungal (Amirthaganesan ve ark., 2022), antibakteriyel (Maia ve ark., 2022; Kaya ve ark., 2021), antimikrobiyal (Joseyphus ve ark., 2022), antioksidan (Yekhlef ve ark., 2023) özellikleri gibi biyolojik aktivite açısından da incelenmişlerdir. Bu bileşikler genellikle aldehitler veya ketonlar ile aminler arasındaki kondensasyon reaksiyonlarının ürünleridir. Genellikle özgün imin grupları ile bilinir ve başlangıç malzemelerini (aldehitler veya aminler) değiştirerek farklı fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilirler (Süleymanoğlu ve ark., 2017; Şahin ve ark., 2015). Schiff bazlarında O, S, K, X gibi farklı atomların bulunması, imin ve hidroksil grupları ile birlikte H bağ merkezi sayısını artırır (Yılmaz ve ark., 2024). Termodinamik kararlılık ve biyolojik aktivitelerinde değişikliklere neden olur.

Organometalik Schiff bazları metal atomları içerdiklerinde organometalik Schiff bazları ismini alır. Organometalik bileşiklerdeki metal atomları genellikle geçiş metalleri arasından seçilir, çünkü bu atomlar çeşitli kimyasal reaksiyonlara girebilir ve bir dizi farklı katalitik özellik gösterebilirler (Gümüşgöz ve Serin, 2018). Organometalik Schiff bazları kataliz, organik sentez, biyokataliz, malzeme bilimi, yarı iletkenler ve ilaç kimyasında yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir (Parrey ve Hashmi, 2015). İçerdikleri fonksiyonel gruplara bağlı olarak, Schiff bazları yapıdaki oksijen ve azot gruplarına bağlı olarak bidentat, tridentat veya tetradentat ligandlar olarak etkileyerek geçiş metalleri ile stabil kompleksler oluşturabilirler (Akagi ve ark., 2011).

Bu çalışmada, bidentat Schiff bazı sentezlenmiş ve bakır ile koordine edilmiştir. Bidentat Schiff bazlarının yapısı, genellikle bir çift bağ içeren bir imin grubuna ve iki azot atomunu içeren bir amin grubuna sahip bir ligand molekülünden oluşur (Temel ve ark., 2002). Bu moleküller, genellikle bir aromatik halka veya yan zincirler içerebilir. Genellikle reaktif bileşiklerdir ve birçok organik sentez reaksiyonunda katalizör veya reaktif olarak kullanılabilirler. Bu baz türünün bir kısmı suda çözünebilirken, bir kısmı da organik çözücülerde çözünmektedir. Bidentat Schiff bazları genellikle organik kimyada önemli bir role sahiptir ve çeşitli sentetik ve biyokimyasal uygulamalarda kullanılırlar (Suresh ve ark., 2010).

Bis{(E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-bütilfenolato-N,O-}bakır(II) (PMTB)2Cu bileşiği laboratuvar ortamında sentezlenerek X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak, bileşiğin yapısal özellikleri olan geometrik parametreler, hidrojen bağları, kristali meydana getiren etkileşimler,

moleküler kenetleme ve ADME (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion) çalışmaları incelenmiştir.

Karbonik anhidraz II (CA2) enzimi, insanda karbonik anhidrazların on altı formundan bir tanesi olarak yer almaktadır. CA2 enzimi, çinko (Zn^{2+}) iyonu içeren bir metaloenzimdir (Frost ve McKenna, 2013). Yavaş bir reaksiyon olan karbondioksitin bikarbonat ve protona dönüşümünü hızlandırmak için görev alan enzimdir. Bitkilerde ve hayvanlarda bulunurlar. Kan hücrelerinde bulunan CA2, karbondioksiti karbonik asite dönüştürür ve karbonik asitte iyonlarına (H^+,$HCO3^-$) ayrılarak tekrar kana karışır ve kanın pH dengesini sağlar. CA2 göz tansiyonu hastalığı için hedef bir yapıdır (Lindskog, 1997). CA2 enzimi birçok fizyolojik olayda rol almaktadır. Asit–baz dengesi, kardiyovasküler uyumluluğun düzenlenmesi, sindirim, hücre bölümleri arasındaki iyon değişimi, enzimatik reaksiyonlar için gerekli bikarbonatın sağlanması bunlara örnek verilebilir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bis{(E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-butilfenolato-N,O-}bakır(II) (PMTB)2Cu Bileşiğinin Sentezi

Ligand: (E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-bütilfenol (pmtbH) sentezi, metanol (20 ml) içinde 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehid (46,8 mg, 0,2 mmol) içeren bir çözelti ve metanol (20 ml) içinde 3-bromoanilin (34,4 mg, 0,2 mmol) içeren bir çözelti karışımının geri akışa alınmasıyla hazırlandı. Reaksiyon karışımı geri akış altında 4 saat karıştırıldı. Ligand bileşiği, bir metanol çözeltisinin yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi (verim %78).

Kompleksin Sentezi: Bis{(E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-bütilfenolato-N,O-} bakır(II) (PMTB)2Cu, (E)-2-((3-bromofenilimino)metil)-4,6-di-tert-bütilfenol (77,47 mg, 0,2 mmol) ve bakır(II) asetat (18,16 mg, 0,1 mmol) içeren bir çözeltinin metanol (50 ml) içindeki bir karışımının geri akışa alınmasıyla hazırlandı. Reaksiyon karışımı geri akış altında 5 saat karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Cu(II) kompleksi koyu kahverengi bir çözeltinin yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. X-ışını analizi için Cu(II) kompleksinin tek kristalleri, kompleks çözeltisinin bir metanol/kloroform (1/1) karışımı (e.n.: 522 - 524 °K; verim, %64) içinde yavaş yavaş buharlaştırılmasıyla elde edildi.

2.2. Spektral Çalışmalar

Başlık bölümünün FT-IR spektrumu, Spectrum Two FT-IR ile 400-4000 cm^{-1} aralığında elde edildi. Elektronik absorpsiyon spektrumları, Thermo Scientific UV-Vis Spektrometresi'nde elde edildi.

2.3. ADME Çalışmaları

Ligand yapısı ile incelenen enzim yapısı arasındaki etkileşimleri tanımlamak ve göstermek amacıyla Discovery Studio 2021 Client programı kullanıldı. İlaç benzerlik özellikleri için çevrimiçi ADME (Daina ve ark., 2017) programı kullanıldı.

2.4. Moleküler Kenetleme Çalışmaları

X-ışını sonucunda işlenen verilerden elde edilen CIF dosyası PyMOL (DeLano, 2002) programı ve AutoDockTools-1.5.7 programı kullanılarak incelenen enzim yapısı ile kuramsal olarak etkileşime sokularak incelendi.

2.5. X-ışını Kristalografi Çalışmaları

Bileşiğin kırınım verileri, oda sıcaklığında (296 °K) STOE IPDS II Difraktometresi'nde grafit-monokromatik MoKα (λ = 0,71073 Å) X-ışınları kullanılarak toplandı. Veri toplama ve hücre düzeni X-AREA kullanılarak gerçekleştirildi, veri indirgeme ise X-RED32 ile uygulandı. Yapılar, SHELXT-2014 ile direkt yöntemler kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 2015) ve SHELXL-2015 kullanılarak F^2 üzerinde tam matris-en küçük kareler yöntemiyle rafine edildi (Sheldrick, 2015). Tüm H atomları, bileşik için idealize edilmiş konumlarda yerleştirildi ve metil grubu -CH3 ve aromatik -CH= atomları için sırasıyla 0,96 Å ve 0,93 Å'lik bağ uzunlukları sabitlendi.

2.6. Teorik Hesaplamalar

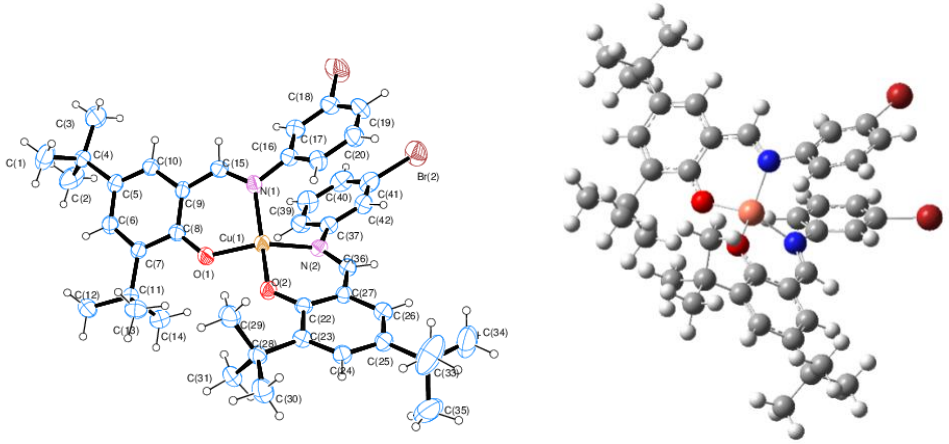
Yapısı aydınlatılan (PMTB)2Cu bileşiği için tüm teorik hesaplamalar, Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) paket programındaki B3LYP seviyelerinde karışık baz set fonksiyonu ile gradyan geometri optimizasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Değişim kısmı için maliyet etkili bir yaklaşım olarak kabul edilen üç parametreli hibrit fonksiyon (B3) (Miehlich, ve ark., 1989) ve Lee-Yang Parr (LYP) korelasyon fonksiyonunu içeren gradyan düzeltmeli DFT (Garrod ve Grady, 1972) kullanıldı.

Optimize edilmiş yapının Mulliken Popülasyon Analizi (MPA), Moleküler Elektrostatik Potansiyeli (MEP), NBO fonksiyon analizi, enerji değerleri, FT-IR, UV-Vis ve kimyasal aktivite, ve Doğal Popülasyon Analizi (NPA) teorik hesaplamalar kullanılarak analiz edildi. NBO analizi sonucunda atomlar arasındaki etkileşim değerlerinden yararlanılarak, NPA prosedürlerinden elde edilen doğal atomik yük değerleri hesaplandı. d_{norm}, d_i, d_e ve 2D parmak izi grafikleri ile Hirshfeld yüzeyi, Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak oluşturuldu (Wolff ve ark., 2012).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kristal ve Optimize Yapı

X-ışını difraksiyon yönteminden elde edilen görüntülerle birlikte bileşiğin teorik hesaplamalarından elde edilen optimize edilmiş yapı Şekil 1'de verilmiştir ve birim hücrede dört molekül bulunmaktadır. (PMTB)2Cu bileşiği için teorik hesaplamada metal için LanL2DZ, diğer atomlar için 3-21G baz seti kullanılmıştır. Metal atomu ve diğer atomlar için teorik hesaplama seti DFT/B3LYP/3-21G//LanL2DZ olarak tanımlanmıştır. X-ışını kırınımı deney sonuçlarından ve teorik hesaplamalardan seçilen geometrik veriler, Tablo 1'de teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.



a) b)

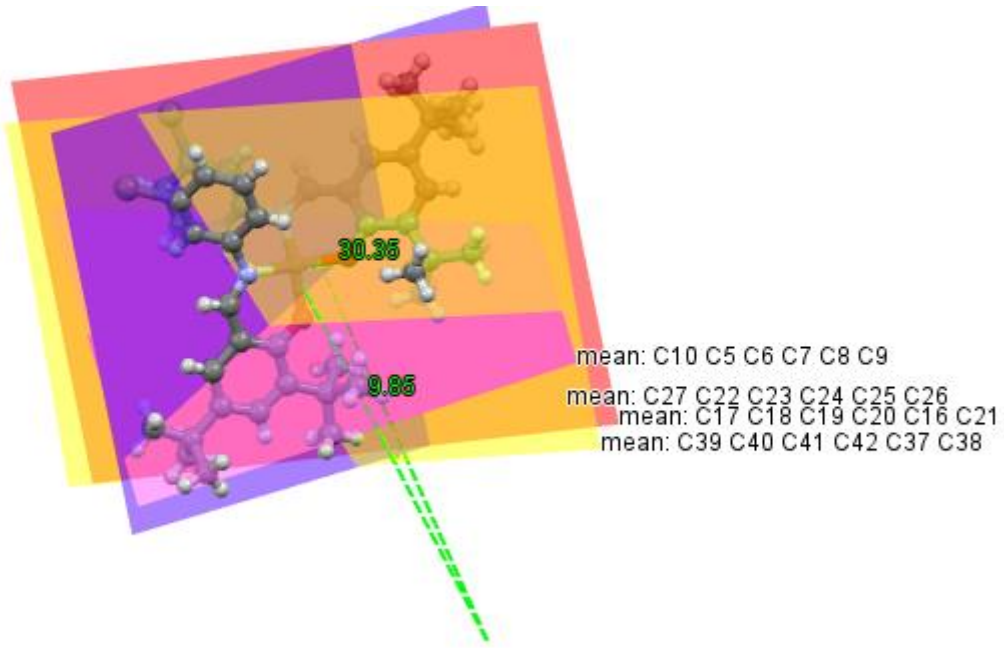
Şekil 1. İncelenen moleküle ait a) Ortep III (%35 olasılıklı) ve b) Optimize yapı görünümü

Bileşiğin kristal sistemi monoklinik olup, C2/c'dir. Moleküler yapı düzlemsel değildir (Şekil 2) (Ustabaş ve ark., 2006). Bileşiğin Cu1—O1, Cu1—N1, Br1—C18, Br2—C4, O1—C8 ve O2—C22 atom etkileşimleri için deneysel olarak elde edilen bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 1,895 (4) Å, 1,961 (6) Å, 1,886 (9) Å, 1,896 (9) Å, 1,302 (8) Å ve 1,298 (7) Å'dir, bu değerler teorik olarak sırasıyla 1,9184 Å, 1,9796 Å, 1,93 Å, 1,93 Å, 1,3213 Å ve 1,3213 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. (PMTB)2Cu bileşiği için önemli görülen deneysel ve teorik parametreler

Bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°), torsiyon açısı (°)	**X-ışını kırınımı deneysel**	**DFT/B3LYP/ 3-21G//LanL2DZ**
Cu1—O1	1,895 (4)	1,9184
Cu1—N1	1,961 (6)	1,9796
Br1—C18	1,886(9)	1,93
Br2—C41	1,896 (9)	1,93
O1—C8	1,302 (8)	1,3213
O2—C22	1,298(7)	1,3213
N1—C15	1,307 (9)	1,317
O1—Cu1—O2	91,42(19)	99,3339
O1—Cu1—N1	93,9 (2)	93,0329
O2— Cu1—N2	92,4 (2)	93,0379
C8—O1— Cu1	129,1 (4)	129,7401
C25—C26—C27	121,4 (6)	121,783
O1—Cu1—O2—C22	170,5 (6)	144,8133
Br1—C18—C19—C20	179,3(7)	-178,9389
N2—C37—C38—C39	176,2 (7)	179,7106
O1—C8—C9—C10	178,7(7)	-179,7865

(PMTB)2Cu bileşiği için O1—Cu1—O2, O1—Cu1—N1 ve C25—C26—C27 bağ açıları deneysel olarak sırasıyla 91,42 (19)°, 93,9 (2)° ve 121,4 (6)° olarak hesaplanmıştır, bu değerlerin teorik olarak hesaplanan değerleri ise sırasıyla 99,3339°, 93,0329° ve 121,783°'dir. Moleküler yapı için N2—C37—C38—C39 torsiyon açısı deneysel olarak 176,2 (7)° ve teorik olarak 179,7106° olarak hesaplanmıştır. Moleküler yapı için diğer önemli etkileşimler Tablo 1'de verilmiştir. Br1—C18—C19—C20 ve O1—C8—C9—C10 atom gruplarında torsiyon açılarının sayısal değerlerinin yakın ancak deneysel olarak pozitif teorik olarak negatif çıkmıştır. Bu durumun nedeni, deneysel olarak torsiyon açısı Br1—C18—C19—C20 sıralamasına uygun olacak şekilde hesaplanmıştır ve teorik olarak da C20— C19—C19 C18—Br1 sıralamasına uygun olarak hesaplanmıştır. Bu durum negatif ve pozitif olma durumlarını açıklamaktadır.



Şekil 2. İncelenen molekülde düzlemlerin yönelimi

Tablo 1'de ifade edildiği gibi, geometrik verilerdeki sapmalar, kuramsal hesaplamanın program tarafından gaz fazında gerçekleştirilmesi ve kuramsal hesaplama yapan programın yapı için olası intermoleküler etkileşim değerlerini ihmal etmesi nedeniyledir (Ustabaş ve ark., 2005). Şekil 2'de görüldüğü gibi, C10-C5-C6-C7-C8-C9 halkası (R1, pembe) 1. düzlemi temsil eder ve C27-C22-C23-C24-C25-C26 halkası (R2, mor) 2. düzlemi temsil eder, C16-C17-C18-C19-C20-C21 halkası (R3,kırmızı) 3. düzlemi ve C37-C38-C39-C40-C41-C42 halkası (R4, sarı) yapı için 4. düzlemi temsil eder. (R1)-(R2) ve (R3)-(R4) halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 30,35° ve 9,85° olarak hesaplanmıştır (Şekil 2). (PMTB)2Cu bileşiğinin kristal verileri ve iyileştirme parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.

X-ışını kristal verileri ve teorik çalışmaların sonuçları, yapısal olarak bileşiğin enol-imin formunda olduğunu göstermektedir (Güzel ve ark., 2021). Bileşiğin H bağlarının geometrisi oluşmadığı için üretilememiştir (Kalecik ve ark., 2022).

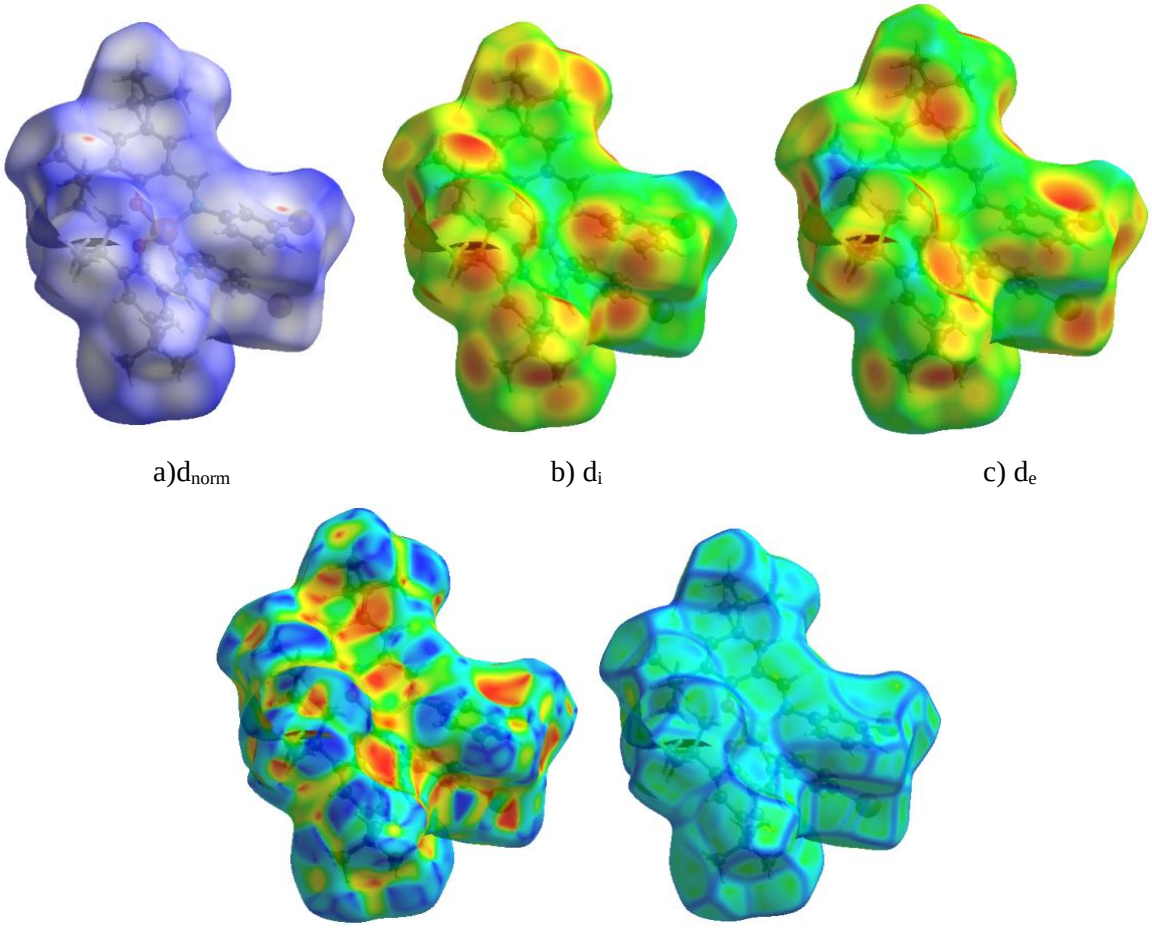
Tablo 2. (PMTB)2Cu bileşiğine ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri

Kimyasal formül	$C_{42}H_{50}Cu_1N_2O_2Br_2$
Formül ağırlığı (a.k.b.)	1676,39
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	*C2/c*
a(Å), b (Å), c (Å)	28,1996 (16), 12,2371 (9), 27,2541 (15)
α , β, γ (º)	90, 119,621 (4), 90
V (Å^3)	8175,8 (9)
(Z)	4
Hesaplanmış yoğunluk(Mgm^{-3})	1,362
F_{000}	3448
Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})	2,52
Radyasyon Tipi	MoK_α
λ (Å)	0,71073
Sıcaklık (ºK)	296
R_{int}	0,136
Difraktometre	STOE IPDS 2
Kullanılan programlar	Shelxs-2015, Shelxl-2015, WinGx
h, k, l	-33→33, -14→14, -32→32
θ_{min} , θ_{max} aralığı (º)	1,7- 25,0
Veri toplama	Direkt yöntemler
Yapı arıtım yöntemi	Tam matris (F^2)
Parametre sayısı	454
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,083
wR(F^2)	0,233
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e/Å^3)	0,83 −0,94
S	0,97

3.2. Hirshfeld Yüzey Analizi (HS)

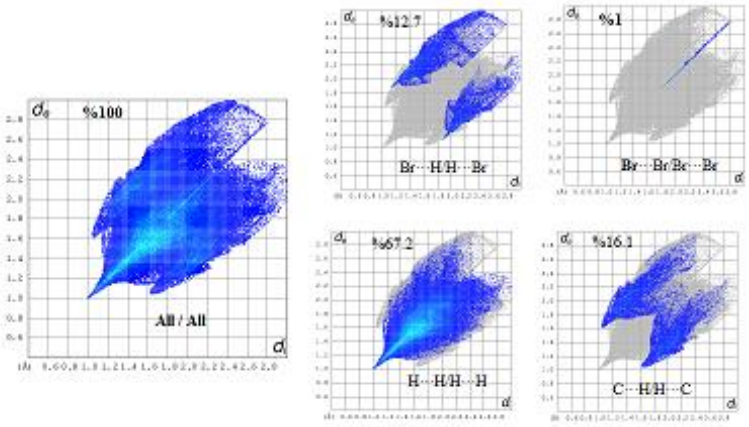
Hirshfeld yüzeyine dayalı kristal yapı analizi, son yıllarda oldukça popüler bir yöntem haline gelmiştir. Bu yöntem, bir kristal yapısını tanımlamanın yanı sıra, organik bir bileşiği bütün olarak ele alır ve yapının aramoleküler etkileşimlerine yeni bir bakış açısı sunar (Wolff, ve ark., 2012). Bu

çalışmada, (PMTB)2Cu 'nin üstmoleküler etkileşimlerinin doğası, Crystal Explorer 3.1 programı (Wolff, ve ark., 2012) kullanılarak iki boyutlu (2D) parmak izi çizimlerini içeren Hirshfeld yüzeyleri ile incelenmiştir. (PMTB)2Cu 'nin d_{norm} yüzeyi (ölçeklendirilmiş -0,1389 ila 1,6566), Şekil 4'te verilmiştir. Normalleştirilmiş temas mesafesi (d_{norm}) yüzeyi, çekirdeklerden yüzeye (d_i) ve yüzeyden dışarıya (d_e) uzaklıklar açısından ifade edilen ve atomların Van der Walls yarıçapını içeren bu yüzey, moleküller arası etkileşimler için önemli bölgelerin belirlenmesini sağlar. d_{norm}'un değeri, moleküller arası etkileşimler, Van der Walls mesafelerinden daha kısa (kırmızı renk) veya daha uzun (mavi renk) olduğunda negatif veya pozitif olur (Ersanli ve ark., 2018). 2D parmak izi çizimleri, d_i ve d_e'nin birleşiminden türetilmiş olup kristaldeki moleküller arası temasları ölçmek için kullanılmıştır (Önal ve ark., 2018). d_{norm}, d_i ve d_e yüzeylerinin sayısal değerleri sırasıyla (-0,1389)-(1,6566), (1,0120)-(3,0288) ve (1,0132)-(3,06423) olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin eğriliği ve şekil indeksi sırasıyla -4,0 ila 4,0 ve -1,0 ila 1,0 arasında hesaplanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Hirshfeld yüzeyine ait **a)** d_{norm}, **b)** d_i, **c)** d_e, **d)** yüzey indeksi ve **e)** eğrilik indeksi haritası

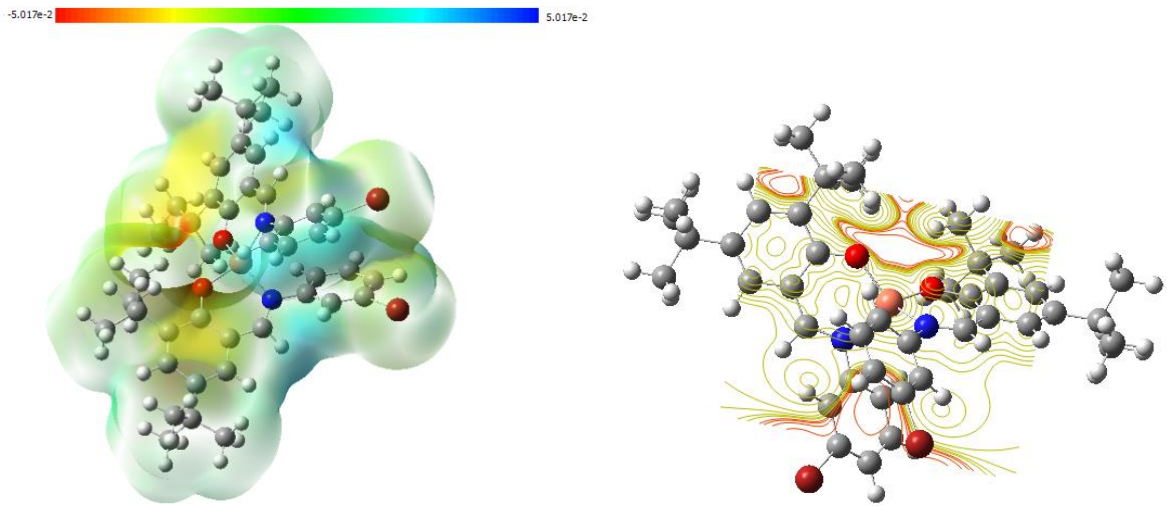
2D parmak izi çizimlerinden görülebileceği gibi, (PMTB)2Cu 'deki en baskın etkileşimler H-H, Br-H/H-Br ve C-H/H-C etkileşimleridir ve bunlar toplam Hirshfeld yüzeyine %37,2, %12,7 ve %16,1 katkıda bulunmaktadır. Diğer etkileşimler Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. d_{norm} ile haritalandırılmış moleküler bağlanma yüzey alanı

3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) haritalarındaki renk değişiklikleri, bileşiğin elektrofilik ve nükleofilik özelliklerini belirlemek ve değerlendirmek için kullanılır. Elektron sayısı az olan bölgeler mavi renkte, elektron sayısı fazla olan bölgeler ise kırmızı renkte renklendirilir (Merckx ve ark., 2022). Negatif bölgelerdeki en yüksek değerler oksijen atomlarında gözlemlenirken, pozitif bölgelerdeki en yüksek değerler hidrojen atomlarında gözlemlenmiştir. (PMTB)2Cu bileşiği için, büyük miktarda hidrojen bulunan bölgelerde ve azot atomlarının bulunduğu bölgelerde yeşil renk gözlemlenmiştir. Oksijen ve azot atomları içeren bölgeler elektrofilik bölgelerken, pozitif atomların aşırı olduğu bölgeler nükleofilik bölgeleri oluşturur (Şekil 5a). Şekil 5b'de verilen görüntü, MEP kontur yüzeyinin elektron bolluğunun iki boyutlu yüzey eğrilerini göstermektedir. İki boyutlu yüzey eğrileri, oksijen ve azot atomlarının bulunduğu bölgelerde kırmızı eğrilerle bileşiğin diğer bölgelerinde yeşil eğrilerle gösterilmiştir.

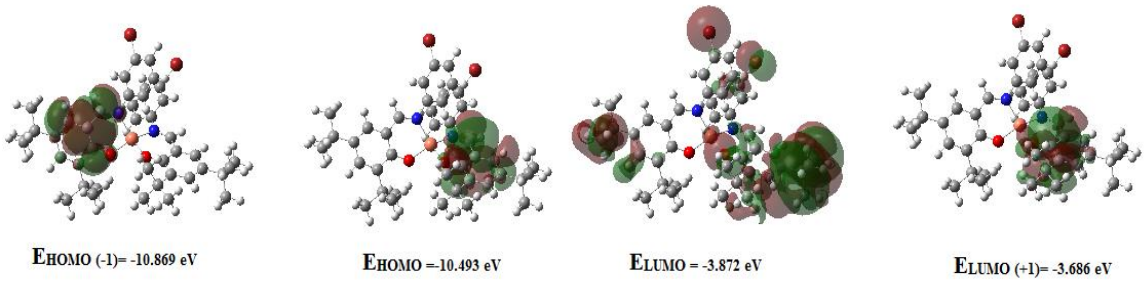


a) b)

Şekil 5. a) MEP ve b) (PMTB)2Cu bileşiğinin MEP kontur yüzeyi.

3.4. (PMTB)2Cu Bileşiğin Kuramsal Olarak Kimyasal Aktivite ve Frontier Orbital Çalışmaları

Frontier (sınır) orbitaller, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ile ifade edilmektedir. Frontier orbitalar, moleküler yapıların kararlılık, kimyasal aktivasyon, kinetik atalet, ışık absorpsiyonu, optik ve elektriksel özelliklerini açıklamak için kullanılır (Güzel ve ark., 2020; Zaoui, ve ark., 2023). (PMTB)2Cu bileşiğinin HOMO ve LUMO moleküler orbital yüzeyleri Şekil 6'da verilmiştir. Bileşiğin hesaplanmış teorik HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla (-10,493 eV) ve (-3,872 eV)'dir.



Şekil 6. Sınır orbitallerden elde edilen HOMO-LUMO gösterimleri

Enerjiler arasındaki fark, ΔE = 6,621 eV olarak elde edilmiştir, bu da incelenen bileşiğin stabil bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Yüksek kimyasal sertlik değerlerine sahip moleküller, daha az intramoleküler yük transferine sahip olabilir ve hatta bu transfer hiç olmayabilir (Ersanlı ve ark., 2017). Teorik hesaplamalar sonucunda (PMTB)2Cu bileşiğinin kimyasal sertlik değeri 3,311 eV ve kimyasal yumuşaklık değeri 0,151 $(eV)^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yukarıda bahsettiğimiz verilerin yanı sıra, bileşiğin kimyasal aktivasyon verilerini de belirtmek faydalıdır. Bu verilere göre,

elektronegatiflik 7,183 eV, kimyasal potansiyel -7,183 eV, elektrofilik indeks 7,792 eV ve en yüksek yük transfer parametresi 1,085 olarak bulunmuştur. Teorik olarak elde edilen kimyasal aktivasyon parametrelerine göre, yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık değerleri, (PMTB)2Cu 'nin düşük kimyasal aktivasyona sahip, yüksek kinetik atılıma sahip, stabil ve sert bir bileşik olduğunu gösterebilir.

3.5. Yerel Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Net Yükler (MPA ve NPA)

Bu çalışmada, bileşiği daha iyi anlamak için Mulliken Popülasyon Analizi (MPA) ve Doğal Popülasyon Analizi (NPA) yapılmıştır. Bu analizler, bileşiğin elektrofilik ve nükleofilik özellikleri hakkında destekleyici bilgiler sağlar (Ouerghi, ve ark., 2019). Bu analiz sonucunda elde edilen bilgiler ışığında, bileşiğin hangi noktalarda bağ yapmaya eğilimli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, MPA ve NPA, kimyasal reaksiyonlarda ayrılma bölgelerinin oluşumu, elektron yoğunluğu dağılım bölgeleri, moleküler elektrostatik potansiyel bölgeleri ve Hirshfeld yüzey çizgileri hakkında ön bilgi sağlar. Popülasyon analizinin temeli, deneysel olarak elde edilemeyen teorik hesaplamalar sonucunda matematiksel veriler elde etmektir. Bu teorik çalışma sonucunda, yapıların dalga fonksiyonları ve elektron yoğunlukları gibi özelliklere sahip olunabilir (Mulliken, 1955; Bahgat ve Fraihat ark., 2015). MPA bir yapıdaki elektron açısından zengin (nükleofilik) ve elektron açısından fakir (elektrofilik) bölgeleri belirlemede çok etkili bir yöntemdir (Öztürk ve ark., 1999). Bu nedenle, bu çalışma MPA'nın bu faydalı özelliğine odaklanmıştır.

Yapının en pozitif yüklerinden bazıları, Cu1, Br1, C2, Br2, C8, C37, C22 ve hidrojen atomları olarak belirlenmişken, en negatif yüklerin bazıları O1, O2, N1, N2, C10, C9, C6, C27 atomları üzerindedir (Tablo 3). Tüm atomlara dair yük özellikleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Teorik olarak elde edilen MPA ve NPA net yük değerleri

Atom	MPA	NPA	Atom	MPA	NPA
Cu1	0,518076	0,71000	C12	-0,510957	-0,33620
Br1	0,193071	0,04621	H12A	0,181595	0,11447
Br2	0,193071	0,04621	H12B	0,187184	0,11877
O1	-0,558796	-0,24848	H12C	0,179489	0,11374
O2	-0,558783	-0,24848	C14	-0,529469	-0,33249
N1	-0,709197	-0,23215	H14A	0,178660	0,11209
N2	-0,709223	-0,23216	H14B	0,178464	0,11234
C10	-0,217670	-0,09852	H14C	0,242713	0,12458
H10	0,181418	0,11660	C18	-0,340038	-0,06906
C8	0,359042	0,19654	C39	-0,180958	-0,11640
C9	-0,079565	-0,09861	H39	0,208557	0,12670
C7	0,080183	-0,02794	C41	-0,340039	-0,06906
C5	0,101278	-0,02501	C29	-0,529475	-0,33249
C15	0,180208	0,06333	H29A	0,178659	0,11209
H15	0,218539	0,11370	H29B	0,178465	0,11234
C25	0,101279	-0,02502	H29C	0,242723	0,12458
C6	-0,206075	-0,09460	C31	-0,533130	-0,33304
H6	0,194552	0,11841	H31A	0,253787	0,12713
C23	0,080184	-0,02794	H31B	0,175680	0,11159
C24	-0,206074	-0,09460	H31C	0,182241	0,11322
H24	0,194553	0,11841	C40	-0,151149	-0,11774
C37	0,270037	0,07096	H40	0,210721	0,12894
C22	0,359023	0,19654	C20	-0,180959	-0,11640
C11	-0,209142	-0,03742	H20	0,208556	0,12670
C27	-0,079565	-0,09862	C30	-0,510957	-0,33620
C26	-0,217670	-0,09851	H30A	0,181594	0,11447
H26	0,181417	0,11660	H30B	0,187185	0,11877
C36	0,180209	0,06333	H30C	0,179490	0,11374
H36	0,218539	0,11370	C19	-0,151151	-0,11774
C16	0,270024	0,07096	H19	0,210720	0,12894
C28	-0,209143	-0,03742	C33	-0,510600	-0,33638
C38	-0,223267	-0,11271	H33A	0,187304	0,11617
H38	0,231903	0,12960	H33B	0,186861	0,11826
C4	-0,239467	-0,03796	H33C	0,185496	0,11564
C32	-0,239472	-0,03796	C34	-0,495799	-0,33011
C17	-0,151942	-0,12361	H34A	0,186145	0,11469
H17	0,216517	0,13018	H34B	0,180969	0,11438
C21	0,223268	-0,11271	H34C	0,193454	0,11845
H21	0,231898	0,12960	C35	-0,496266	-0,32999
C13	-0,533133	-0,33304	H35A	0,191047	0,11769
H13A	0,253791	0,12713	H35B	0,181519	0,11456
H13B	0,175680	0,11159	H35C	0,185846	0,11449
H13C	0,182242	0,11322	C1	-0,510599	-0,33638
C42	-0,151945	-0,12362	H1A	0,187305	0,11618
H42	0,216514	0,13018	H1B	0,186860	0,11826
H2C	0,185495	0,11564	H1C	-0,496267	-0,32999
C3	-0,495804	-0,33011	C2	0,191045	0,11769
H3A	0,186145	0,11469	H2A	0,181519	0,11456
H3B	0,180968	0,11438	H2B	0,185847	0,11449
H3C	0,193455	0,11845			

3.6. Doğal Bağ Orbital Analizi

Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi, bir dizi lokalize bağlar, antikorlar ve Rydberg değerlik orbitalleri, atomlar arasındaki etkileşim yüzdesini anlamamıza olanak tanır. Bu analizde dolu ve boş orbital arasındaki dengeleyici etkileşimlerin yanı sıra dolu orbitaller arasındaki stabil olmayan etkileşimler de analiz edilebilir (Uzun ve ark., 2020; Adant ve ark., 1995). Bu analizde elde edilen $E^{(2)}$ değeri, hiperkonjügatif etkileşim enerjisini temsil eder. Bu değer, elektron donörleri ile akseptörleri arasındaki etkileşimlerin ölçüsüdür ve yüksek bir $E^{(2)}$ değeri, bu etkileşimlerin yapıda yoğun olduğu anlamına gelir (Ouerghi ve ark,. 2021). Bu, elektron donörlerinin akseptörlere daha fazla elektron verme eğiliminde olduğu ve tüm sistemin konjugasyon derecesinin yüksek olduğu anlamına gelir.

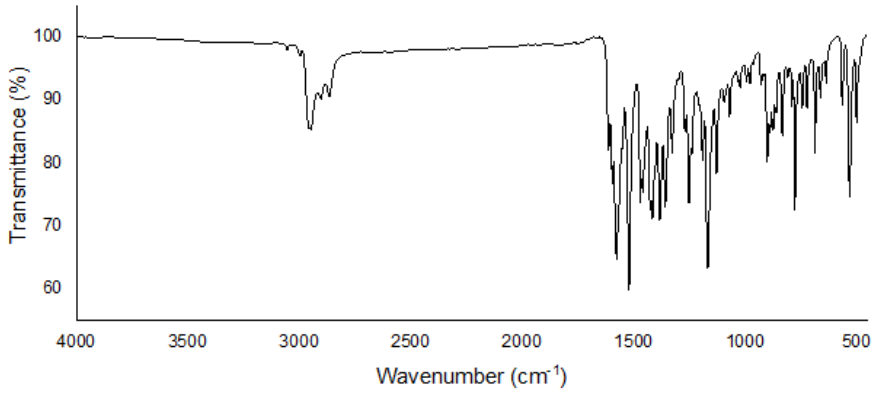
(PMTB)2Cu için donörler ve akseptörler arasındaki en önemli etkileşimler Tablo 4'de verilmiştir. NBO'nun bir sonucu olarak, yapı toplamda %98,010 ile Lewis yapısı (çekirdek %99,954, değerli Lewis %96,997) ve toplamda %1,990 ile non-Lewis yapısı (Rydberg non-Lewis %0,112, değer dışı Lewis %1,878) olarak belirlenmiştir. Elektron delokalizasyonu, bağ etkileşimi yüzdeleri ve donör-akseptör stabilizasyon enerjileri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. NBO analiz değerleri

Donör(i)	**Tip**	**ED_A,% ED_B,%**	**Akseptör(j)**	***Tip***	**ED_A,% ED_B,%**	**$E^{(2)a}$ (kcal/mol)**	**E_j-E_i[b] (a.u.)**	**F(ij)[c] (a.u.)**
BD C7-C6 (0,86703)	π	51,24 48,76	BD*C10-C5 (0,13737)	π^*	50,55 49,45	8,14	0,29	0,061
BD C16-C17 (0,82628)	π	50,32 49,68	BD*C18-C19 (0,19133)	π^*	47,50 52,50	10,12	0,27	0,067
BD O2-N2 (0,80064)	σ	84,79 15,21	BD*C23-C22 (0,01944)	σ^*	49,58 50,42	0,73	0,76	0,033
BD O2-N2 (0,64417)	σ^*	15,21 84,79	BD*C37-C38 (0,19135)	π^*	48,97 51,03	8,83	0,23	0,062
BDC25-C26 (0,87376)	π	50,55 49,45	BD*C23-C24 (0,12620)	π^*	48,76 51,24	9,14	0,29	0,065
BD C37-C38 (0,98707)	σ	51,02 18,98	BD*C37-C42 (0,01431)	σ^*	49,43 50,57	2,10	1,27	0,065
BD C37-C38 (0,81672)	π	51,03 48,97	BD O2-N2 (0,64417)	σ^*	52,46 47,54	24,00	0,04	0,055
BD* C42-C41 (0,19213)	π^*	51,84 48,16	BD*C39-C40 (0,16816)	π^*	50,05 49,95	113,22	0,01	0,079
BD* Br1-C18 (0,99352)	σ	49,28 50,72	BD*C16-C17 (0,01434)	σ^*	49,44 50,56	1,42	1,17	0,052
LP Br1 (0,99819)	n	-	BD*C2-H2C (0,00304)	σ^*	38,49 61,51	5,66	0,38	0,059
LP C27 (0,55489)	n	-	LP*C25-C26 (0,13738)	π^*	49,45 50,55	26,72	0,16	0,099
BD C7-C6 (0,86703)	π	51,24 48,76	LP* C8 (0,46000)	n^*	-	24,37	0,13	0,086
BD Cu1-O1 (0,88202)	σ	17,29 82,71	LP* C8 (0,46000)	n^*	-	29,81	0,17	0,112

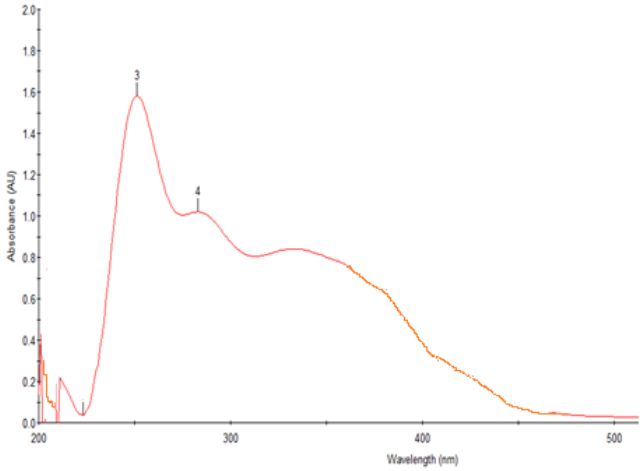
3.7. (PMTB)2Cu'nun IR Spektrum Analizi ve Elektronik Spektrumu

Teorik çalışmalar için 3-21G baz setine uygun literatür skala faktörü 0.965'tir. Dolayısıyla teorik çalışmalar için mevcut literatür verisi kullanılmıştır. Bileşiğin 400-4000 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. N-H gerilme titreşimleri, spektrumda yaklaşık 3150 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir. Aromatik halkaya ait olan pikler literatürde genellikle 2900 cm^{-1} civarında gözlemlenir. Bu pikler, 2947 cm^{-1}'de gözlemlenen aromatik halka gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Schiff bazlarının karakteristik imin gruplarına ait pikler genellikle 1600-1700 cm^{-1} civarında sinyaller verir. Bu nedenle, 1613 cm^{-1}'de gözlemlenen pik teorik olarak da 1625 cm^{-1}'de gözlenmiştir ve karakteristik imin grubuna ait C=N gerilme pikini göstermektedir. 1252 cm^{-1}'deki pik teorik olarak 1250 cm^{-1} belirlenmiş ve C-N pikine aittir (Olalekan ve ark., 2016). 1383 cm^{-1}'deki bantlar yapıdaki fenolik C-O bağlarının varlığını gösterir. Teorik olarak yapılan çalışmalar 1398 cm^{-1} fenolik C-O titreşimleri olduğu belirlenmiştir (Ohno ve ark., 1992). Literatüre göre, Cu-O bağları genellikle 550-600 cm^{-1} civarında iken, Cu-N bağları genellikle 446-500 cm^{-1} civarındadır. Teorik olarak yapılan çalışmalarda da 471-493 cm^{-1} aralığında belirtilen titreşimler gözlemlenmiştir (Ersanli, ve ark., 2017). Bu nedenle, 450-650 cm^{-1} aralığındaki gözlemlenen pikler, yapıdaki Cu-O ve Cu-N pikleri olarak alınabilir.



Şekil 7. (PMTB)2Cu bileşiğinin deneysel IR Spektrumu

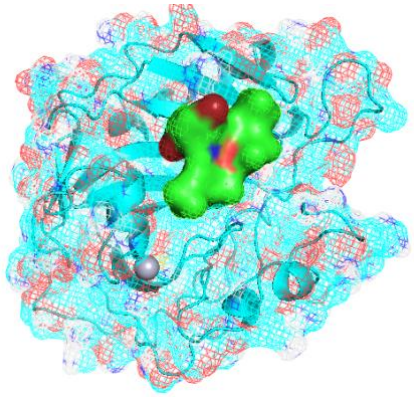
Genellikle UV-Vis spektrumunda C=N grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 300-350 nm aralığında gözlemlenir, aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise literatürde 210-400 nm arasında gözlemlenir (Đorović ve ark., 2017). Bu nedenle, UV-Vis spektrumunda 208, 251 ve 283 nm civarında gözlemlenen bantlar, sırasıyla aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir, (PMTB)2Cu UV-Vis spektrumu Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. (PMTB)2Cu bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu

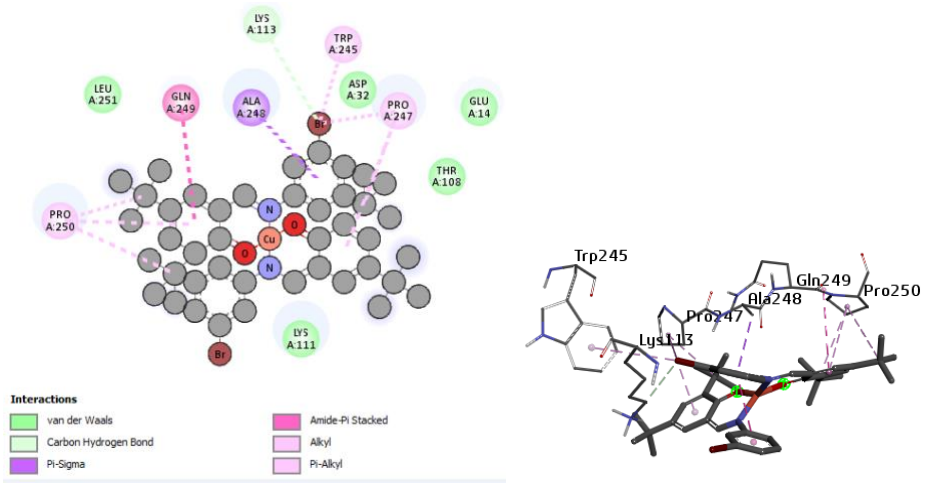
3.8. Moleküler Kenetleme ve ADME Çalışmaları

Moleküler kenetleme çalışması, çevrimiçi protein hedef belirleme (Daina ve ark., 2019) uygulamasından alınan veriler sonucunda, karbonik anhidraz II (CA2) (Nair ve ark,1991) ile organometalik (PMTB)2Cu bileşik yapısının etkileşimi araştırıldı. CA2 enzimi, insanda karbonik anhidrazların on altı formundan bir tanesi olarak yer almaktadır. CA2 enzimi, çinko (Zn^{2+}) iyonu içeren bir metaloenzimdir (Frost ve McKenna, 2013). Bu enzimler karbondioksitin, bikarbonat ve protona dönüşümünü kataliz etmek için görev alırlar. Bitkilerde ve hayvanlarda bulunurlar. Kan hücrelerinde bulunan CA2, karbondioksiti karbonik asite dönüştürür ve karbonik asitte iyonlarına (H^+,$HCO3^-$) ayrılarak tekrar kana karışır. Böylece, CA2 enzimi kanın pH dengesini sağlar. CA2 göz tansiyonu hastalığı için hedef bir yapıdır (Lindskog, 1997). CA2 enzimi fizyolojik olaylarda da görev almaktadır; pH dengesi, kardiyovasküler dolaşım uyumunun düzenlenmesi, sindirim, hücrelerdeki iyon değişimi, enzimatik reaksiyonlara bikarbonat sağlanması bunlardan bazılarıdır. CA2 enzimi için yapılan yapı belirlenmesine dair deneysel çalışmalar, Protein Data Bank Veritabanında 12CA kodu ile UniProt P00918 kimliği ile verilmektedir (Nair ve ark, 1991). (PMTB)2Cu bileşik yapısı, X-ışını difraktometresinde incelenmiştir. (PMTB)2Cu bileşiği enol-imin formunda oluştuğu belirlenmiştir. (PMTB)2Cu bileşiğinin CA2 enzimi ile etkileşimi Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. (PMTB)2Cu bileşiğinin ve CA2 enzim etkileşim görüntüsü.

Teorik hesaplamalar sonucunda, (PMTB)2Cu bileşiğinin ve CA2 enzim arasındaki bağlanma enerjisi -6,9 kcal/mol, alt bağ rmsd 0,706 ve üst bağ rmsd 8,192 olarak hesaplanmıştır. Şekil 10, 2-boyutlu olarak gösterilen (PMTB)2Cu bileşiğinin hedef enzim yapısında bulunan aminoasitler ile yaptığı bağ etkileşimlerini temsil etmektedir.



a) b)

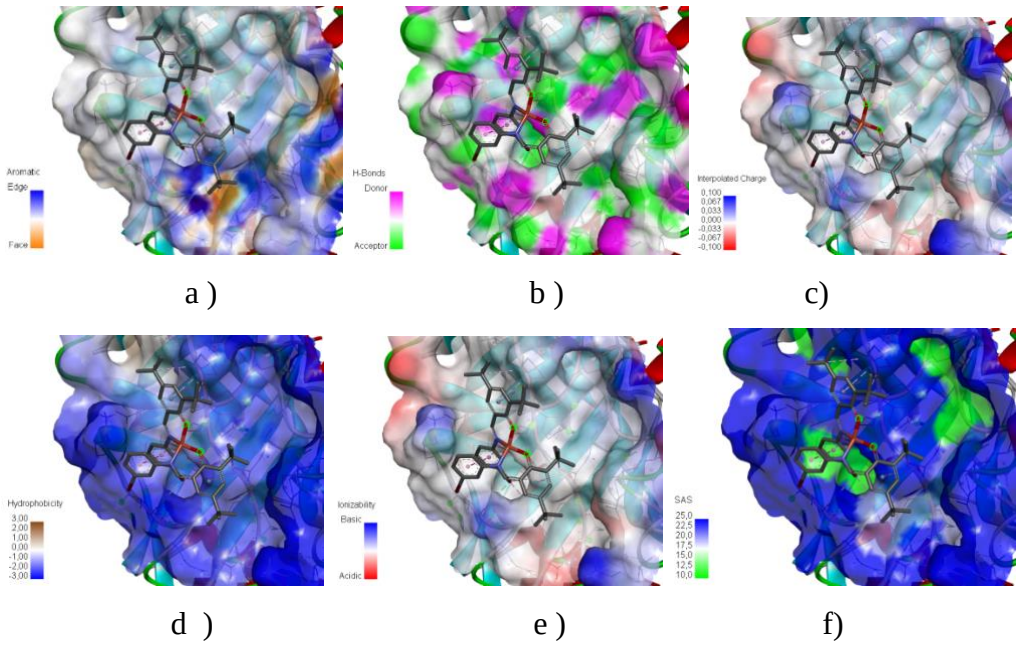
Şekil 10. CA2 enzim yapısının a) (PMTB)2Cu bileşiği ile 2 boyutlu (2B), b) (PMTB)2Cu bileşiği ile 3-boyutlu (3B), bağ etkileşim görüntüsü

Moleküler yerleştirme çalışması sonrasında CA2 enzimi ile (PMTB)2Cu bileşiğinin etkileşmesi sonucunda oluşan Van der Walls bağları, karbon hidrojen bağları, Pi sigma, Amide-Pi İstiflenmiş bağlar, Alkil ve Pi-Alkil bağları açığa çıkmıştır. Tablo 5'de bileşikte yer alan atomların amino asitlerle bağlanma noktaları ve bağ uzunlukları belirtilmiştir.

Tablo 5. (PMTB)2Cu bileşiğinin CA2 enzim yapısı ile yapmış olduğu bağ türleri ve uzunlukları

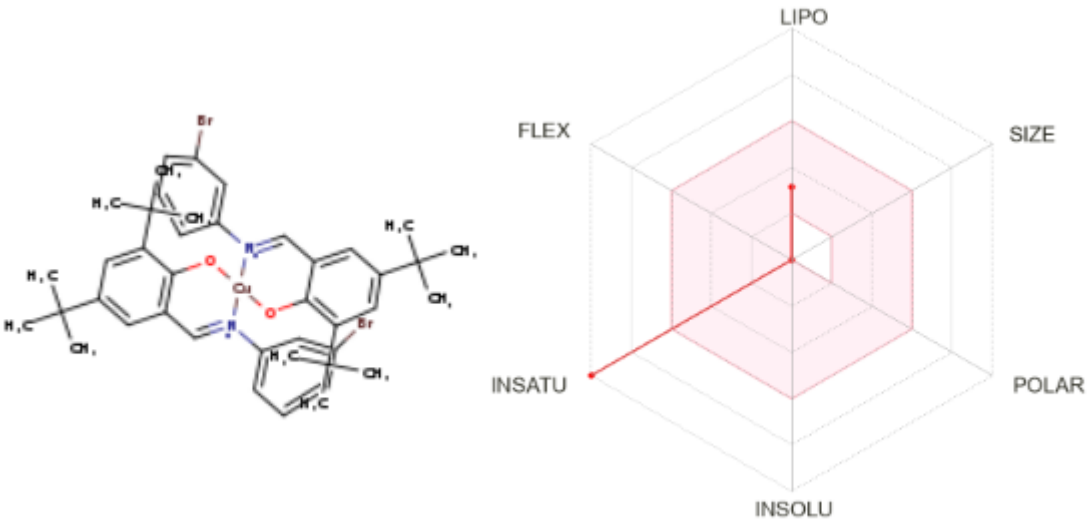
Etkileşimler			
Aminoasit	**Atom**	**Bağ Uzunluğu (Å)**	**Bağ Türü**
LYS A:113	Br	3,70	Karbon-Hidrojen
TRP A:245	Br	4,82	Alkil
PRO A:247	Br	5,20	Alkil
PRO A:247	Benzen merkezi	4,64	Pi-Alkil
PRO A:247	C	4,25	Alkil
ALA A 248	Benzen merkezi	3,45	Pi-Sigma
GLN A:249	Benzen merkezi	4,58	Amide Pi-Stacket
PRO A:250	Benzen merkezi	4,74	Pi-Alkil
PRO A:250	C	4,44	Alkil
PRO A:250	C	5,03	Alkil
LEU A:251	-	-	Van der Walls
ASP A:32	-	-	Van der Walls
GLU A:14	-	-	Van der Walls
THR A:108	-	-	Van der Walls
LYS A:111	-	-	Van der Walls

İncelenen bileşik yapısının CA2 enzim yapısı ile yapmış olduğu alkil bağları (PMTB)2Cu bileşiği için TRP A:245, PRO A:247, PRO A:247, PRO A:250 ve PRO A:250 amino asitleri arasında gerçekleşmiştir. Yapılan bağlara ait hidrojen bağ uzunlukları Tablo 5'de verilmiştir. (PMTB)2Cu bileşiği için PRO A:247 ve PRO A:250 amino asidi üzerinde Pi-Alkil bağı tespit edilmiştir. Pi-sigma bağı ALA A:248 amino asidi üzerinde tespit edilmiştir. LYS A:113 amino asidi üzerinde C-H bağı tespit edilmiştir. Ek olarak, GLN A:249 amino asidi için Amide-Pi Stacket bağı belirlenmiştir. Van der Walls bağları ise LEU A:251, ASP A:32, GLU A:14, THR A:108 ve LYS A:111 aminoasitleri üzerinde belirlenmiştir.



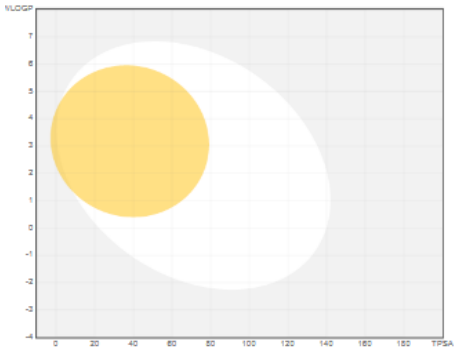
Şekil 11. (PMTB)2Cu bileşiği için a) Aromatik, b) Hidrojen, c) Moleküler arası kutuplu yük, d) Hidrofobik, e) Asidik- Bazik etki ve f) Bileşik ve protein etkileşiminden kaynaklanan çözücü erişilebilir yüzey gösterimi (sas).

CA2 enzim yapısının ile (PMTB)2Cu bileşiği arasındaki aromatikliğe bağlı etkileşim yüzeyi üzerinde oluşan mavi renkli bölgeler bileşik ile enzim arasındaki kenar bölgeleri kahverengiye yakın bölgeler yüzey bölgelerini temsil etmektedir. Hidrojen temsilinde ise pembe bölgeler elektron alan, yeşil bölgeler elektron veren, beyaz bölgeler ise kararlı atomları temsil etmektedir. (PMTB)2Cu bileşiğinin etkileşim durumları Sekil 11'de verilmiştir. Kutuplu yük gösterimde, mavi renkteki bölgeler pozitif yüklü, kırmızı renkteki bölgeler ise negatif yüklü bölgeyi temsil etmektedir. CA2 enzim yapısı ile (PMTB)2Cu bileşiği arasında moleküler arası kutuplu yük gösterimleri incelendiğinde bileşiğin etkileşim bölgesinde kutuplu yük bulunmamaktadır. Hidrofobik etkiye bakıldığında, hidrofobinin yüksek olduğu yerler kahverengi ile temsil edilirken hidrofobinin düşük olduğu yerler mavi bölgeler ile temsil edilmektedir. Bunun bir sonucu olarak incelenen bileşik ile enzim arasında hidrofobik etkinin düşük olduğu görülmektedir. Asit-baz etkide yer alan, kırmızı renkteki bölgeler asit değerinin yüksek, mavi renkteki bölgeler baz değerinin yüksek, beyaz renkteki bölgeler ise nötr bölgeleri temsil etmektedir. Çözücü erişilebilir yüzey gösteriminde yer alan mavi alanlar yüksek etkileşimi, yeşil alanlar ise düşük etkileşimi ifade etmektedir.



Şekil 12. Oral biyoyararlanım için (PMTB)2Cu bileşik yapısının fizikokimyasal alan gösterimi

Oral biyoyararlanım için uygun aralık Lipinski'nin (Lipinski ve ark., 2001) yapmış olduğu çalışmasında yer alan beş kurala göre belirlenmektedir. Bu beş kurala uyan bileşikler kuramsal olarak ilaç adayı olarak görülmektedir. Lipinski'ye göre moleküler ağırlığın 500 g/mol'e eşit veya küçük, lipofilisite katsayısı ile hidrojen bağ vericisinin 5'e eşit veya küçük, hidrojen bağ alıcısının 10'a eşit veya küçük ve molar kırılma değerinin 4 ile 130 arasında olması gerekir (Lipinski ve ark., 2001). Ancak, incelenen bileşik bu aralıkta olmadığı için etkileşim göstermemiştir. Şekil 12' de biyoyararlanım gösterilmektedir.



Şekil 13. (PMTB)2Cu bileşiği için haşlanmış yumurta gösterimi

(PMTB)2Cu bileşiği için elde edilen haşlanmış yumurta gösterimi etkileşim olmadığı için elde edilememiştir. Haşlanmış yumurta gösterimi Şekil 13'de gösterilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

(PMTB)2Cu bileşiği başarılı bir şekilde iki aşamalı kondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bakır kompleksi, bidentat ligant olarak davranan Schiff bazıyla sentezlendi. Yapı monoklinik sistemde kristalleşti. X-ışını kristal verilerinden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak yapılan yapı arıtımı ve karakterizasyonu sonucunda hidrojen bağ geometrisi oluşmadığı için üretilememiştir. (R1)-(R2) ve (R3)-(R4) halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 30,35° ve 9,85° olarak hesaplanmıştır. Bu durum molekül yapısının düzlemsel olmadığını göstermektedir. Bileşiğin hesaplanan teorik HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla (-10,493 eV) ve (–3,872 eV) idi. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ΔE = 6,621 eV olarak elde edildi, bu da (PMTB)2Cu 'nin stabil bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, (PMTB)2Cu bileşiğinin kimyasal sertlik değeri 3,311 eV ve kimyasal yumuşaklık değeri 0,151 $(eV)^{-1}$ olarak hesaplandı. Elektronegatiflik 7,183 eV, kimyasal potansiyel (-7,183 eV), elektrofilik indeks 7,792 eV ve en yüksek yük transfer parametresi 1,085 olarak hesaplandı. Teorik olarak elde edilen kimyasal aktivasyon parametrelerine göre, yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık değerleri, (PMTB)2Cu 'nin düşük kimyasal aktivasyon ve yüksek kinetik durgunluğa sahip stabil ve sert bir bileşik olduğunun söylenmesine olanak sağlamaktadır. MPA'ya göre, Cu1, Br1, C2, Br2, C8, C37, C22 ve hidrojen atomları en pozitif yüklerle elektrofilik davranmaktadır. En negatif yüklerin bazıları O1, O2, N1, N2, C10, C9, C6, C27 atomları üzerinde belirlendi ve bu atomlar nükleofilik özellik gösterdi. NBO sonuçlarına göre, yapı toplam Lewis yapısı %98,010 (çekirdek %99,954, değerli Lewis %96,997) ve toplam non-Lewis yapısı %1,990 (Rydberg non-Lewis %0,112, değer dışı Lewis %1,878) olarak hesaplandı. Deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarının çok uyumlu sonuçlar vermesine rağmen, elde edilen pikler arasındaki küçük farklar teorik çalışmanın gaz fazında gerçekleştirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Karakteristik imin pikinin deneysel olarak 1613 cm^{-1}'de teorik olarak 1625 cm^{-1} de gözlenmiştir. Deneysel olarak 1383 cm^{-1}'de ve teorik olarak 1398 cm^{-1}'de yer alan özdeş pik değeri, yapıdaki fenolik C-O bağlarının varlığını göstermektedir. Elektronik spektrum, bileşiğin FT-IR spektrumu ile iyi bir uyum içerisindedir. Aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlendi. UV-Vis spektrumunda 208, 251 ve 283 nm civarında gözlemlenen bantlar, sırasıyla aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Moleküler kenetleme çalışması için yapılan Swiss Target Prediction araştırmasında (PMTB)2Cu bileşiğinin karbonik anhidraz II (CA2) enzimi ile yüksek etkileşim verdiği belirlendi. Organometalik (PMTB)2Cu bileşik yapısı ile karbonik anhidraz II (CA2) etkileşimi araştırıldı. CA2 enzimi, insanda karbonik anhidrazların on altı formundan bir tanesi olarak yer almaktadır. CA2 enzimi, çinko (Zn^{2+}) iyonu içeren bir metaloenzimdir. Yavaş bir reaksiyon olan karbondioksitin bikarbonat ve protona dönüşümünü hızlandırmak için görev alan enzimdir. Teorik hesaplamalar sonucunda (PMTB)2Cu bileşiğinin ve CA2 enzim arasındaki bağlanma enerjisi -6,9 kcal/mol, alt bağ

rmsd 0,706 ve üst bağ rmsd 8,192 olarak hesaplanmıştır. (PMTB)2Cu bileşiği için TRP A:245, PRO A:247, PRO A:247, PRO A:250 ve PRO A:250 amino asitleri arasında gerçekleşmiştir. (PMTB)2Cu bileşiği için PRO A:247 ve PRO A:250 amino asidi üzerinde Pi-Alkil bağı tespit edilmiştir. Van der Walls bağları ise LEU A:251, ASP A:32, GLU A:14, THR A:108 ve LYS A:111 aminoasitleri üzerinde belirlenmiştir. (PMTB)2Cu bileşiğinin enzim ile etkileşimdeki hidrofobinin düşük olduğu belirlenmiştir. İncelen bileşik ADME çalışmaları için sınırlanan aralıkta olmadığı için fiziko kimyasal özellikleri, farmokinetik çalışmaları, lipofililik, sıvı çözünürlük, tıbbi kimya, ilaç benzerliği ve haşlanmış yumurta çalışmaları yapılamamıştır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Abdalhadi, S.M., Al-Baitai, A.Y., and Al-Zubaidi, H.A. (2021). Synthesis and Characterization of 2,3-Diaminomaleonitrile Derivatives by One-Pot Schiff Base Reaction and Their Application in Dye Synthesized Solar Cells. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(2): p. 443-451.

Abdellah, I.M., Yildirim, E., and El-Shafei, A. (2021). Low-cost novel X-shaped hole transport materials for efficient perovskite solar cells: Molecular modelling of the core and schiff base effects on photovoltaic and photophysical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 296.

Adant, C., Dupuis, M., and Bredas, J. (1995). Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(S29): p. 497-507.

Akagi, F., Ishida, Y., Matsuo, T., and Kawaguchi, H. (2011). Synthesis and reactivity of niobium complexes having a tripodal triaryloxide ligand in bidentate, tridentate, and tetradentate coordination modes. *Dalton Transactions*, 40(10), 2375-2382.

Akbari, Z., Montazerozohori, M., Bruno, G., Moulaee, K., and Neri, G. (2022). Development of a novel electrochemical nitrite sensor based on Zn-Schiff base complexes. Applied *Organometallic Chemistry*, 36(4), e6610.

Amirthaganesan, K., Vadivel, T., Dhamodaran, M., and Chandraboss, V. L. (2022). In vitro antifungal studies of ruthenium (III) complex derived from chitosan Schiff bases. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1716-1720.

Bei, Y., Ma, Y., Song, F., Kou, Z., Hu, L., Bo, C., ... and Zhou, Y. (2022). Recent progress of biomass based self-healing polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(16), 51977.

Daina, A., Michielin, O., and Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific reports*, 7(1), 42717.

Daina, A., Michielin, O., and Zoete, V. (2019). SwissTargetPrediction: updated data and new features for efficient prediction of protein targets of small molecules. *Nucleic acids research*, 47(W1), W357-W364.

DeLano, W. L. (2002). Pymol: An open-source molecular graphics tool. CCP4 Newsl. *Protein Crystallogr*, 40(1), 82-92.

Đorović, J., Marković, Z., Petrović, Z. D., Simijonović, D., and Petrović, V. P. (2017). Theoretical analysis of the experimental UV-Vis absorption spectra of some phenolic Schiff bases. *Molecular Physics*, 115(19), 2460-2468.

Ersanli, C. C., Kantar, G. K., and Şaşmaz, S. (2017). Crystallographic, spectroscopic (FTIR and NMR) and quantum computational calculation studies on bis (2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl) phenyl) oxalate. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 318-327.

Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Demircioğlu, Z., and Şaşmaz, S. (2018). 4-(2-Methoxy-4-(prop-1-enyl) phenoxy) phthalonitrile; synthesis, characterization, Hirshfeld surface analysis and chemical activity studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 667(1), 88-111.

Frisch, A. (2009). *Gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. Inc*, Wallingford, USA, 25p, 470.

Frost, S. C., and McKenna, R. (Eds.). (2013). Carbonic anhydrase: mechanism, regulation, links to disease, and industrial applications (Vol. 75). *Springer Science and Business Media*.

Garrod, P., and Grady D. (1972). *Antibioric and Chemotheraphy*. (3rd Edition). Edinburgh, Churchill Livingstone.

Gümüşgöz, G., ve Serin, S. (2018). 2, 5-Diaminobenzensülfonik Asitin Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 35-9.

Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çicek, C., and Ağar, E. (2020). Experimental and Theoretical Approach: Local and Global Chemical Activity, Charge Transfer Method witd DNA Bases, Spectroscopic, Structural and Electronic Properties of (E)-2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-methoxyphenol. *Journol of Molecular Structure*, 1204.

Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çiçek, C., Ağar, E., and Yavuz, M. (2021). Experimental (XRD, FTIR, UV–Vis, NMR) and theoretical investigations (chemical activity descriptors, NBO, DNA/ECT) of (E)-2-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene) amino)-4-nitrophenol. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 724(1), 58-76.

Ibrahim, S. M., Saeed, A. M., Abd Elmoneam, W. R., and Mostafa, M. A. (2023). Synthesis and characterization of new Schiff base bearing bis (pyrano [3, 2-c] quinolinone): Efficient cationic dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1284, 135364.

Jain, S., Rana, M., Sultana, R., Mehandi, R., and Rahisuddin. (2023). Schiff base metal complexes as antimicrobial and anticancer agents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 43(7), 6351-6406.

Joseyphus, R. S., Reshma, R., Arish, D., and Elumalai, V. (2022). Antimicrobial, photocatalytic action and molecular docking studies of imidazole-based Schiff base complexes. *Results in Chemistry*, 4, 100583.

Kalecik, S., Güzel, E., Doğan, O. E., Ağar, E., ve Yavuz, M. (2022). (E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-(fenilamino) fenil) imino) metil) fenol Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 821-840.

Kaya, S., Erkan, S., and Karakaş, D. (2021). Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases. Spectrochimica Acta Part A: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118829.

Lindskog, S. (1997). Structure and mechanism of carbonic anhydrase. *Pharmacology and therapeutics*, 74(1), 1-20.

Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W., and Feeney, P. J. (2001). Experimental and Computational Approaches to Estimate Solubility and Permeability in Drug Discovery and Development Settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1; 46 (1-3): 3-26.

Maia, D. O., Santos, V. F., Barbosa, C. R., Fróes, Y. N., Muniz, D. F., Santos, A. L., ... and Teixeira, C. S. (2022). Nickel (II) chloride Schiff base complex: Synthesis, characterization, toxicity, antibacterial and leishmanicidal activity. *Chemico-Biological Interactions*, 351, 109714.

Merckx, C., Zschüntzsch, J., Meyer, S., Raedt, R., Verschuere, H., Schmidt, J., ... and De Bleecker, J. L. (2022). Exploring the therapeutic potential of ectoine in Duchenne muscular dystrophy: Comparison with taurine, a supplement with known beneficial effects in the mdx mouse. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(17), 9567.

Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., and Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3), 200-206.

Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of chemical physics*, 23(10), 1833-1840.

Nair, S. K., Calderone, T. L., Christianson, D. W., and Fierke, C. A. (1991). Altering the mouth of a hydrophobic pocket. Structure and kinetics of human carbonic anhydrase II mutants at residue Val-121. *Journal of biological chemistry*, 266(26), 17320-17325.

Ohno, K., Mandai, Y., and Matsuura, H. (1992). Vibrational spectra and molecular conformation of taurine and its related compounds. *Journal of molecular structure*, 268(1-3), 41-50.

Olalekan, T. E., Ogunlaja, A. S., VanBrecht, B., and Watkins, G. M. (2016). Spectroscopic, structural and theoretical studies of copper (II) complexes of tridentate NOS Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 72-79.

Ouerghi, Z., Gornitzka, H., Temel, E., Dridi, I., and Kefi, R. (2019). A new non-centrosymmetric Chlorobismuthate (III) hybrid material: Crystal structure, optical properties and antibacterial study. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 338-347.

Ouerghi, Z., Guionneau, P., Brandan, S. A., Temel, E., and Kefi, R. (2021). Crystal structure, computational study, optical and vibrational properties of a new luminescent material based on bismuth (III):(C10H28N4)[Bi2Cl10]. *Journal of Solid State Chemistry*, 303, 122485.

Önal, E., Okyay, T. M., Ekineker, G., İşci, Ü., Ahsen, V., Berber, S., ... and Dumoulin, F. (2018). Sulfanyl vs sulfonyl, 4, 5-vs 3, 6-position. How structural variations in phthalonitrile substitution affect their infra-red, crystallographic and Hirshfeld surface analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1155, 310-319.

Öztürk, S., Işik, Ş., Fun, H. K., Kendi, E., Agar, E., Şaşmaz, S., and İbrahim, A. R. (1999). 4-(Phenothiazin-10-yl) benzene-1, 2-dicarbonitrile. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 55(3), 395-397.

Parrey, I. R., and Hashmi, A. A. (2015). Synthesis of Schiff base complexes of Mn (II) and Co (II) and their catalytic oxidation towards olefins and alcohols. *Can. Chem. Trans*, 3(1), 65-71.

Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.

Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.

Suresh, M. S., and Prakash, V. (2010). Preparation and characterization of Cr (III), Mn (II), Co (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) chelates of Schiff's base derived from vanillin and 4-aminoantipyrine. *Int. Phys. Sci*, 5(14), 2203-2211.

Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Direkel, Ş., Alpaslan, Y. B., and Ünver, Y. (2017). 1, 2, 4-triazole derivative with Schiff base; thiol-thione tautomerism, DFT study and antileishmanial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 82-87.

Şahin, Z. S., Şenöz, H., Tezcan, H., and Büyükgüngör, O. (2015). Synthesis, spectral analysis, structural elucidation and quantum chemical studies of (E)-methyl-4-[(2-phenylhydrazono) methyl] benzoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 91-100.

Temel, H., İlhan, S., and Şekerci, M. (2002). Synthesis and characterization of a new bidentate Schiff base and its transition metal complexes. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32(9), 1625-1634.

Ustabaş, R., Çoruh, U., Menzek, A., Altundaş, A., Yavuz, M., and Hökelek, T. (2005). (1SR, 2SR, 3SR, 10SR, 12RS, 13RS, 14RS, 17SR)-13-Hydroxy-11-oxapentacyclo [8.7. 0.02, 14.04, 9.012, 17] heptadeca-4, 6, 8-trien-3-yl 4-chlorobenzoate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(11), o3859-o3861.

Ustabaş, R., Salamci, E., Çoruh, U., Vázquez-López, E. M., and Yavuz, M. (2006). (1RS, 2SR, 6SR, 7SR)-4, 10-Dioxatricyclo [5.2. 1.02, 6] dec-8-en-3-one. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(9), o4209-o4210.

Uzun, S., Demircioğlu, Z., Taşdoğan, M., and Ağar, E. (2020). Quantum chemical and X-ray diffraction studies of (E)-3-(((3, 4-dimethoxybenzyl) imino) methyl) benzene-1, 2-diol. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127749.

Wang, Z., Tang, P., Chen, S., Xing, Y., Yin, C., Feng, J., and Jiang, F. (2023). Fully biobased sustainable elastomers derived from chitin, lignin, and plant oil via grafting strategy and Schiff-base chemistry. *Carbohydrate Polymers*, 305, 120577.

Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., and Spackman, M. A. (2012). Crystal explorer. Australia, University of Western Australia Crawley.

Yekhlef, R., Benghanem, F., Foudia, M., Keraghel, S., Ghedjati, S., Toukal, L., and Akhtar, M. S. (2023). Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characterization and Antioxidant Activities of Three Schiff Bases Derived from Aminophenol. *International Journal of Heat and Technology*, 41(2).

Yilmaz, S. K., Agar, A. A., Cinar, E. B., Dege, N., Vidya, V. G., and Kumar, V. V. (2024). Deciphering non-covalent interactions in unprecedented binuclear copper complex: Spectroscopic, Hirshfeld surface and DFT investigation. *Journal of Molecular Structure*, 1299, 137111.

Zaoui, Y., Temel, E., Taoufik, J., Mague, J. T., Faouzi, M. A., and Ramli, Y. (2023). Synthesis, molecular structure, spectral characterization, and biological activities of ethyl 2-(4-(4-chlorobenzyl)-3-methyl-6-oxopyridazin-1 (6H)-yl) acetate. *Journal of Molecular Structure*, 1289, 135867.

Özden, A., Talu, A., Korkmaz, A. (2024). Yönlendirilmiş Trafik Etkisi Altında Kentsel Hava Kalitesi ve Gürültü İncelemesi: Alifuatpaşa, Sakarya Örneği. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1807-1824.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1807-1824, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1482902

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Yönlendirilmiş Trafik Etkisi Altında Kentsel Hava Kalitesi ve Gürültü İncelemesi: Alifuatpaşa, Sakarya Örneği

Abdulkadir ÖZDEN[1*], Atilla TALU[2], Abdurrahman KORKMAZ[3]

Öz

Araç trafiği, modern kentsel alanlarda kaçınılmaz bir gerçeklik olsa da önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Son yıllarda artan araç sahipliğine paralel olarak ulaşım kaynaklı artan gürültü ve partikül madde (PM) kirliliği, solunum ve kardiyovasküler hastalıklar gibi sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmektedir. Gürültü ve partikül madde kirliliğinin, halkın refahı ve sürdürülebilir kentsel gelişim için anlaşılması ve yönetilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Sakarya ili Geyve ilçesi Alifuatpaşa Mahallesi'nin partikül ($PM_{2.5}$ ve PM_{10}) ve gürültü düzeyleri saha ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Ankara-İstanbul yüksek hızlı tren (YHT) güzergahı üzerinde bulunan bölgede, raylı sistem altyapı çalışmaları sebebi ile Geyve girişinde kapatılan hemzemin geçit bölgedeki endüstriyel tesislere ve iç kesimlere olan ulaşımı Alifuatpaşa üzerinden yapılmaya zorlamış; bu durum ise bölgedeki araç yoğunluğu ve kompozisyonunu önemli ölçüde değiştirmiştir. Yapılan çalışmada, ilgili yönlendirilmiş trafik güzergahı üzerinde 8 farklı noktada alınan $PM_{2.5}$, PM_{10} ve gürültü ölçümleri mevcut standartlar bakımında değerlendirilmiştir. Yapılan ölçümlerde gürültü düzeylerinin izin verilen sınırların üst seviyelerinde ve zaman zaman da sınırı aşan düzeylerde olduğu; partikül madde kirliliğinin ise mevcut sınırların çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Mevcut trafik şartlarında çevresel etkilerin dikkate alınması gerekliliğinin yanında, özellikle kısa süreli olmayan yönlendirilmiş trafik durumlarında oluşabilecek kirlilik artışının izlenmesi ve gerekli önlemlerin alınması toplum sağlığı ve adalet anlayışı bakımından önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Yönlendirilmiş Trafik, Ulaşım planlama, Gürültü, Partikül madde kirliliği, Ulaşımın çevresel etkileri.

An Examination of Urban Air Quality and Noise Pollution Under the Impact of Redirected Traffic: A Case Study of Alifuatpaşa, Sakarya

Abstract

Although vehicle traffic is an inevitable reality in modern urban areas, it brings significant environmental problems. In recent years, the increase in vehicle ownership has been linked to rising transportation-related noise and particulate matter (PM) pollution, which are associated with respiratory and cardiovascular diseases. Understanding and managing noise and particulate matter pollution is crucial for public welfare and sustainable urban development. In this study, the levels of particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) and noise pollution in Alifuatpaşa neighborhood of Geyve district in Sakarya province were evaluated through field measurements. Due to the rail system infrastructure work on the Ankara-Istanbul high-speed train (YHT) route, the closure of a level crossing at the entrance of Geyve has forced transportation to and from industrial facilities and the inner parts through Alifuatpaşa, significantly altering the area's vehicle density and composition. The measurements taken at eight different points along the redirected traffic route were assessed according to current standards, revealing that noise levels slightly exceeded the permitted limits and particulate matter pollution was significantly above the existing limits. Considering the environmental impacts under current traffic conditions is essential, as well as monitoring the increase in pollution that may occur in non-temporary redirected traffic situations and taking necessary measures, is important for public health and justice.

Keywords: Redirected Traffic, Transport Planning, Noise pollution, Air pollution, Environmental effects.

[1]Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, Sakarya, Türkiye, aozden@subu.edu.tr
[2,3]Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sakarya, Türkiye, atillatalu54101@gmail.com abdurrahmankorkmaz28@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 12.05.2024 **Kabul/Accepted:** 10.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Son yıllarda artan araç sahipliği, kentsel alanların yoğunlaşması ve değişen yaşam tarzları, bireysel hareketliliğe olan talebin hızla yükseldiğini göstermektedir. Bu eğilim, özellikle Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde, artan refah düzeyleri ve modern yaşam tarzlarının yollardaki araç sayısında önemli bir artışa neden olmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Modern toplumların hızla değişen ihtiyaç ve beklentileri doğrultusunda insanlar, iş ve ev arasındaki yolculukların yanı sıra alışveriş, yemek ve eğlence gibi kişisel hareketlilik gerektiren faaliyetlere daha fazla zaman ayırmaktadır. Ancak ulaşıma olan bu artan bağımlılık, çevre üzerindeki olumsuz etkilerin dikkatli bir şekilde incelenmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, sürdürülebilir ve dirençli şehirler kavramı, özellikle ulaşımın çevresel etkilerinin ele alındığı kentsel planlama süreçlerinde ön plana çıkmaktadır. Sürdürülebilir şehirler, ulaşımla ilişkili karbon ayak izini azaltmaya yönelik olarak çevre dostu ulaşım çözümlerine öncelik verir. Toplu taşıma, bisiklet ve mikro hareketlilik araçlarının kullanımı ile yaya hareketliliğini teşvik ederek hava kirliliği, trafik sıkışıklığı ve çevresel bozulmayı en aza indirmeye çalışırlar (Jeon ve ark., 2013; Peirce ve ark., 1998). Dirençlilik açısından ise, ulaşım altyapısının iklim değişikliği ve diğer beklenmedik veya sürekli aksaklıklara karşı dayanıklı olmasını sağlayarak çevresel zorlukları öngörme ve uyum sağlama kapasitesine vurgu yapılır (Jabareen, 2013). Dolayısıyla, sürdürülebilir ve dirençli kentsel ulaşım sistemlerine odaklanan şehirler, sadece çevresel etkileri azaltmakla kalmayıp, iklim değişikliği, artan trafik sıkışıklığı ve altyapı yetersizlikleri gibi yakın gelecekteki potansiyel zorluklara karşı da hazırlıklı olmalıdır.

Trafik, şehir yaşamının vazgeçilmez bir parçası olmasının yanı sıra, gürültü ve hava kirliliği gibi çevresel etkileriyle ciddi bir sorun haline gelmiştir. Özellikle trafik yönlendirmesi (detour) durumunda geçici güzergahların çevresel etkilerinin dikkatle değerlendirilmesi büyük önem taşır. Yönlendirme güzergahlarında artan trafik yoğunluğu, hava kalitesinde belirgin bir düşüşe ve partikül madde emisyonlarının ($PM_{2.5}$ ve PM_{10}) artmasına yol açabilir (Bigazzi ve Rouleau, 2017; Lee ve Ngo, 2011). Bu durum, uzun süreli maruz kalma halinde halk sağlığını tehdit ederken, trafik gürültüsü çevresel stresi artırabilir ve yaşam kalitesini olumsuz yönde etkileyebilir (Yang ve ark., 2022). Bu etkiler, yönlendirme güzergahlarının sürdürülebilirlik ve dirençlilik açısından nasıl yönetilmesi gerektiği konusunda önemli politika kararları gerektirir.

Trafik gürültüsü, motor, egzoz ve süspansiyon kaynaklı seslerle birlikte yol özellikleri, araç tipi ve trafik yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Bu gürültü, özellikle yaşam alanlarına yakın bölgelerde hem çevresel kaliteyi düşürmekte hem de insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, motorlu taşıtların egzoz gazlarından yayılan azot oksitler (NOx), karbonmonoksit (CO), partiküler maddeler

($PM_{2.5}$ ve PM_{10}) gibi zararlı bileşenler hava kirliliğine yol açarak ciddi sağlık riskleri oluşturmaktadır (Dülgeroğlu, 2002).

Trafik gürültüsü, özellikle yoğun kentsel alanlarda önemli bir sorun haline gelmiştir. Sürekli artan trafik hacmi, şehirlerin işitsel manzarasını bozarken, gürültüye uzun süreli maruz kalmak kalp-damar hastalıkları, bilişsel bozukluklar ve ruh sağlığı problemleri gibi sağlık sorunlarına neden olabilir (Nieuwenhuijsen, 2016; Roswall ve ark., 2015; Singh ve ark., 2018). Kentsel yerleşim alanlarında ortaya çıkan ses enerjisinin yaklaşık %80'inin trafik kaynaklı olduğu değerlendirilmektedir (Aktürk ve ark., 2003). Kişisel ve toplumsal değişiklikler görülmekte birlikte eşdeğer gürültü seviyesi 55 dB'i geçtiğinde insanlarda rahatsız olduğu, 65 dB ve üzerindeyken, uykunun önemli bir şekilde bölündüğü ve insanların çoğunun gürültüden rahatsız olduğu kabul edilmektedir (Ilgar, 2012). Araştırmalar, bu tür gürültünün, kalp damar hastalıkları, bilişsel işlev bozuklukları, ruh sağlığı sorunları ve psikolojik rahatsızlıklar gibi çeşitli sağlık problemleriyle bağlantılı olduğunu göstermektedir (Gadanya ve Buhari, 2021; Herrera ve Cabrera-Barona, 2022; Ma ve ark., 2018; Maschke ve ark., 2000). Benzer şekilde gürültünün, stres, anksiyete, uyku bozuklukları ve yaşam kalitesindeki düşüş gibi bölge sakinlerinin genel refahı üzerindeki olumsuz etkilerini vurgulamıştır (Atmaca ve Peker, 1999; Baloye. ve Palamuleni, 2015).

Öte yandan, gürültü sadece sağlık üzerinde değil, çevresel stres faktörü olarak da kentsel alanlarda önemli bir yere sahiptir. Wicki (2022) ve Tainio'nun (2015) araştırmalarında gürültü artışı; kentsel nüfusun hızlı büyümesi, artan inşaat faaliyetleri ve araç talebi gibi faktörlerle ilişkilendirilmektedir. Dzhambov ve Dimitrova'nın (2014) yılında gerçekleştirdiği sistematik inceleme, kentsel yeşil alanların, bu çevresel tehditleri hafifletme konusunda psikolojik bir tampon görevi görebileceğini ve bu alanların, gürültünün sağlık üzerindeki etkilerini azaltmada önemli bir rol oynayabileceğini öne sürmüştür.

Gürültü seviyesinin belirlenmesi ve kontrolünde ulusal ve uluslararası standartlar bulunmaktadır. Ülkemizde de Avrupa Birliği sürecinde uygulanacak kriterler uyarınca Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından "Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği (ÇGDYY)" 07.03.2008 tarih ve 26809 sayı ile Resmî Gazetede yürürlüğe koyulmuştur. Yönetmelikte bulunan kara yolu çevresel gürültü sınır değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Yönetmelikte, dB terimi "Birbirinden mertebe farklılıkları gösteren, nicelikleri anlamlı olarak ifade etmede kullanılan logaritmik bir ölçeği" olarak ifade edilir. dBA terimi ise "İnsan işitme sisteminin düşük şiddetteki seslere karşı en çok hassas olduğu orta ve yüksek frekanslara daha fazla ağırlık veren, A ağırlıklı ses seviyesi olarak tabir edilen ve gürültünün etkilenim değerlendirilmesi ve kontrolünde yaygın olarak kullanılan bir ses seviyesi ölçütü" olarak ifade edilmektedir (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2010).

Tablo 1. Karayolu Çevresel Gürültü Sınır Değerleri.

Alanlar	Planlanan/Yenilenmiş/Onarılmış yollar			Mevcut yollar		
	$L_{gündüz}$ (dBA)	$L_{akşam}$ (dBA)	L_{gece} (dBA)	$L_{gündüz}$ (dBA)	$L_{akşam}$ (dBA)	L_{gece} (dBA)
Gürültüye hassas kullanımlardan eğitim, kültür ve sağlık alanları ile yazlık ve kamp yerlerinin ağırlıklı olduğu alanlar	60	55	50	65	60	55
Ticari yapılar ile gürültüye hassas kullanımların birlikte bulunduğu alanlardan konutların yoğun olarak bulunduğu alanlar	63	58	53	68	63	58
Ticari yapılar ile gürültüye hassas kullanımların birlikte bulunduğu alanlardan işyerlerinin yoğun olarak bulunduğu alanlar	65	60	55	70	65	60
Endüstriyel alanlar	67	62	57	72	67	62

Gürültünün yüksek olması ve buna çok fazla maruz kalınması insan sağlığı açısından olumsuz etkiler yaratabilir. İnsan sağlığı için 30 dB-65 dB arası ses düzeyi normal kabul edilebilir. 65 dB-90 dB arasındaki sesler ise gürültü olarak isimlendirilir ve devamlı bu seviyede sese maruz kalmak zararlı etkiler doğurabilir. 85 dB' den daha yüksek şiddetteki gürültüye 8 saat boyunca devamlı maruz kalmak insan sağlığı açısından zararlı bir durumdur (YİSGUM, 2018).

Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının (ilgili dönemdeki ismi Çevre ve Orman Bakanlığı) 2011 yılında yayınladığı Çevresel Gürültü Ölçüm ve Değerlendirme Kılavuzu'nda belirtilen gürültü etki sınıflandırması ve bazı gürültü türlerinin dB dereceleri Tablo 2'de gösterilmiştir (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2011).

Ulaşımın çevresel etkilerinden biri olan partikül madde emisyonları, hava kalitesini olumsuz etkilemektedir. Araştırmalar, özellikle Avrupa kentleri ve OECD ülkelerinde dizel trafiğinin, partikül madde emisyonlarının %30 ila %50'sinden sorumlu olduğunu ortaya koymaktadır (WHO, 2005). Bu emisyonlar, hava kirliliği seviyelerine %12 ila %70 arasında katkı sağlamakta olup, düşük ve orta gelirli ülkelerde eski ve verimsiz taşıtların kullanımı bu durumu daha da kötüleştirmektedir (Mutlu, 2019). Avrupa Çevre Ajansı'nın 2015 raporuna göre, Avrupa Birliği'nde hava kirliliği, 430.000'den fazla erken doğum vakasına ve 10.000'den fazla prematüre bebek ölümüne neden olan en önemli faktörlerden biridir (European Environment Agency, 2015). Ayrıca, Avrupa'daki yol kenarı hava kalitesi izleme istasyonlarının %44'ünde NO_2 seviyeleri %33'ünde partikül madde ($PM_{2.5}$, PM_{10}) düzeyleri yasal sınırları aşmıştır (European Environment Agency, 2012).

Tablo 2. Gürültünün etki sınıflandırması.

Derecesi	Etkisi	Örnek Ses Düzeyi
I. Derece Gürültü Sınırları (30 dB – 65 dB)	Konforsuzluk Rahatsızlık Sıkılma duygusu Kızgınlık Konstrasyon Uyku Bozukluğu	Jet motoruna yakın (140 dB) Kuvvetli rock müzik (105 dB) 3 m uzaklıkta otomobil klakson sesi (100 dB) Şehir cadde gürültüsü (90 dB) Fabrika gürültüsü (82 dB) Akustik yalıtım yapılmamış kantin (80 dB) Açık trafikli yol (62 dB) Büro gürültüsü (50 dB) Konutta düşük düzeyde çalınan müzik (40 dB) Fısıltı (20 dB) İnsanın nefes alış-verişi (8 dB) İşitmenin başlangıcı (0 dB)
II. Derece Gürültü Sınırları (65 dB – 90 dB)	Fizyolojik gürültü Kalp atışının değişimi Solunum hızlanması Beyindeki basıncın azalması	
III. Derece Gürültü Sınırları (90 dB– 120 dB)	Fizyolojik gürültü Baş ağrısı	
IV. Derece Gürültü Sınırları (120 dB– 140 dB)	İç kulakta bozukluk	
V. Derece Gürültü (>140 dB)	Kulak zarının patlaması	

Partikül madde kirliliği, özellikle $PM_{2.5}$ ve PM_{10} gibi mikroskobik partiküller, solunum ve kardiyovasküler hastalıklar gibi ciddi sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmektedir (Askariyeh ve ark., 2020; Mannucci, 2017; Nieuwenhuijsen, 2016). Bu nedenle, ulaşım kaynaklı partikül madde kirliliğinin etkilerinin anlaşılması, sürdürülebilir kentsel gelişim ve halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu durum, ana yollar veya otoyollara yakın mesafede (100m-500m) yaşamakta olan bireyler için sağlık risklerini önemli ölçüde artırmaktadır (HEI, 2010).

Bu bağlamda, motorlu taşıtların çevreye olan etkilerini azaltma çabaları, özellikle Euro normlarının getirilmesi ve araçların emisyon standartlarının sıkılaştırılmasıyla ön plana çıkmıştır. Türkiye'de 1992'den itibaren bu normlara uyum sağlanmış, 2005 yılında ise egzoz gazı emisyonlarının kontrolü için yönetmelikler yürürlüğe girmiştir (Doğan, 2008). Ancak bu düzenlemelere rağmen, bazı ülkelerde $PM_{2.5}$ seviyelerinde önemli bir iyileşme görülmemiştir (TRAP, 2020). 2021 yılında T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan Hava Kalitesi Bülteni'nde ülkemizdeki, AB üye ülkelerindeki değerler ile Dünya Sağlık Örgütünün (DSÖ) belirlediği sınır değerler Tablo 3'te gösterilmiştir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2021).

Tablo 3. Hava kalitesi sınır değerleri.

Kirletici Parametreler	Ölçüm Periyodu	Sınır Değerler		
		Ülkemizde Uygulanan (2018)	AB Üye Ülkelerde Uygulanan	Dünya Sağlık Örgütü (2021)
Partikül Madde PM_{10} ($\mu g/m^3$)	Günlük	50	50	50
	Yıllık	40	40	20
	Günlük Aşım Sayısı	35	35	-
Partikül Madde $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Günlük	-	-	25
	Yıllık	-	25	10
	Günlük Aşım Sayısı	-	-	-

Partikül kirliliği üzerine yapılan araştırmalar, Pekin'de $PM_{2.5}$ emisyonlarının yaklaşık %33'ünün motorlu taşıtlardan kaynaklandığını göstermektedir (Pan ve ark., 2016). Benzer şekilde, Gaziantep'te yapılan bir çalışmada trafik kaynaklı hava kirliliği emisyonları, aktivite verileri ve emisyon faktörleri kullanılarak hesaplanmış ve özellikle şehir merkezi ile Organize Sanayi Bölgelerinde (OSB) yüksek seviyelerde kirlilik tespit edilmiştir (Cuci ve Polat, 2015). Gürültü üzerine yapılan çalışmalarda ise Giresun il merkezinde trafik kaynaklı gürültü seviyeleri, sabah, öğle ve akşam saatlerinde ortalama 60,66 dB, 64,65 dB ve 60,71 dB olarak ölçülmüştür (Kalıpçı, 2007). Bartın'da gerçekleştirilen bir çalışmada, gün içinde ortalama 65,9 dB gürültü seviyesi kaydedilmiştir (Delikanlı ve ark., 2014). Sarayönü ilçe merkezinde yapılan başka bir araştırmada ise 44 farklı ölçüm noktasında sabah 45 dB - 103 dB, öğle 44 dB - 90 dB ve akşam 39 dB - 82 dB arasında değişen trafik gürültüsü seviyeleri tespit edilmiş, ortalama gürültü seviyesi 50 dB - 70 dB arasında belirlenmiştir (Öden ve Bilgin, 2019). Bu çalışmalarda tespit edilen değerlerin büyük kısmının ülkemiz, AB ülkeleri ve DSÖ sınır değerlerinin üzerinde olduğu dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada Sakarya'yı Eskişehir ve Antalya'ya bağlayan D650 karayolu Alifuatpaşa bölgesinde kısmen endüstriyel üretim alanlarına taşıma yapan ağır vasıtaların da kullandığı güzergâh ve yerleşim alanlarından geçen trafiğin etkisi araştırılmaktadır. Yüksek Hızlı Tren (YHT) altyapı çalışmaları nedeniyle Geyve girişinde kapatılan hemzemin geçidin, Geyve ve bölgedeki endüstriyel üretim alanlarına erişimi Alifuatpaşa Mahallesi üzerinden yönlendirmesi ile bölgedeki trafik hacmi ve kompozisyonunda önemli değişiklikler olmuştur. Yönlendirilmiş trafik etkisi ile bölgede yaşayan vatandaşların gürültü ve partikül kirliliği üzerine şikayetleri artmış, özellikle ağır taşıtların geçişleri sırasında deprem hissi oluşturan sarsılmaların rahatsızlık verdiği dile getirilmiştir. Bu şikayetler bölgede sakinleri tarafından belediye ve kaymakamlığa iletilmiş olsa da yol yapım çalışmalarının geçici olması beklentisi ile vatandaşlar tarafından kabullenilmiştir. Yol çalışmaları öncesinde bölgede herhangi bir gürültü ve partikül ölçümü olmaması sebebi ile bu çalışmada artan trafik hacmi sebebi ile oluşan kirlilik seviyelerinin mevzuat değerleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu kirlilik artışının

çevresel etkilerinin irdelenmesi adına Alifuatpaşa Mahallesi'nin girişinden Mekşe Çayına kadar uzanan 1410 metrelik bir koridor boyunca sekiz noktada gürültü ve partikül ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamlı araştırma, ulaşım kaynaklı gürültü ve partikül kirliliğinin karmaşık dinamiklerini, önemli bir inşaat sürecinden geçen küçük bir ilçe bağlamında incelemeyi ve değişen trafik düzenlerinin anlık ve uzun vadeli etkilerini araştırmayı amaçlamaktadır. Çalışma ayrıca, bu tür aksaklıklar karşısında etkilenen halk ve bölge için sübvansiyon seçeneklerine ilişkin politika kararlarını da irdeleyerek, sürdürülebilirlik ve dayanıklılık kavramlarına ilişkin değerlendirmelere katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

2. Materyal ve Metot

Çalışma alanı olarak seçilen Sakarya ili Geyve ilçesi Alifuatpaşa Mahallesi, İstanbul ve Marmara Bölgesi ile batı Anadolu ve Akdeniz Bölgesini bağlayan yol üzerinde bulunmaktadır. Bölge, Sakarya Nehri, D-650 Karayolu (İstanbul-Antalya güzergahı), Yüksek Hızlı Tren Hattı ve Elektrikli Konvansiyonel Çift hat demiryolunun geçtiği bir noktadır. 2014 yılında yapımı tamamlanan İstanbul-Ankara YHT hattı güzergâhında bulunan Alifuatpaşa Mahallesinde yüksek hızlı trenlerin İstanbul-Ankara Elektrikli Konvansiyonel Çift Hat Demiryolunu kullanması kararlaştırılmıştır. Bu nedenle mevcut hat için kullanılan hemzemin geçidin kapatılması kararlaştırılmış, araç trafiği için de hemzemin geçidin 600 m güneyine yeni bir köprü inşa edilmiştir. Hemzemin geçit kapatılmadan önce araçlar mahalle içerindeki çarşı bölgesine girmeden tarihi köprüyü kullanarak Geyve şehir merkezine veya fabrikalar bölgesi olan mahallenin kuzey bölgesine rahatlıkla gidebilmekteyken, hemzemin geçidi kapatılması ile D-650 Karayolu'ndan Geyve şehir merkezine veya fabrikalar bölgesine geçiş yapmak isteyen araçlar çarşı içerisinden geçmek durumunda kalmışlardır. Bu nedenle de mahallede trafik yoğunluğu ve ağır taşıt oranı önemli oranda artmıştır. Kirlilik düzeylerini belirlemek için Alifuatpaşa Mahallesi girişi ile fabrikalar bölgesine giden yoldaki Mekşe çayına kadar toplam uzunluğu 1410 m olan güzergahta 8 ölçüm noktası belirlenmiştir. Bu noktalar, yönlendirilmiş trafiğin yoğunlaştığı ve mevcut hareketlilik ile kesişen stratejik yerlerden seçilmiş olup, her bir ölçüm noktası için GPS koordinatları belirlenmiştir (Tablo 4).

Şekil 1. D-650 Karayolu girişi ve Fabrikalar Bölgesi'ne geçiş güzergâhı (sol), güzergâh üzerindeki ölçüm noktaları (sağ).

Tablo 4. Ölçüm yapılan bölgelerin lokasyon bilgileri.

ÖLÇÜM YAPILAN BÖLGELER	ÖLÇÜM YAPILAN BÖLGELERİN KOORDİNAT NOKTALARI	BÖLGELERE KARŞILIK GELEN HARFLER
D-650 Karayolu Giriş Bölgesi	40°32'15.8"N 30°17'37.5"E	A
Parla Camii Bölgesi	40°32'09.5"N 30°17'35.6"E	B
İstasyon Bölgesi	40°32'04.1"N 30°17'34.3"E	C
Geçici Olarak Yapılan Araç Üst Geçit Bölgesi	40°31'57.4"N 30°17'33.1"E	D
Meslek Yüksek Okulu Bölgesi	40°32'04.3"N 30°17'41.1"E	E
Alifuatpaşa Mahallesi Meydan Bölgesi	40°32'07.6"N 30°17'43.2"E	F
Adapazarı Cad.- Geçit Sokak Kavşağı Bölgesi	40°32'12.7"N 30°17'44.6"E	G
Mekşe Çayı Köprüsü Bölgesi	40°32'17.7"N 30°17'47.8"E	H

Trafikten kaynaklanan hava kirliliği ve gürültüyü ölçümlemek için ölçüm cihazları ile hafta içi ve hafta sonu ikişer gün olarak ölçümler yapılmıştır. Ölçümler belirlenen 8 noktada toplam 56 ayrı zamanda ve her bir ölçümde en az 3 tekrar alınarak toplamda 192 ölçüm gerçekleştirilmiş olup sağlıklı verilerin ortalamaları kullanılarak veri analizi yapılmıştır.

Gürültü seviyesini ölçmek için desibel ölçüm ve kaydı yapan PCE-322A cihazı (Şekil 2-a) ile hızlı mod kullanılarak ölçümler elde edilmiştir. Hızlı mod 7,5 salisede ortalama gürültü düzeyini hassas bir biçimde ölçülmesini sağlamaktadır. Cihazın ölçebildiği en yüksek ses düzeyi 130 desibel (dB) olduğu ve 30 dB-130 dB arasındaki ses seviyelerini ölçebildiği bilinmektedir. Bu cihazla ±1,4 dB hassasiyet payı ile çok yakın ölçümler elde edilmiştir. Ölçüm yapılırken Çevresel Gürültü Ölçüm

ve Değerlendirme Kılavuzu'nda belirtilen dış mekân ölçüm standartlar dikkate alınarak cihaz yol seviyesinden 3-3,5 m açığa ve 1,5 m yükseğe konumlandırılarak ölçümler yapılmıştır (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2011).

Havadaki taşınabilir parçacıkların değerini ve sıcaklık ve bağıl nem seviyesi ölçümlerini yapan PCE-RCM 10 cihazı (Şekil 2-b) yardımıyla 2,5 µm ve 10 µm boyutundaki parçacık ölçümleri yapılmıştır. Cihaz sıcaklık ölçümlerinde -20°C ve +70°C arasındaki sıcaklık değerlerini ±1°C hassasiyet payı ile bağıl nem ölçümlerinde de %0 ve %100 arasındaki değerleri ±3,5 hassasiyet payı ile ölçüp en yakın sonuçları vermektedir.

(a) (b)

Şekil 2. Ölçüm yapılırken kullanılan cihazlar.

3. Bulgular ve Tartışma

Ölçümler sonucunda havada asılı kalan son derece küçük katı partiküller ve sıvı damlacıkları olarak tanımlanan PM_{10} ve $PM_{2.5}$ olarak da bilinen partikül maddeler, desibel, nem ve sıcaklık seviye değerleri elde edilmiş ve Tablo 5'de sunulmuştur. Tüm ölçümler 3'er tekrar üzerinden yapılmış olup tablolarda 3 ölçümün ortalama değerleri kullanılmıştır.

Tablo 5. Saha Ölçüm Verileri.

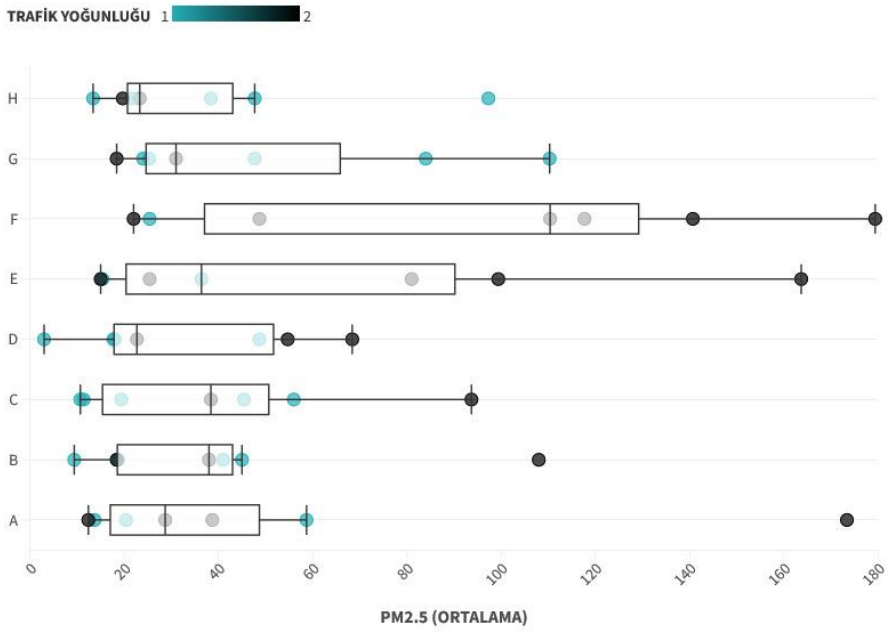
ÖLÇÜM YAPILAN NOKTA	TARİH	SAAT	HAVA DURUMU	TRAFİK YOĞUNLUĞU	PM2.5 (ORTALAMA)	PM10 (ORTALAMA)	BAĞIL NEM (ORTALAMA)	SICAKLIK (ORTALAMA)	DESİBEL (ORTALAMA)
A	1.04.2022	10:40	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Az Yoğun	58,7	79,7	51,3	17,6	70,2
B	1.04.2022	10:48	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Az Yoğun	45,0	64,0	48,2	19,2	59
C	1.04.2022	10:53	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Az Yoğun	56,0	79,0	49,4	18,9	58,7
D	1.04.2022	11:00	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Yoğun	54,7	76,0	52,3	18,5	65,5
E	1.04.2022	11:07	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Yoğun	81,0	120,7	50,7	18,8	63
F	1.04.2022	11:15	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Yoğun	140,7	198,0	53,4	18,4	70,9
G	1.04.2022	11:20	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Az Yoğun	110,3	160,3	54,2	18,4	59,1
H	1.04.2022	11:24	Parçalı Bulutlu Rüzgarlı	Az Yoğun	97,3	146,3	52,2	18,4	55,7
F	1.04.2022	13:45	Güneşli	Yoğun	117,7	170,7	30,5	24,1	77,1
H	1.04.2022	14:03	Güneşli	Yoğun	23,3	33,7	28,2	24,4	50,6
G	1.04.2022	14:08	Güneşli	Az Yoğun	25,3	35,3	27,2	26,6	52,7
E	1.04.2022	14:14	Güneşli	Yoğun	25,4	35,7	34,2	24,8	63,7
D	1.04.2022	14:21	Güneşli	Yoğun	22,7	31,4	27,3	29,5	64,5
C	1.04.2022	14:27	Güneşli	Yoğun	38,4	54,4	27,2	28	61,5
B	1.04.2022	14:37	Güneşli	Yoğun	38,0	50,4	24,9	29	63,6
A	1.04.2022	14:40	Güneşli	Yoğun	28,7	41,0	23,4	29,2	67,3
A	1.04.2022	19:10	Parçalı Bulutlu	Yoğun	173,4	250,7	41,5	20,5	72,8
B	1.04.2022	19:15	Parçalı Bulutlu	Yoğun	108,0	152,0	39,3	21,6	64,7
C	1.04.2022	19:20	Parçalı Bulutlu	Yoğun	93,7	129,0	38,6	22,2	63
D	1.04.2022	19:27	Parçalı Bulutlu	Yoğun	68,4	97,0	35,8	22,7	62
E	1.04.2022	19:30	Parçalı Bulutlu	Yoğun	163,7	233,7	40,9	21,2	66,2
F	1.04.2022	19:34	Parçalı Bulutlu	Yoğun	179,4	262,0	44,2	20,9	67,9
G	1.04.2022	19:40	Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	84,0	123,7	40,1	20,8	48,5
H	1.04.2022	19:43	Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	38,4	55,0	40,2	20,9	57

Tablo 5. Saha Ölçüm Verileri (devamı).

ÖLÇÜM YAPILAN NOKTA	TARİH	SAAT	HAVA DURUMU	TRAFİK YOĞUNLUĞU	PM2.5 (ORTALAMA)	PM10 (ORTALAMA)	BAĞIL NEM (ORTALAMA)	SICAKLIK (ORTALAMA)	DESİBEL (ORTALAMA)
A	2.04.2022	11:41	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	20,4	29,4	33,6	21,4	62
B	2.04.2022	11:46	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	18,7	26,4	26,0	27,4	62,6
C	2.04.2022	11:48	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	19,4	27,0	27,9	27,3	65,8
D	2.04.2022	11:59	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	18,0	25,7	25,7	26,7	65,2
E	2.04.2022	12:07	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	36,4	50,4	28,2	25	62,9
F	2.04.2022	12:15	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	25,4	35,4	29,4	25,4	60
G	2.04.2022	12:20	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	24,0	32,7	28,4	25,3	64,5
H	2.04.2022	12:25	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	21,7	30,7	27,7	24,8	52
H	3.04.2022	13:07	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	19,7	27,4	53,4	18,1	60,6
G	3.04.2022	13:11	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	18,4	24,7	51,4	18,8	59,2
F	3.04.2022	13:18	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	110,4	153,7	48,9	19,1	60,8
E	3.04.2022	13:23	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	15,4	21,7	49,0	18,6	52,9
D	3.04.2022	13:27	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	17,7	25,0	48,3	20,3	52,4
C	3.04.2022	13:32	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	11,4	15,0	46,9	20,8	54,4
B	3.04.2022	13:35	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	9,4	13,7	42,4	21,7	49,3
A	3.04.2022	13:38	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	13,7	20,0	45,0	20,6	51,5
A	3.04.2022	17:35	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	12,4	17,4	37,5	18,9	65,2
B	3.04.2022	17:41	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	18,4	24,7	36,5	19,6	67
C	3.04.2022	17:44	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	10,7	15,0	34,2	20	57,9
D	3.04.2022	17:49	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	3,0	3,7	33,0	19,8	57,4
E	3.04.2022	17:54	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	15,0	20,0	32,8	19,8	70
F	3.04.2022	17:58	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	22,0	31,0	33,1	20,3	71,5
G	3.04.2022	18:01	Güneşli Parçalı Bulutlu	Yoğun	31,0	43,4	33,2	20	62,7
H	3.04.2022	18:04	Güneşli Parçalı Bulutlu	Az Yoğun	13,4	19,7	32,2	20	52,9
A	4.04.2022	13:05	Güneşli Rüzgarlı	Yoğun	38,7	55,0	57,1	13,9	70,7
B	4.04.2022	13:10	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	41,0	58,4	56,3	14,6	58,1
C	4.04.2022	13:13	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	45,4	66,0	54,3	14,9	56,4
D	4.04.2022	13:17	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	48,7	69,0	53,8	15,1	60,7
E	4.04.2022	13:25	Güneşli Rüzgarlı	Yoğun	99,4	145,7	54,3	15,3	64,7
F	4.04.2022	13:28	Güneşli Rüzgarlı	Yoğun	48,7	69,0	54,1	15	63,1
G	4.04.2022	13:31	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	47,7	69,0	53,2	15,1	54,9
H	4.04.2022	13:35	Güneşli Rüzgarlı	Az Yoğun	47,7	66,0	54,3	15,1	57,2

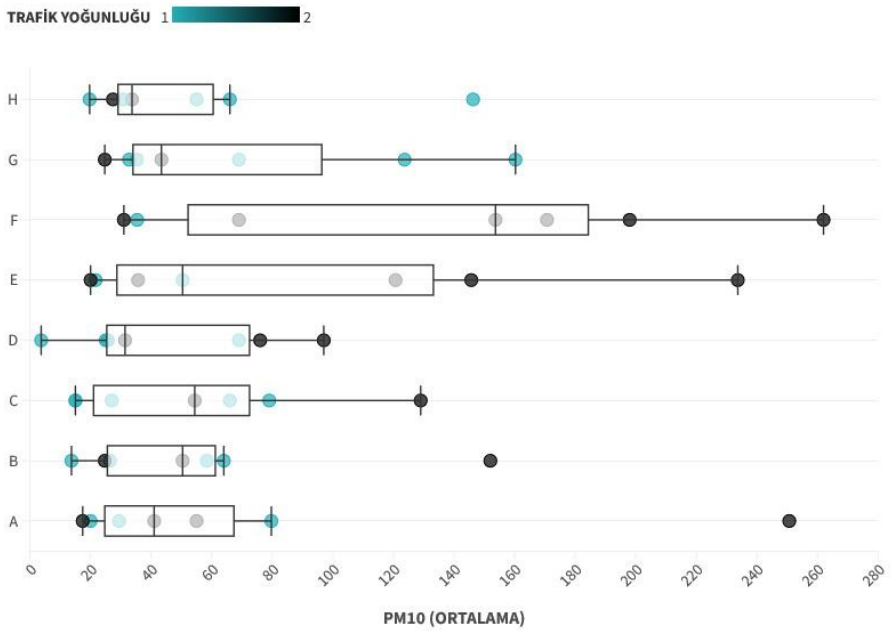
Veri alım noktalarına göre $PM_{2.5}$ ve PM_{10} partiküllerinin trafik yoğunluklarına göre değişimini veren grafikler Şekil 3 ve Şekil 4'te sunulmuştur. Alifuatpaşa Mahallesi Meydanı (F noktası) genel

olarak sınır değeri üzerinde seyretmekte olup alınan ölçümler içerisinde en yüksek $PM_{2.5}$ kirlilik değeri ise 179,4 olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde Meslek Yüksek Okulu (E) lokasyonunda yapılan ölçümlerin de oldukça yüksek $PM_{2.5}$ değerleri verdiği görülmüştür. Parla Camii bölgesi (B) ve Mekşe Çayı bölgesi (H) diğer ölçüm noktalarına kıyasla sınır değerleri içinde $PM_{2.5}$ değerleri vermiştir.



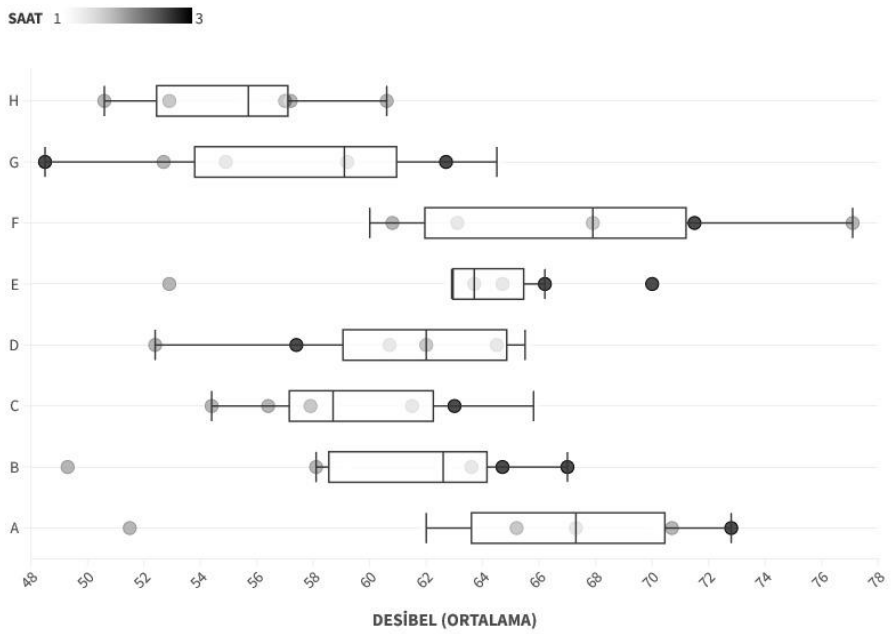
Şekil 3. Veri noktalarına göre $PM_{2.5}$ değerleri.

Yapılan ölçümlerde elde edilen PM_{10} değerleri incelendiğinde, değerlerin $PM_{2.5}$ sonuçları ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. PM_{10} verileri de Alifuatpaşa Mahallesi Meydanı (F) ve Meslek Yüksek Okulu (E) noktalarındaki kirlilik değerlerinin sınırlar üzerinde ortalamalara sahip olduğu değerlendirilmiştir.



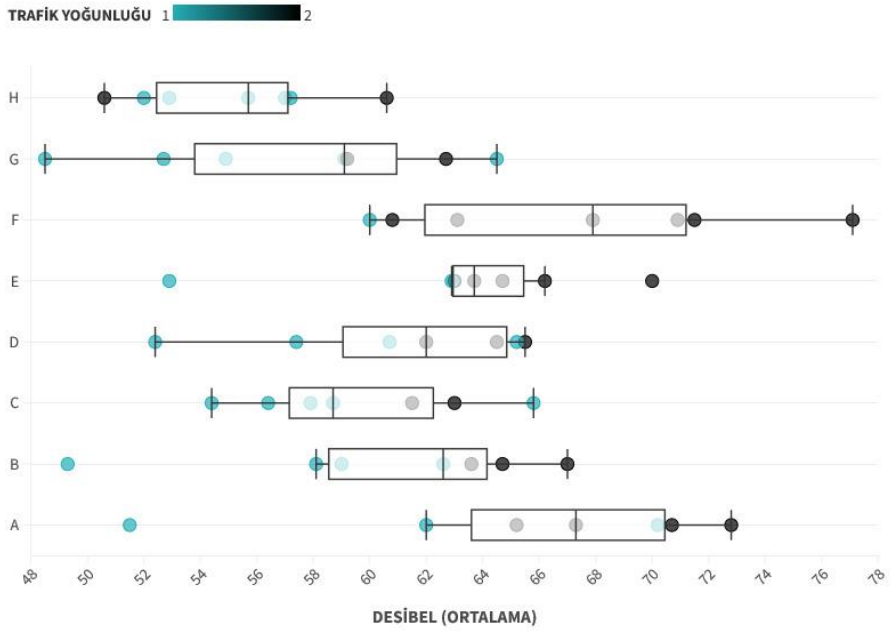
Şekil 4. Veri noktalarına göre PM_{10} değerleri.

Gürültü seviyesinin tespiti için alınan desibel değerleri ile zaman aralıklarının bağıntısını gösteren grafik Şekil 5'te ve trafik yoğunluklarına göre desibel değişimini veren grafik Şekil 6'da gösterilmiştir. PM_{10} ölçümleri sınır değere göre %50-%50 değişim göstermektedir. $PM_{2.5}$ değerinde olduğu gibi Alifuatpaşa Mahallesi Meydanı (F) alınan ölçümler içerisinde en yüksek (262) değeri göstermektedir. 1 Nisan Cuma günü alınan akşam saatindeki ölçümler genel görünüm olarak tüm ölçüm gruplarına göre yüksekte seyretmektedir.



Şekil 5. Veri noktalarında zaman aralıklarına göre desibel değişim değerleri (1:Sabah, 2:Öğle, 3:Akşam saatleri).

Desibel ölçüm değerleri gürültü etki sınıflandırma normal değer üst sınırı olarak kabul ettiği 65 dB' in genel olarak altında seyretmektedir. Yaklaşık %23' lük bir kısmı 65 dB'in üstündedir. Ölçülen en yüksek değer olan 77,1 dB sürekli maruz kalındığından insan sağlığı açısından zararlı etkiler doğurabilecek 85 dB' in altında bir değerdir.



Şekil 6. Veri noktalarına göre trafik yoğunluğu desibel değişim değerleri (1:Az yoğun, 2:Yoğun).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, Sakarya İli, Geyve İlçesi, Alifuatpaşa Mahallesi'nde trafik kaynaklı gürültü ve hava kirliliği detaylı bir şekilde incelenmiştir. Mahalle merkezi ve çevresinde, özellikle insanların yoğun olduğu alanlarda, farklı iş kolları ve sosyal aktivitelerin yoğunlaştığı bölgelerde 8 farklı noktada ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nisan 2022'de farklı gün ve günün farklı zamanlarında ve trafik yoğunluğunun değişken olduğu anlarda yapılan ölçümler sonucunda, gündüz saatlerinde 49,3 dB'den 77,1 dB'ye kadar değişen gürültü seviyeleri tespit edilmiştir. Akşam ölçümlerinde ise gürültü seviyeleri 48,5 dB ile 71,5 dB arasında değişmiş, bu değerlerin genel olarak sürekli maruz kalınmadığı takdirde normal kabul edilen seviyeler olduğu saptanmıştır. Karayolu Çevresel Gürültü Sınır Değerlerine göre gündüz ölçümlerinde ortalama ses seviyelerini her istasyonda sağlamıştır. Akşam ölçümlerinde ise Parla Cami önü ortalama 65,85 dB, MYO önü 68,1 dB, Meydan 69,7 dB ile sınır değerlerini aştığı sonucuna varılmıştır. Trafik yoğunluğunun, özellikle akşam saatlerinde, gürültü seviyeleri üzerinde etkisi olduğu değerlendirilmiştir. Gürültü seviyesi bazı alanlarda sınır

değerlerini aşması şehir yaşam kalitesini olumsuz yönde etkileyen önemli bir çevresel stres faktörü olup, uzun vadede halk sağlığı üzerinde ciddi etkiler yaratabilmektedir (Roswall ve ark., 2015; Singh ve ark., 2018).

Araştırmanın ikinci veri setinde ise bölgedeki partikül kirliliği incelenmiştir. Hava kirliliği açısından ise, Alifuatpaşa Mahallesi meydanında yapılan ölçümlerde akşam trafik yoğunluğunun olduğu saat diliminde $PM_{2.5}$ değerinin 179,4, PM_{10} değerinin 262 ile en yüksek seviyede olduğunu ortaya koymuştur. Ölçüm yapılan istasyon noktalarında hava kirliliğine göre ortalama $PM_{2.5}$ değerinin 92,1, ortalama PM_{10} değerinin 131,4 olduğu tespit edilmiştir. Bu ölçümler, Alifuatpaşa Mahallesi'nin çeşitli noktalarında, günün ve trafik durumunun farklı zamanlarında ciddi değişiklikler gösteren gürültü ve hava kirliliği seviyelerini detaylı bir şekilde gözler önüne sermiştir. 8 ölçüm noktasında yapılan toplamda 192 ölçüm ortalamalarının Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği 24 saatlik ortalama $PM_{2.5}$ sınır değeri olan 25 $\mu g/m^3$ ve PM_{10} sınır değeri 50 $\mu g/m^3$ sınırlarını oldukça yüksek oranlarla aştığı görülmüştür. Yol çalışmalarının iki yıl gibi bir süre devam etmesi planlandığı dikkate alındığında bu durumun gerek bölgedeki sürdürülebilir çevre hedefleri bakımında gerekse solunum yolu hastalıkları çerçevesinde (Nieuwenhuijsen, 2016) dikkate alınması gerekmektedir.

Alifuatpaşa Mahallesinde yapılan çalışma sonucunda çeşitli öneriler geliştirilmiştir. İlgili mahalle başta olmak üzere kentsel yeşil alanların artırılmasının partikül kirliliğini ve gürültüyü azaltacağı değerlendirilmektedir. İlçe merkezinde ve genel çerçeveden değerlendirildiğinde kentsel cazibe merkezlerinde araç park alanlarının kısıtlı olması, araçların park yeri bulmak için ilave yolculuk yapmalarına, dolayısı ile emisyon ve gürültüye sebep olmaktadır. Kentsel alanlarda park yerlerinin sağlanması veya verimli kullanılmasının da bu alanlardaki partikül kirliliği ve gürültüyü azaltmada katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Alifuatpaşa Mahallesinde yapılan değerlendirmede olduğu gibi, özellikle yol yapımı ve inşaat çalışmaları gibi geçici olarak araç yoğunluğu ve kompozisyonunun değiştiği durumlarda nemlendirme (buhar püskürtme), sulama, trafik yönlendirme gibi önlemler ile yönlendirme güzergahındaki çevresel etkilerin azaltılması sağlanabilir. Ayrıca, bu gibi geçici durumlarda bölgede yaşayanların farklı sübvansiyonlar (vergi indirimleri, sağlık taramaları, astım gibi belirli sağlık tedavilerinde destek, vb.) ile desteklenmesi de bölgede yaşayanların olumsuz etkilere karşı dirençliliğini artıracak bir katkı sağlayabilir.

Bölgedeki altyapı çalışmaları öncesinde herhangi bir kirlilik ölçümü yapılmamış olması, mevcut ölçümlerin ilçenin olağan trafiği etkisi ile oluşan kirlilik ile karşılaştırılmasına imkân vermemektedir. Bu durum çalışmanın bir eksikliği gibi görülse de altyapı çalışmalarının tamamlanması sonrasında yapılacak ölçümlerde yönlendirilmiş trafik etkisindeki güzergâhta oluşan kirlilik artışlarının oranı değerlendirilebilir. Bunun yanında, elde edilen ölçümlerin kısa süreli olması

bölgedeki hava kalitesinin genel durumu adına yeterli bir bilgi vermezken sadece trafiğin yoğun olduğu saatlerdeki etkiyi temsil etmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Aktürk, N., Akdemir, O., & Üzkurt, İ. (2003). Trafik Işık Sürelerinin Neden Olduğu Çevresel Taşıt Gürültüsü. *Fak. Der. J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ. Cilt*, *18*(1), 71–87.

Askariyeh, M. H., Venugopal, M., Khreis, H., Birt, A., & Zietsman, J. (2020). Near-Road Traffic-Related Air Pollution: Resuspended PM2.5 from Highways and Arterials. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(8), 2851. https://doi.org/10.3390/ijerph17082851

Atmaca, E., & Peker, İ. (1999). Sivas' ta trafik gürültüsü. *Ekoloji Çevre Dergisi*, *8*(30), Article 30.

Baloye., D., & Palamuleni, L. (2015). A Comparative Land Use-Based Analysis of Noise Pollution Levels in Selected Urban Centers of Nigeria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *12*(10), 12225–12246. https://doi.org/10.3390/ijerph121012225

Bigazzi, A. Y., & Rouleau, M. (2017). Can traffic management strategies improve urban air quality? A review of the evidence. *Journal of Transport & Health*, *7*, 111–124. https://doi.org/10.1016/j.jth.2017.08.001

Cuci, Y., & Polat, E. E. (2015). Gaziantep ' in Trafik Kaynaklı Hava Kirliliğinin Belirlenmesi. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *18*(2), 11.

Delikanlı, N. E., Yücedağ, C., & Kapdı, A. (2014). Bartın Kentinde Araç Trafiğinden Kaynaklı Gürültü Kirliliği Üzerine Bir Ön Çalışma. *Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi*, *2*(2), 21–40.

Doğan, C. (2008). *Bir Odanın Doğal Havalandırılmasının Sayısal Analizi*. Gazi Üniversitesi.

Dülgeroğlu, A. (2002). Trafik ve Çevre Etkisi. *Uluslararası Trafik ve Yol Güvenliği Kongresi*. https://www.trafik.gov.tr/kurumlar/trafik.gov.tr/Arsiv/SiteAssets/Yayinlar/Bildiriler/pdf/A1-80.pdf

Dzhambov, A., & Dimitrova, D. (2014). Urban green spaces′ effectiveness as a psychological buffer for the negative health impact of noise pollution: A systematic review. *Noise and Health*, *16*(70), 157. https://doi.org/10.4103/1463-1741.134916

European Environment Agency. (2012). *Traffic pollution still harmful to health in many parts of Europe*.

European Environment Agency. (2015). Air quality in Europe—2015 report. In *Publications Office of the European Union* (Issue 5).

Gadanya, M. A., & Buhari, I. A. (2021). EXPOSURE AND CONSEQUENCES OF NOISE POLLUTION AMONG RESIDENTS OF BICHI TOWN, KANO STATE, NIGERIA. *FUDMA JOURNAL OF SCIENCES*, *5*(2), 52–58. https://doi.org/10.33003/fjs-2021-0502-521

HEI. (2010). Traffic-Related Air Pollution: A Critical Review of the Literature on Emissions, Exposure, and Health Effects. In *HEI Panel on the Health Effects of Traffic-Related Air Pollution* (Issue January).

Herrera, C., & Cabrera-Barona, P. (2022). Impact of Perceptions of Air Pollution and Noise on Subjective Well-Being and Health. *Earth*, *3*(3), 825–838. https://doi.org/10.3390/earth3030047

Ilgar, R. (2012). Çanakkale Şehir İçi Trafiğindeki Araç Kaynaklı Gürültü Kirliliğine Yönelik Ön Çalışma. *ZfWT Zeitschrift Für Die Welt Der Türken*, *4*(1), 253–267.

Jabareen, Y. (2013). Planning the resilient city: Concepts and strategies for coping with climate change and environmental risk. *Cities*, *31*, 220–229. https://doi.org/10.1016/j.cities.2012.05.004

Jeon, C. M., Amekudzi, A. A., & Guensler, R. L. (2013). Sustainability assessment at the transportation planning level: Performance measures and indexes. *Transport Policy*, *25*, 10–21. https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2012.10.004

Kalıpçı, E. (2007). *Giresun İl Merkezinde Gürültü Kirliliği Ölçümü ve Haritasının Hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Lee, E., & Ngo, D. (2011). *The Impact of Disruptions along the I-95 Corridor on Congestion and Air Quality* (p. 60) [University Research Center Report]. https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=e9c23257922f7c7ef89cfc64e2293c167d906c7d

Ma, J., Li, C., Kwan, M.-P., & Chai, Y. (2018). A Multilevel Analysis of Perceived Noise Pollution, Geographic Contexts and Mental Health in Beijing. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *15*(7), 1479. https://doi.org/10.3390/ijerph15071479

Mannucci, P. M. (2017). Air pollution levels and cardiovascular health: Low is not enough. *European Journal of Preventive Cardiology*, *24*(17), 1851–1853. https://doi.org/10.1177/2047487317719356

Maschke, C., Rupp, T., & Hecht, K. (2000). The influence of stressors on biochemical reactions—A review of present scientific findings with noise. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *203*(1), 45–53. https://doi.org/10.1078/S1438-4639(04)70007-3

Mutlu, A. (2019). Balıkesir şehir merkezinde trafik kaynaklı hava kirliliği seviyelerinin analizi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *21*(1), 152–168. https://doi.org/10.25092/baunfbed.532605

Nieuwenhuijsen, M. J. (2016). Urban and transport planning, environmental exposures and health-new concepts, methods and tools to improve health in cities. *Environmental Health*, *15*(S1), S38. https://doi.org/10.1186/s12940-016-0108-1

Öden, M. K., & Bilgin, İ. (2019). Sarayönü İlçe Merkezinde Trafik Kaynaklı Gürültü Kirliliğinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *34*(1), 103–114. https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.601324

Pan, L., Yao, E., & Yang, Y. (2016). Impact analysis of traffic-related air pollution based on real-time traffic and basic meteorological information. *Journal of Environmental Management*, *183*, 510–520. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.010

Peirce, J. J., Weiner, R. F., & Vesilind, P. A. (1998). *Environmental pollution and control* (4th ed.). Butterworth-Heinemann.

Roswall, N., Høgh, V., Envold-Bidstrup, P., Raaschou-Nielsen, O., Ketzel, M., Overvad, K., Olsen, A., & Sørensen, M. (2015). Residential Exposure to Traffic Noise and Health-Related Quality of Life—A Population-Based Study. *PLOS ONE*, *10*(3), e0120199. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0120199

Singh, D., Kumari, N., & Sharma, P. (2018). A Review of Adverse Effects of Road Traffic Noise on Human Health. *Fluctuation and Noise Letters*, *17*(01), 1830001. https://doi.org/10.1142/S021947751830001X

Tainio, M. (2015). Burden of disease caused by local transport in Warsaw, Poland. *Journal of Transport & Health*, *2*(3), 423–433. https://doi.org/10.1016/j.jth.2015.06.005

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. (2010). *Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği*.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. (2011). *Çevresel Gürültü Ölçüm ve Değerlendirme Kılavuzu*.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2021). Hava Kalitesi Bülteni. *Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü*.

TRAP. (2020). *Traffic-Related Air Pollution* (H. Khreis, M. Nieuwenhuijsen, J. Zietsman, & T. Ramani, Eds.). https://doi.org/10.1016/C2018-0-02716-4

WHO. (2005). *Health effects of transport-related air pollution* (M. Krzyzanowski, B. Kuna-Dibbert, & J. Schneider, Eds.). World Health Organization Regional Office for Europe.

Wicki, B. (2022). The Main Task of Urban Public Health: Narrowing the Health Gap Between the Poor and the Rich. *International Journal of Public Health*, *67*, 1605084. https://doi.org/10.3389/ijph.2022.1605084

Yang, Z., Li, J., Qi, S., Zhang, X., Xie, Z., & Wang, J. (2022). Research on the influence of truck restrictions on air quality around the arterial road. In X. Ye, F. Falcone, & H. Cui (Eds.), *2nd International Conference on Internet of Things and Smart City (IoTSC 2022）* (p. 8). SPIE. https://doi.org/10.1117/12.2636477

YİSGUM. (2018). *Gürültülü Ortamda Çalışmanın Tehlikeleri*. http://www.yisgum.com/blog/gurultulu-ortamda-calismanin-tehlikeleri

Aydemir, T., Şahin, M. (2024). Kurtosis Rejection-Based Person Identification from Photoplethysmography Signals Recorded During a Step Exercise. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1825-1835.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1825-1835, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1492325

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Kurtosis Rejection-Based Person Identification from Photoplethysmography Signals Recorded During a Step Exercise

Tuğba AYDEMİR[1*], Mehmet ŞAHİN[2]

Abstract

In addition to computer vision-based methods, physiological signal-based person identification (PI) applications have attracted great attention in recent years with various kinds of advantages. Because physical activities can significantly contaminate physiological signals, most of the PI models were proposed to acquire the considered signal during the resting state. In this study, we proposed a kurtosis rejection-based PI from photoplethysmography (PPG) signals recorded during a step exercise. In the preprocessing stage, we rejected the PPG trials, which have a kurtosis value greater than five and are labeled as non-PPG, from the classification process. Afterward, the features were extracted by the sequential forward mother wavelet selection method and classified using the *k*-nearest neighbor algorithm. We achieved the highest classification accuracy rate of 88.64% PI performance. The obtained results proved that the kurtosis rejection-based PPG signals recorded during the step exercise can be reliably used for PI.

Keywords: Person identification, Kurtosis, Photoplethysmography, Wavelet selection, Sequential forward, Feature extraction, Classification.

Adım Egzersizi Sırasında Kaydedilen Fotopletismografi Sinyallerinden Basıklık Reddine Dayalı Kişi Tanımlaması

Öz

Bilgisayarlı görü tabanlı yöntemlerin yanı sıra, fizyolojik sinyal tabanlı kişi tanımlama (KT) uygulamaları da çeşitli avantajlarıyla son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Fiziksel aktiviteler fizyolojik sinyalleri önemli ölçüde kirletebildiğinden, KT modellerinin çoğu, dikkate alınan sinyali dinlenme durumu sırasında elde etmek için önerilmiştir. Bu çalışmada, bir adım egzersizi sırasında kaydedilen fotopletismografi (PPG) sinyallerinden basıklık reddine dayalı bir KT önerilmiştir. Ön işleme aşamasında basıklık değeri beşten büyük olan ve PPG olmayan olarak etiketlenen PPG denemelerini sınıflandırma sürecinden çıkarılmıştır. Daha sonra sıralı ileri ana dalgacık seçim yöntemiyle öznitelikler çıkarılmış ve k-en yakın komşu algoritması kullanılarak sınıflandırılmıştır. %88.64 KT performansıyla en yüksek sınıflandırma doğruluğu oranına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, adım egzersizi sırasında kaydedilen basıklık reddine dayalı PPG sinyallerinin KT için güvenilir bir şekilde kullanılabileceğini doğrulamıştır.

Anahtar Kelimeler: Kişi tanımlama, Basıklık, Fotopletismografi, Dalgacık seçimi, Sıralı ileri, Özellik çıkarımı, Sınıflandırma.

[1]Recep Tayyip Erdogan University, Department of Physics, Rize, Türkiye, tugba_aydemir17@erdogan.edu.tr mehmet.sahin@erdogan.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 30.05.2024 **Kabul/Accepted:** 30.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Person identification (PI) is the process of recognizing a person from a group by comparing newly extracted features to their corresponding baseline values, extracted from signals recorded earlier. Computer vision-based PI studies have mostly been reported (Bedagkar-Gala and Shah, 2014; Chao et al., 2020; Kim et al., 2021) because as public security and safety demands increase every day, biometric PI-based studies have attracted significant interest in recent years (Jijomon and Vinod, 2021; Mazaira-Fernandez et al., 2015; Aydemir, 2020). The biometric PI uses physiological and/or behavioral characteristics of a person, such as voice, fingerprint, signature, retina, iris, electroencephalography, and near-infrared spectroscopy. Each technique has a proper and limited application field and its pros and cons. For example, fingerprints might be dirty, cut, or tear and can be reproduced using a latex or gummy finger, face identification can be fraudulent by a photo, a person might be wearing glasses or eye lenses for iris identification, and voice can be synthesized or pre-recorded. Therefore, newly developed biometric PI-based methods have been yet proposed.

Developments in biosensor technology help realize new or high-performance applications including monitoring individual health metrics, allowing usage of wireless brain-computer interfaces, and admitting alternative biometric PI systems. It can be said that these advances offer to establish robust and accurate human identification systems, which are difficult to be stolen or hacked, and proof of liveness since they only exist if the person is alive. Physiological signals like electroencephalography (Rodrigues et al., 2016; Alyasseri et al., 2020; Wilaiprasitporn et al., 2019), electromyography (Li et al., 2020a; Lu et al., 2020; He and Jiang, 2020), and electrocardiography (Pinto et al., 2017; Li et al., 2020b; Wu et al., 2018) have also been used for PI approaches. Due to such kinds of systems requiring many electrodes attached to different parts of the body to acquire signals, they might not be practical for real-life biometric applications (Siam et al., 2021). Compared with other physiological signals, photoplethysmography (PPG) has received considerable attention for PI approaches in the last few years since it is a non-invasive, easily acquired, portable, and low-cost technique that takes measures from the skin surface.

In a PPG-based human identification study, Siam et al. used a dataset of PPG signals recorded from 35 healthy persons (50 to 60 6-seconds-PPG trials for each one). The features were extracted by the Mel frequency cepstral coefficients, which fed into an artificial neural network classifier. Although they achieved 100% classification accuracy (CA) rate using the holdout cross-validation method, an unseen test set CA rate was not reported (Siam et al., 2021). In another study, Kavsaoglu et al. proposed a feature ranking algorithm for biometric recognition with PPG signals, where each trial included 15 periods

(Kavsaoğlu et al., 2014). They obtained the dataset from 30 subjects, who were seated in a calm position. They reached a maximum CA rate of 94.44% by using time-domain features of the first and second derivatives of the PPG signals. In another PPG-based biometric study, Xiao et al. achieved a CA rate of 91.31% by using wavelet transform features (Xiao et al., 2019). They recorded the dataset from 23 subjects who were in a relaxed position. To the best of our knowledge, instead of the signals recorded in the relaxed position of the subjects in the literature, this study was the first work attempting to identify a person from PPG signals during recorded stepper activity. In this way, it has been shown that PPG signals can be used in person recognition not only in a relaxed state but also when people are recorded while they are moving. Because the stepper exercise might contaminate the PPG signals at an unanalyzable level, we proposed a kurtosis rejection-based person identification method to increase the CA performance. It is also worth mentioning that we tested 3-s, 4-s, 5-s, 6-s, and 7-s length PPG trials with thirteen wavelets. The proposed method was successfully applied to the same dataset and achieved a CA rate of 88.64%.

After the introduction section, the rest of the paper is organized as follows. In section 2, first, the dataset and preprocessing description are given. Afterward, the feature extraction techniques and sequential forward mother wavelet selection (SFMWS) method are introduced in detail. In section 3, the results are given in tables. Finally, we concluded the results in the last section and discussed the findings.

2. Material and Methods

In the following subsections, first, the dataset used is described. Afterward, the parts of the proposed method are introduced in detail.

2.1. Data Set and Preprocessing Description

In this study, the PPG signals were recorded from three males and four females aged between 20 and 52 years during a voluntary step exercise (Aydemir et al., 2020; Biagetti et al., 2020). The signals were acquired with a sampling frequency of 400 Hz using the wrist using the wireless Maxim Integrated MAXREFDES100 equipment. A specific and elastic weightlifting cuff has been used to have better signal quality and ensure a tight junction between the skin surface and the PPG sensor. It had an adjustable property by a tear-off closure. After all participants gave informed written consent, they performed five acquisition sessions. Table 1 shows the total acquisition time for each subject (S1, S2,…, S7). The proposed kurtosis rejection-based method was applied by splitting the PPG signals into the 3 s,

4 s, 5 s, 6 s, and 7 s segments (trials). It is worthwhile to mention that because the data splitting process was done session by session, the total number of trials might not be equal to the total acquisition time.

Table 1. Total recording time and number of trials

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Whole dataset	Total time (second)	443.0	397.6	271.0	269.7	242.0	325.9	254.9
Number of trials for 3 s	Before elimination	146	130	88	87	78	107	83
	After elimination	115	99	71	66	63	93	65
Number of trials for 4 s	Before elimination	110	111	111	111	57	79	61
	After elimination	85	86	92	86	48	67	45
Number of trials for 5 s	Before elimination	86	76	52	51	47	63	49
	After elimination	78	63	50	45	43	61	43
Number of trials for 6 s	Before elimination	72	73	43	43	37	53	41
	After elimination	63	57	35	36	28	46	30
Number of trials for 7 s	Before elimination	61	54	36	36	32	44	34
	After elimination	57	49	35	32	27	44	30

After close observation of the signals, we realized that some segments were substantially contaminated by physical activity noise and did not show the properties of a PPG signal. For this reason, we utilized a kurtosis-based threshold level to omit such kinds of trials (non-PPG trials) from the classification dataset. The kurtosis value was calculated as follows

$$Kurtosis = \frac{\frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L}(x_i - \bar{x})}{\left(\frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L}(x_{i-}\bar{x})^2\right)^2} \quad (1)$$

where x_i is the i^{th} sample of a trial x, $\bar{x}$ is the mean value of x, and L is the length of a trial. Some examples of such 3-s trials are shown in Figure 1. We empirically decided the kurtosis threshold level as five, where any PPG trial has a kurtosis value bigger than five, we rejected this trial from feature extraction and classification procedures. This value was found empirically. While the first line of this figure shows 3-s length PPG trials, which have a kurtosis value smaller than five, the second line illustrates PPG trials, with a kurtosis value bigger than five. In order to decide on the non-PPG trial, we used kurtosis because it was a measure of the combined size of two tails. Additionally, it is often used as a quantitative measure of the non-Gaussianity of a random signal. Therefore, it can be used as a simple

measure of PPG and non-PPG (Choi and Lee, 2021; Zhang and Ding, 2016). After that process, the number of considered trials is also given in Table 1. The main purpose is to classify the trials in the test set as S1, S2,…, S7. Note that we randomly selected half of the trials as the training set and the rest of them as the test set.

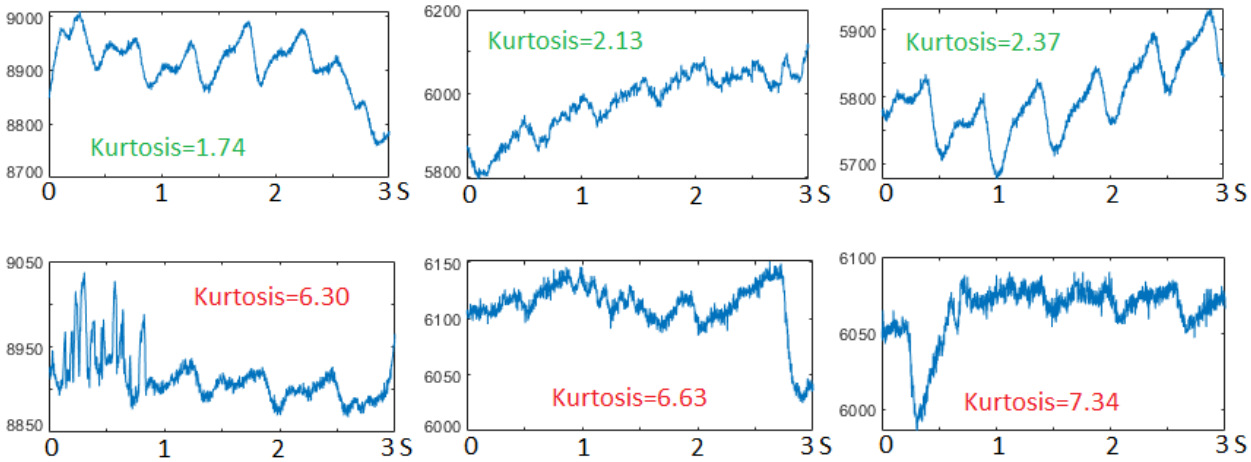


Figure 1. Example of 3-s length PPG trials

2.2. Feature Extraction

Recently, wavelet transform has been widely applied for extracting discriminative features from physiological signals by means of its wavelet type, translation, and scaling parameters (Prasad et al., 2021; Krishnan and Athavale, 2018). The wavelet transform is a convolution between the mother wavelet function $\psi_{m,n}(t)$ and the analyzed signal $f(t)$ in the time domain. It can be defined as follows

$$WTC\ (m,n) = n^{-1/2} \int f(t)\psi^{*}(\frac{t-m}{n})dt \qquad (2)$$

where *WTC* indicates the wavelet transform coefficients. Moreover, ψ*, *m* and *n* represent complex conjugate, translation, and scaling parameters, respectively. The multiplier factor of $n^{-1/2}$ normalizes the energy. Hence, it is taken into account as the same level for different values of *m* and *n*. The wavelet basis functions localize in time by *m* and capture the spatial frequency content by *n*, which provides the mother wavelet wider or narrower. In addition to the impact of scaling and translation parameters, the type of mother wavelet is a vital issue for the feature extraction phase. However, there is not a specified procedure for selecting the most suitable mother wavelet. Nevertheless, the previous applications or cross-validation

process can help to determine the useful mother wavelet (Aydemir, 2017). In this paper, we used the standard deviation and the average of *WTC*s as a feature, which was respectively calculated as follows:

$$S_{WTC} = \sqrt{\frac{1}{L-1}\sum (WTC - A_{WTC})^2} \tag{3}$$

$$A_{WTC} = \frac{1}{L}\sum WTC \tag{4}$$

where *L* represents the length of the *WTC*s.

2.3. Sequential Forward Mother Wavelet Selection Method

In this study, we used the SFMWS method (Aydemir et al., 2021), which selects a sufficient mother wavelet type combination on the training dataset. A general flowchart of the proposed method is given in Figure 2. In the training section, first, we independently extracted the features from the training dataset for each mother wavelet. Then, CAs were individually obtained for each mother wavelet and determined the most suitable single-use wavelet that achieved the highest leave-one-out cross-validation accuracy (LOOCVA). Afterward, the remaining mother wavelet's features were randomly added and re-evaluated to improve the previously obtained LOOCVA. This process was utilized until all considered mother wavelet combinations were assessed. It is worthwhile to mention that in every step for evaluating specific wavelet because the frequency band of the respiration is 0.04-1.6 Hz and the frequency band of the PPG signal pulse is in the range of 0.5-4 Hz. We searched for the best scale parameter of wavelet between 1.6 Hz and 4 Hz to avoid respiration artifact (Lee et al., 2007). After determining the most suitable mother wavelet(s) with their parameters, we applied the testing phase, which is illustrated with the green blocks in Figure 2. In this section, we predicted test trial labels and calculated the CA performance of the test set. The CA was calculated in terms of percentage as follows:

$$CA = \frac{NCPT}{TNT} x100 \tag{5}$$

where *NCPT* and *TNT* represent the number of correctly predicted trials and the total number of trials, respectively. We evaluated 13 different mother wavelets, including Symlet 2 (sym2), Symlet 3 (sym3),

Symlet 4 (sym4), Haar, Morlet (morl), Meyer (meyr), Mexican hat (mexh,) Coiflet 1 (coif1), Coiflet 2 (coif2), Coiflet 3 (coif3), Daubechies 1 (db1), Daubechies 2 (db2), and Daubechies 3 (db3). Since the wavelet transform was a time-consuming process, we proposed to use the *k*-NN classifier, which is a simple and fast algorithm (Timus and Bolat, 2017). The Euclidean distance metric was used to determine the most suitable *k* parameter of the classifier. It was searched between 1 and 15 with step size 1 in the training stage.

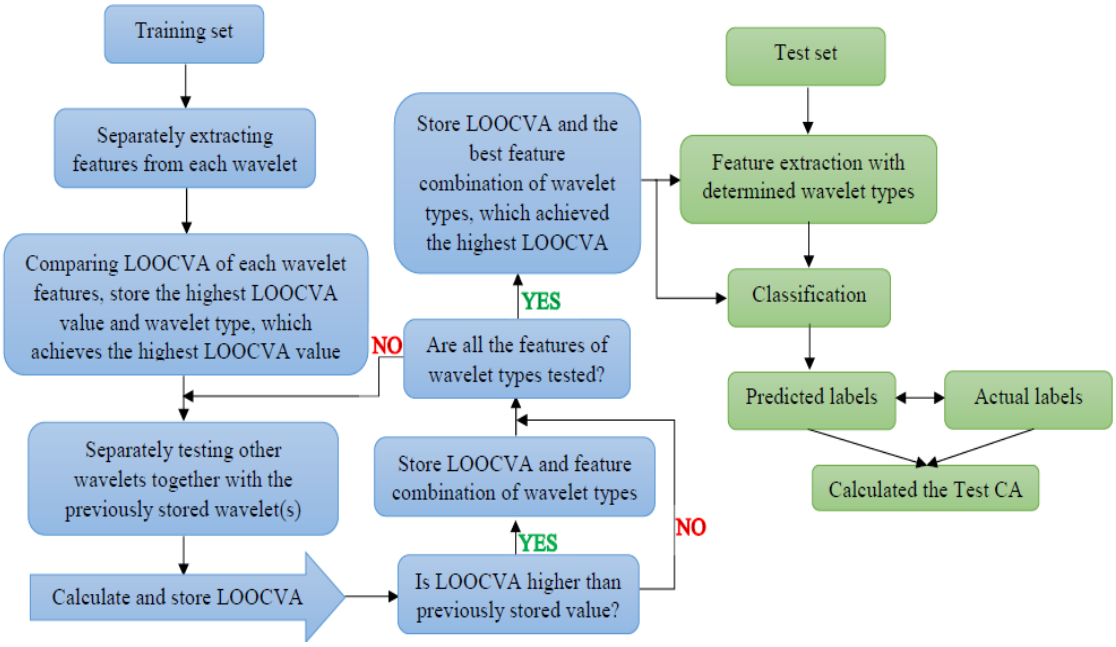


Figure 2. The flowchart of the SFMWS method

3. Results

In order to show the most suitable PPG length for PI, we tested the proposed method with different lengths of PPG trials, including 3 s, 4 s, 5 s, 6 s, and 7 s lengths. Moreover, the performance of the features, which were A_{WTC} and S_{WTC}, were individually calculated. The results are given in Table 2. In this table, the obtained mother wavelet combination and their intervals were given in parenthesis. As seen from the results, the highest performance was achieved as 88.64% with 7 s PPG lengths by sym4 mother wavelet. Contrary to this, the lowest CA was calculated by the combination of db2 and meyr as 63.27% with 4 s length trials. It should also be noted that morl and sym4 were the most frequently used mother wavelets, which were selected 6 and 5 times, respectively.

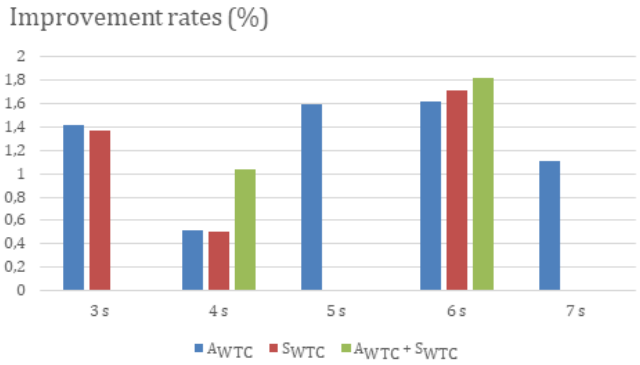


Figure 3. Improvement rates of the SFMWS method

Moreover, we calculated the CA improvement rates, which are given in Figure 2, by subtracting the CA of the first iteration from the last achieved CA performance. While the biggest improvement was provided for 6 s length trials with A_{WTC} + S_{WTC} features as 1.82%, there were no performance improvements for six different situations, where most of them were for A_{WTC} +S_{WTC} features. Figure 3 shows the improvement rates of SFMWS method. It should be noted that A_{WTC} provided improvements for 3s, 4s, 5s, 6s and 7s signals. However, S_{WTC} provided improvements only for the 3s, 4s and 6s signals. Moreover, their hybrid usage as A_{WTC} and S_{WTC} improved the CA rates only for 4s and 6s signals.

Table 2. The obtained results

Trial Length		**A_{WTC}**	**S_{WTC}**	**A_{WTC} + S_{WTC}**
3 s	Wavelet (scale)	morl (197-201) + haar (75-167) + meyr (87-171)	sym4 (143-171) + coif1 (71-95)	sym4 (71-79)
	CA	81.13	80.37	78.80
4 s	Wavelet (scale)	db2 (67-75) + meyr (71-119)	db2 (67-103) + sym4 (155-171)	morl (85-89) + db3 (71-95) + coif2 (71-75)
	CA	63.27	65.66	66.84
5 s	Wavelet (scale)	morl (81-105) + db2 (71-111)	morl (89-177)	Coif1 (85-97)
	CA	84.92	80.15	84.38
6 s	Wavelet (scale)	sym4 (115-179) + meyr (107-175)	meyr (153-157) + haar (79-175)	haar (168-248) +mexh (143-171)
	CA	78.86	76.92	83.64
7 s	Wavelet (scale)	morl (125-137) + mexh (71-75)	sym4 (159-175)	morl (93-101)
	CA	76.67	88.64	83.70

4. Conclusion

Parallel to the technological developments, the usage areas of biometric systems are getting more attention. Because of its properties like being safe and practically applicable, PPG-based biometry applications have attracted attention in recent years. In this paper, we proposed a kurtosis rejection-based PI method using PPG signals, which were recorded during a step exercise. Although the PPG signal-based PI studies were almost recorded during the resting state, we showed that PPG can be used for PI even it acquired during a step exercise. The highest CA was achieved with 7 s PPG segments as 88.64% by the *k*-NN classifier.

It is well-known that physical activities can significantly contaminate physiological signals. These undesired sources directly affect the performance of the machine learning applications. While the contamination level might be eliminated in some cases, the noise amplitude might be much higher than the physiological signals such that the trials could not be correctly classified. In this study, if the PPG trial has a kurtosis value greater than 5, we called it non-PPG and rejected it for classification. The results showed that the kurtosis rejection-based PI method increased the CA performance by 6.08% compared with the non-rejection process. Consequently, we believe that the proposed method can successfully identify subjects during a step exercise from their PPG signals.

Acknowledgment

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

Alyasseri, Z. A. A., Khader, A. T., Al-Betar, M. A., & Alomari, O. A. (2020). Person identification using EEG channel selection with hybrid flower pollination algorithm. *Pattern Recognition*, 105, 107393.

Aydemir, O. (2020). Odor and Subject Identification Using Electroencephalography Reaction to Olfactory. *Traitement du Signal*, 37(5), 799-805.

Aydemir, O. (2017). Olfactory recognition based on EEG gamma-band activity. *Neural computation*, 29(6), 1667-1680.

Aydemir, T., Şahin, M., & Aydemir, O. (2021). Sequential Forward Mother Wavelet Selection Method for Mental Workload Assessment on N-back Task Using Photoplethysmography Signals. *Infrared Physics & Technology*, 103966.

Aydemir, T., Şahin, M., & Aydemir, O. (2020). A New Method for Activity Monitoring Using Photoplethysmography Signals Recorded by Wireless Sensor. *Journal of Medical and Biological Engineering*, 40(6), 934-942.

Bedagkar-Gala, A., & Shah, S. K. (2014). A survey of approaches and trends in person re-identification. *Image and vision computing*, 32(4), 270-286.

Biagetti, G., Crippa, P., Falaschetti, L., Saraceni, L., Tiranti, A., & Turchetti, C. (2020). Dataset from PPG wireless sensor for activity monitoring. *Data in brief*, 29, 105044.

Chao, X. U., Xiang, S. U. N., Ziliang, C. H. E. N., & Shoubiao, T. A. N. (2020). Exhaustive hard triplet mining loss for Person Re-Identification. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 28(5).

Choi, H. J., & Lee, J. Y. (2021). Comparative Study between Healthy Young and Elderly Subjects: Higher-Order Statistical Parameters as Indices of Vocal Aging and Sex. *Applied Sciences*, 11(15), 6966.

He, J., & Jiang, N. (2020). Biometric from surface electromyogram (sEMG): Feasibility of user verification and identification based on gesture recognition. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 8, 58.

Jijomon, C. M., & Vinod, A. P. (2021). Person-identification using familiar-name auditory evoked potentials from frontal EEG electrodes. *Biomedical Signal Processing and Control*, 68, 102739.

Kavsaoğlu, A. R., Polat, K., & Bozkurt, M. R. (2014). A novel feature ranking algorithm for biometric recognition with PPG signals. *Computers in biology and medicine*, 49, 1-14.

Kim, G., Shu, D. W., & Kwon, J. (2021). Robust person re-identification via graph convolution networks. *Multimedia Tools and Applications*, 1-10.

Krishnan, S., & Athavale, Y. (2018). Trends in biomedical signal feature extraction. *Biomedical Signal Processing and Control*, 43, 41-63.

Lee, H. W., Lee, J. W., Jung, W. G., & Lee, G. K. (2007). The periodic moving average filter for removing motion artifacts from PPG signals. *International Journal of Control, Automation, and Systems*, 5(6), 701-706.

Li, Q., Dong, P., & Zheng, J. (2020a). Enhancing the security of pattern unlock with surface EMG-based biometrics. *Applied Sciences*, 10(2), 541.

Li, Y., Pang, Y., Wang, K., & Li, X. (2020b). Toward improving ECG biometric identification using cascaded convolutional neural networks. *Neurocomputing*, 391, 83-95.

Lu, L., Mao, J., Wang, W., Ding, G., & Zhang, Z. (2020). A study of personal recognition method based on EMG signal. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 14(4), 681-691.

Mazaira-Fernandez, L. M., Álvarez-Marquina, A., & Gómez-Vilda, P. (2015). Improving speaker recognition by biometric voice deconstruction. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 3, 126.

Pinto, J. R., Cardoso, J. S., Lourenço, A., & Carreiras, C. (2017). Towards a continuous biometric system based on ECG signals acquired on the steering wheel. *Sensors*, 17(10), 2228.

Prasad, D. S., Chanamallu, S. R., & Prasad, K. S. (2021). Mitigation of ocular artifacts for EEG signal using improved earth worm optimization-based neural network and lifting wavelet transform. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, 24(5), 551-578.

Rodrigues, D., Silva, G. F., Papa, J. P., Marana, A. N., & Yang, X. S. (2016). EEG-based person identification through binary flower pollination algorithm. *Expert Systems with Applications*, 62, 81-90.

Siam, A. I., Abou Elazm, A., El-Bahnasawy, N. A., El Banby, G. M., & Abd El-Samie, F. E. (2021). PPG-based human identification using Mel-frequency cepstral coefficients and neural networks. *Multimedia Tools and Applications*, 1-19.

Timus, O. H., & Bolat, E. D. (2017). k-NN-based classification of sleep apnea types using ECG. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 25(4), 3008-3023.

Xiao, J., Hu, F., Shao, Q., & Li, S. (2019). A low-complexity compressed sensing reconstruction method for heart signal biometric recognition. *Sensors*, 19(23), 5330.

Wilaiprasitporn, T., Ditthapron, A., Matchaparn, K., Tongbuasirilai, T., et.al., (2019). Affective EEG-

based person identification using the deep learning approach. *IEEE Transactions on Cognitive and Developmental Systems*, 12(3), 486-496.

Wu, S. C., Chen, P. T., Swindlehurst, A. L., & Hung, P. L. (2018). Cancelable biometric recognition with ECGs: subspace-based approaches. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 14(5), 1323-1336.

Zhang, X., & Ding, Q. (2016). Respiratory rate monitoring from the photoplethysmogram via sparse signal reconstruction. *Physiological measurement*, 37(7), 1105.

İnce, M., Karakaş, A., Coruk, Ö., Yüksel, O. (2024). Kocaeli Yarımca RO-RO Limanı'ndaki Çakma Kazıkların Zamanla Taşıma Kapasitesi Artışlarının İncelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1836-1857.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1836-1857, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1449832

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Kocaeli Yarımca RO-RO Limanı'ndaki Çakma Kazıkların Zamanla Taşıma Kapasitesi Artışlarının İncelenmesi

Mehmet İNCE[1*], Ahmet KARAKAŞ[2], Özkan CORUK[3], Ozan YÜKSEL[4]

Öz

Çakma kazıkların yük taşıma kapasitesi zamanla değişir ve bu değişim, 'direnç artışı' ve 'direnç azalışı' olarak incelenir. Bu olgular genellikle aşırı boşluk suyu basıncının dağılmasıyla ilişkilidir. Kazık/zemin direnç artışı, kazık derinlik-çap oranı, geçen zaman ve zemin türü gibi faktörlere bağlıdır. Maksimum kapasite artışını değerlendirmek için ilk kapasite ölçümü çakma işleminden hemen sonra, ikinci ölçüm ise mümkün olduğunca ileri bir zamanda yapılır. Yarımca Ro-Ro Limanı inşaatında, proje teknik şartnamelerine ve ilgili standartlara uygun olarak 436 kazık çakılmış ve %100 dinamik test ile taşıma kapasiteleri belirlenmiştir. 24 kazıkta tekrar çakım yapılarak kapasite artışı gözlemlenmiştir. İlk ve tekrar çakım sonuçları, geçen zaman ve zemin koşullarının etkileri analiz edilmiştir. Kazık kapasite artış oranları 1.46 ile 3.41 arasında değişim göstermektedir. Toplam taşıma kapasitesi artışında, çevre sürtünme direncinin uç direncinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kapasite artışları ile tekrar çakım zaman aralığı arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Kazıklarda zamanla kapasite değişimi, farklı araştırmacılar tarafından özellikle direnç artışı üzerine yoğun çalışmalarla incelenmekte ve kapasite artış faktörlerinin denetlediği bağıntılar geliştirmeye çalışılmaktadır. Ancak, henüz ortak görüş birliğiyle oluşturulmuş ve standardize edilmiş bir bağıntıya ulaşılamamıştır. Tekrar çakım ile kazık kapasitesindeki artışın projeye dahil edilmesi, kazık uzunlukları ve çakma ekipman kapasitesinin azaltılması gibi proje maliyetlerinin düşürülmesine katkı sağlayabilir. Vaka analizi ve veri paylaşımı ile bu alanda yapılmakta olan çalışmalara katkı sağlayacağı kaçınılmazdır.

Anahtar Kelimeler: Çakma Kazık, Kazık Kapasite Artışı, Kazık Taşıma Kapasitesi, Pile Dinamik Test.

Investigation of the Time-Dependent Increase in Bearing Capacity of Driven Piles at Kocaeli Yarımca RO-RO Port

Abstract

The load-bearing capacity of driven piles changes over time, and this change is investigated as 'set-up' (resistance increase) and 'relaxation' (resistance decrease). These phenomena are generally associated with the dissipation of excess porewater pressure. Pile/soil resistance increase depends on factors such as pile depth-to-diameter ratio, elapsed time, and soil type. To assess the maximum capacity increase, the first capacity measurement is conducted immediately after pile driving, while the second measurement is taken as late as possible. During the construction of the Yarımca Ro-Ro Port, 436 piles were driven in accordance with the project's technical specifications and relevant standards, and their load-bearing capacities were determined using 100% dynamic testing. Capacity increases were observed in 24 piles after restriking. The results of the initial and re-driving tests were analyzed in terms of elapsed time and soil conditions. The rate of pile capacity increase ranged from 1.46 to 3.41. It was found that the increase in total load-bearing capacity was primarily due to skin friction, which was greater than end-bearing resistance. A significant relationship between capacity increases and the interval between re-driving could not be established. The time-dependent capacity changes in piles are a focus of intensive studies, particularly on resistance gain, with researchers striving to develop correlations controlled by capacity increase factors. However, a standardized correlation has not yet been reached with consensus. Including the increase in pile capacity from re-driving in the project could contribute to cost reduction by minimizing pile lengths and driving equipment capacity. It is inevitable that case studies and data sharing will contribute to ongoing research in this field.

Keywords: Driven Pile, Pile Set-Up, Pile Bearing Capacity, Pile Dynamic Testing.

[1]Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, mehmetince18966@gmail.com
[2,3]Kocaeli Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye, akarakas@kocaeli.edu.tr coruk@kocaeli.edu.tr
[4]ECAP Mühendislik ve Müşavirlik AŞ, İnşaat Mühendisi, İstanbul, Türkiye, ozan.yuksel@stfa.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 09.03.2024 **Kabul/Accepted:** 02.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Kara ve denizdeki kritik yapılarda, genellikle fore kazık ve çakma kazıklar olarak sınıflandırılan kazık temelleri üzerine oturtulur. Kazıklar, temelde sütun şeklindeki elemanlar olup üst yapıdan gelen yükleri, zayıf ve sıkıştırılabilir tabakalar yoluyla daha sert, daha yoğun ve daha az sıkıştırılabilir zeminlere ya da kayaya aktarma işlevi görür. Yüksek yapıları desteklemek için kullanıldıklarında, rüzgâr veya dalga kaynaklı çekme yüklerini de taşıyabilirler. Deniz yapılarında, yanaşan gemilerin ve dalgaların yatay etkilerine maruz kalırlar. Ayrıca, istinat duvarları, köprü ayakları ve makine temellerini desteklerken dikey ve yatay yükleri taşırlar. Fore kazık, zorlu çakma koşullarında veya ayrışmış kaya ve blokların olduğu ortamlarda ekonomik bir inşaat yöntemi olarak tercih edilir. Gevşek kohezyonsuz zeminlerde (kumlar ve çakıllar) ise çakma kazıklar tercih edilir (Tomlinson, 1986). Rıhtım, çelik boru kazıklarla desteklenecek şekilde tasarlanmıştır. Rıhtım ve arkasındaki dolgu alanı, kazıklı platformun altında, denize doğru eğimli bir anroşman mendireği ile tamamlanmıştır. Geoteknik ve temel mühendisliği kapsamında, zemin etüdü sonuçlarının incelemesi, zemin koşulları ve formasyonların belirlenmesi, tasarım için zemin modellerinin oluşturulması, kazık taşıma kapasite hesaplamaları, düşey yükler altında kazık oturma analizi (t-z ve Q-z eğrileri), zeminin yanal tepkisi (p-y eğrileri) ve şev stabilite analizleri yapılmıştır.km

Gevşek kumlarda veya yumuşak kil tabakalarında çakma işleminin sonunda kazığın taşıma kapasitesinin uzun vadeli taşıma kapasitesinden önemli ölçüde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Kazık çakma süreci ve sonrasında, kazığın çevresindeki zeminin dayanıklılığı, boşluk suyu basıncının artması ve zemin yapısının yeniden şekillenmesi nedeniyle azalır. Zamanla, zemin genellikle ilksel dayanıklılığını büyük ölçüde geri kazanır ve dolayısıyla kazığın kapasitesi artar. Bu olaya "kazık direncinde artış" veya "set-up" adı verilebilir. Sıkı kumlarda ve sert kil ortamlarda, çakma kazıkların başlangıçta sahip olduğu taşıma kapasitesinin uzun vadeli kapasitesinden genellikle daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumun temel nedeni zemin ortamında negatif boşluk suyu basıncının gelişmesi olup, bu da efektif gerilmeyi artırır ve dolayısıyla zeminin kayma direncini yükseltir. Negatif boşluk suyu basıncı zaman içinde azalır ve kazık kapasitesinde azalmaya neden olur. Bu kazık kapasitesindeki azalmaya "direncin azalması" veya "relaxation" denir (Sawant ve ark., 2013).

Bu bilinen gerçeklere rağmen, kazık tasarımlarında kazık direnç artışını hesaba katmaktan kaçınmak yaygın bir uygulamadır. Halbuki daha az sayıda, daha kısa veya daha küçük çaplı kazıklarla ekonomik avantajlar elde edilebilir. Literatür incelemelerinde direnç artışı olayının en çok üzerinde araştırma yapılan konu olduğu gözlenmektedir. Kazık zemine çakıldığı zaman, kazık çevresindeki zemin çoğunlukla radyal yönde yer değiştirirken, kazık ucundaki zemin hem dikey hem de radyal yönde yer değiştirir. Killi zeminlerde kazık çakma işlemi, yaklaşık olarak ~10D (D kazık çapı) uzaklığa kadar olan zemin dayanımını önemli ölçüde değiştirir (Randolph ve ark., 1979). ~0.5D

mesafesi içindeki zemin tamamen yeniden şekillenirken, ~1.5D mesafesinde sıkışabilirlik artmaktadır (Yang, 1970). Kazık çevresinde ve ucunda yer değiştiren ve örselenen zeminde oluşan aşırı gözenek suyu basıncı, efektif gerilmeyi azaltır. Aşırı boşluk suyu basınç artışı derinlikle değişmemektedir (Soderberg, 1961). Kazıktan uzaklaştıkça, aşırı boşluksuyu basıncında kazıktan olan mesafenin karesiyle ters orantılı olarak bir azalma meydana gelir. Gözenek suyu basıncının dağılması için geçen süre, kazık çapının karesi ile orantılıyken, zeminlerin radyal konsolidasyon katsayısının tersi ile orantılıdır (Pestana ve ark., 2002). Bu nedenle, büyük çaplı kazıklar için direnç artışı gelişimi küçük çaplı kazıklardan daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Aşırı gözenek suyu basıncının dağılmasıyla birlikte zemin efektif gerilmeleri artar ve direnç artışı, çoğunlukla kazığa karşı yanal gerilme nedeniyle artan kayma mukavemetinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu durum, aşırı gözenek suyu basıncının oluşması ve dağıtılmasının genellikle kazık gövdesi boyunca gerçekleştiğini gösterir. Bu nedenle, direnç artışı çevre sürtünme direncindeki artışa dayandırılır ancak asıl olan çevre sürtünme direncindeki artış değil zemin dayanımındaki artıştan kaynaklıdır (Sawant ve ark., 2013).

Granüler zeminlerde kazıklı radye temelin yük paylaşım oranı, dikey gerilme artışları, optimum kazık aralıkları, dikey yüke maruz kalan tekil kazığın davranışı, kohezyonsuz zemine gömülü çakılan kazıkların grup verimliliği, gevşek kumlu zeminde radye temellerin taşıma kapasitesi ve oturma üzerine kazık eklenmesi ve uzunluğunun incelenmesi gibi konularda geoteknik mühendisliğine önemli katkılar sunan deneysel ve sayısal araştırmalar yapılmaktadır (Ateş ve Şadoğlu, 2022a; Ateş ve Şadoğlu, 2023; Ateş ve Şadoglu, 2022b; Ateş ve Şadoğlu, 2021a; Ateş ve Şadoğlu, 2021b; Ateş ve Şadoğlu, 2021c). Çok amaçlı tasarımı ve optimizasyonu ile son yıllarda kullanılmaya başlanan sıkıştırma kazıkları (squeezed branch piles), doygun kil zeminindeki kazıklı radye temel modellerinde kazık düzeninin uzun dönem çökme ve yük dağılımı üzerindeki etkisi, PLAXIS 2D ve GEO5 sonlu eleman yazılımları kullanarak kazık grubu, kazıklı radye ve temelin sayısal analizi konularında araştırmalar yapılmaktadır (Wang ve ark., 2023; Hoang ve ark., 2024; Chimdesa ve ark., 2023).

Kumlu ve killi zeminler için gerçekleşen mekanizma birbirinden farklıdır. Kumlu zeminlerde kazık çakma işlemi nedeniyle oluşan aşırı gözenek suyu basıncının dağılması görece daha iri daneli zemin sayesinde sadece birkaç saat sürebilir ve sadece kısa vadeli bir direnç artışı etkisi yaratır ve bunun tasarıma kabullerine bir etkisi yoktur. Kumlu birimlerde uzun vadeli kapasite değişimleri, diğer nedenler bakımından hala önemli olabilir. Kil, çok düşük hidrolik iletkenliğe sahip olduğu için, kazık çakma işlemi sonrasında kazığın çevresindeki zeminde aşırı gözenek suyu basınçları ortaya çıkar. Zamanla, bu fazla gözenek suyu basıncı azalır ve efektif zemin gerilmeleri artar. Kilde kazık direnç artışının başlıca nedeni fazla gözenek suyu basıncının dağılmasıdır. Bu, kil tabakasındaki efektif gerilmenin artmasına, dolayısıyla kazığın çevre sürtünme ve uç direncinin artmasına neden olur. Aşırı gözenek suyu basınçlarının tamamen dağılmasının ardından, geçen zamana bağlı olarak sabit efektif gerilimlerde ek direnç artışı meydana gelebilir (Basu ve ark., 2009).

Ülkemizde, özellikle uluslararası projelerde dinamik test kullanımı, çakımla eş zamanlı olarak kazık taşıma kapasiteleri, kazık üzerindeki gerilmeler ve çakım seti fonksiyonlarının kontrolü gibi avantajlar nedeniyle artmaktadır. Statik testlere göre dinamik testler performans değerlerine daha hızlı erişim imkânı sunar.

Zaman içinde yapılacak tekrar çakım testleri, kapasite değişimini kayıt altına alabilir ve kazığın çakıma karşı direncindeki artışı belgeleyebilir. Başlangıç çakımı ve yeniden çakım testlerinde, güvenli bir şekilde tam kapasiteyi harekete geçirebilen uygun çakım ekipmanı kullanılmalıdır. Penetrasyon direnci her bir inçte 10 vuruşun üzerinde olduğunda, kapasitenin tam olarak harekete geçirilmediği ve dinamik izleme sonuçlarının tam kapasiteyi alt sınıra daha yakın tahmin ettiği düşünülmektedir (Komurka ve ark., 2003).

Literatürdeki vakaların genel değerlendirmesini yapan bazı araştırmacılar, kumlu zeminlerde açık uçlu çelik kazıkların eksenel taşıma kapasitesi artışlarının %60 ile %20 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Kum zeminlerde uygulanan açık uçlu çelik kazıklarda çakım sonrası takip eden 100 gün için yaklaşık 1.5 kat minimum kapasite artışı faktörü tespit edildiği ifade edilmiştir. Bu, çoğunlukla eksenel yüke maruz kalan kazıklar için geçerlidir (Ahlinhan ve Adjovi, 2020). Ciavaglia (2017) tarafından yapılan model denemelerinin sonuçları, nihai çevre sürtünme direncinin ölçüm öncesinde gerçekleşen yatay yüklemeler tarafından etkilenebileceğini göstermiştir. Nihai yan direncin %10'una kadar olan yatay yüklerin uygulanması, eksenel kazık direncini etkilemezken, nihai yatay direncin %50'sine ulaşan yatay yükler, önceden yatay yüklemesi olmayan bir kazığa göre nihai çevre sürtünme direncinde %65 azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Zamanla meydana gelen kapasite artışı miktarı, ilk kazık çakımından sonra çeşitli zamanlarda tekrar çakım testleri yaparak belirlenebilir. Ancak, kohezif zeminlerde çakılan kazıkların kapasite artış miktarının, iri taneli zeminlerdeki kapasiteden daha fazla olması beklenir. Zemin türü, kazık türü ve yan sürtünme ile uç taşıma kapasite dağılımının etkilerini daha anlamlı hale getirmek için daha detaylı çalışma yapılmalıdır (Stuart, 2015). Seed ve Reese (1955) çakılan bir kazığın etrafındaki yumuşak kilde zamanla belirgin değişikliklerin, kazık geometrisi, kazık duvarının pürüzlülüğü, çakım yöntemi, tabakalaşma ve kilin özelliklerine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Çevre sürtünme direncindeki kazık eksenel kapasitesini kontrol eden kilin, yerinde zemin özelliklerinden önemli ölçüde farklı olduğuna ulaşmışlardır. Çalışma sonuçları, ilk çakım sonrası kapasite artışının başladığını ve 23 gün sonra tam kapasitenin elde edildiği hızlı bir kapasiteye ulaşıldığını göstermiştir.

Lee ve ark. (2019) kazık/zemin direnç etkisinin, zamanla kazık taşıma kapasitesinin arttığı bir olgu olduğunu, ancak genellikle belirsizlikler ve bu etkiye katkıda bulunan mekanizmaların yetersiz oluşu kabulü nedeniyle pratikte nadiren dikkate alındığını ifade etmiştir. Literatür taramaları üzerinde 2,219 adet saha deneyi analiz edilmiştir. Derlenen verilerin yaklaşık %80'i, kazık kapasitesinin logaritmik zaman döngüsü başına 1.150-1.875 kat arttığını göstermektedir. Geoteknik bilim alanında

yeni bir ilgi alanı olan, ilk çakımdan bir süre sonra tespit edilen kazık yük taşıma kapasitesinin ana faktörleri tam olarak ortaya konmuş ancak formüle edilmiş değildir. Bu tür çalışmaların yoğun olduğu ülkelerde, kapasite artışını destekleyen zemin faktörlerini tespit etmek amacıyla zemin araştırma çalışmalarına ilave olarak saha testleri de talep edilmeye başlanmıştır. Bu konuda yapılan ciddi projelerde, sınırlı bilgi ve tecrübelerle birlikte, kazık boyu, çapı ve çakım ekipmanlarında revizyonlar yapılarak kapasite artışları tahmin edilmekte ve maliyetlerin düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada, Kocaeli-Yarımca RO-RO liman sahasının genel jeolojik durumu, bölgelere ayrılmış ideal zemin şartlarına göre kazık geoteknik kapasiteleri, dinamik test yöntemi ve bu yöntemle tekrar kazık çakımlarıyla tespit edilen kazık yük taşıma kapasite artışları incelenmiştir. Çalışmada, vaka analizi olarak zamanla kazık yük taşıma kapasite artışlarını analiz ederken, dinamik test sonuçlarına göre tüm kazıklarda kapasite artışlarının nedenleri de incelenmektedir.

2. Araştırma Alanı Konumu ve Jeolojisi

Proje sahası Kocaeli ili Körfez ilçesi sınırlarında ve İzmit Körfezi'nin batısında yer alan Yarımca'da bulunmaktadır. Proje ve araştırma alanı lokasyonu Şekil 1'de görülmektedir.

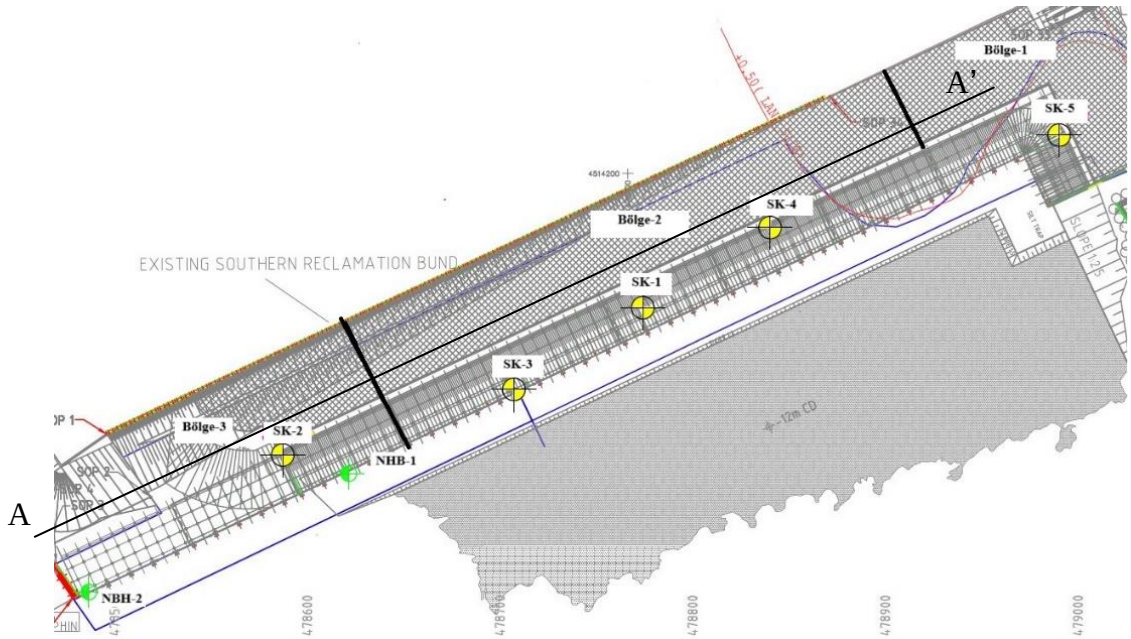
Şekil 1. İnceleme alanı bulduru haritası

Proje alanı, deniz kıyısında ve kuzeydeki yamaçlardan İzmit Körfezi'ne boşalan Sarmaşık ve Ağa Dereleri ile öteki ikincil derelerin alüvyonları ile İzmit yönünde haliç ortamında biriktiği, ancak Yarımca'ya doğru bu niteliğini yitiren kıyı alüvyonları ile güncel, sığ denizel kıyı çökellerinden oluşan zemin ortamı üzerindedir. Bu alan Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı kaya birimlerinden oluşan tepelerle bunların önündeki genç Tersiyer yaşlı tortullardan ve Kuvaterner birikinti konilerinden kurulu, bir bölgede yer almaktadır (Geosan, 2017).

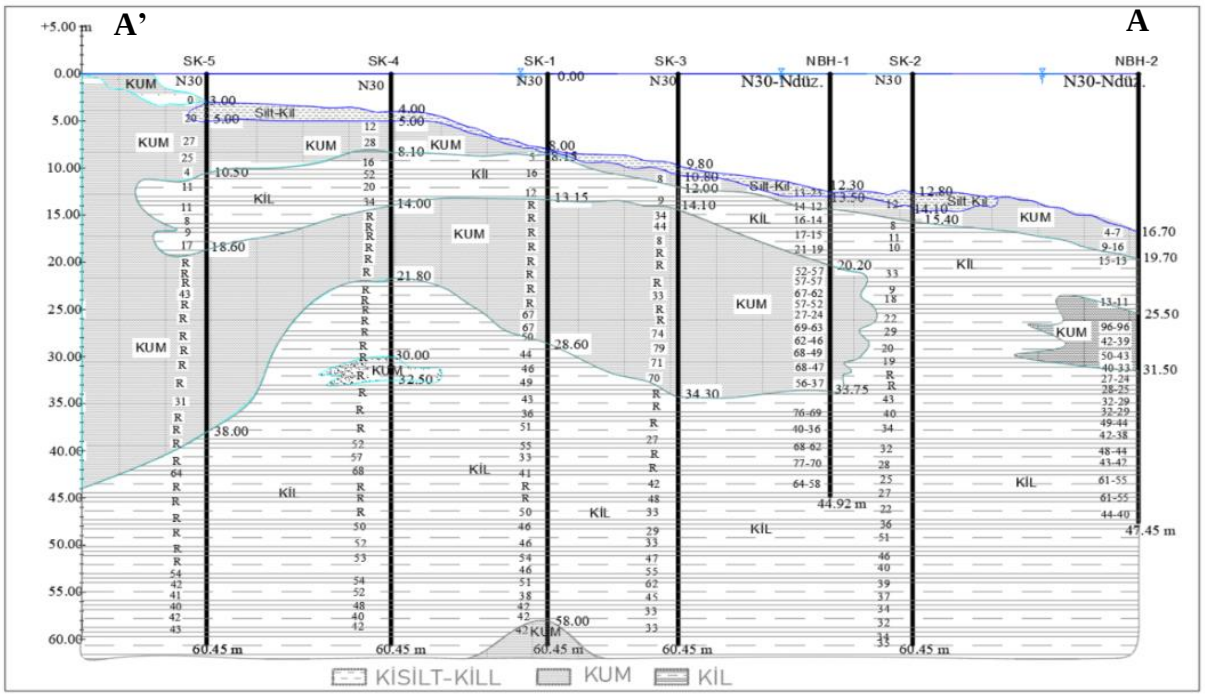
Saha zemin araştırma raporuna (Geosan, 2017) göre liman inşaat alanındaki zemin istifi ince ve iri daneli tabakalardan oluşmaktadır. Zemin araştırma sondajlarında da karşılaşılan birimler; kum, kumlu ve çakıllı sert kil ve siltli kil olarak tanımlanmaktadır. Zemin istifinin en üst düzeyini kaba çakıl ve bloklardan oluşan kıyı alüvyonuna ait tabakalar oluşturur. Derinlere doğru çoğunlukla gri, koyu gri renkli kil, siltli kil ve kum tabakalarından meydana gelen denizel ortam çökelleri izlenir. Üst seviyelerde yer alan göreceli olarak iri kırıntılı malzemeden oluşan kum, çakıllı kum, killi siltli kum ve killer karasal ortamı karakterize eden kızılımsı, sarımsı kahverengi, mor, eflatun renklidir. Bu tabakaların içinde yer yer çok sıkı, gri-kahverengi, killi çakıllı kum mercekleri yer almaktadır. Bu Kuvaterner istifin kalınlığı tam olarak bilinmemektedir. Bu istif içinde yapılan kuyuların sondaj derinlikleri Tablo 1'de verilmektedir. Liman sahasında yapılan sondajların lokasyonları Şekil 2'de ve inceleme sahanın jeolojik kesit (A-A') Şekil 3'te verilmektedir.

Tablo 1. Sondaj bilgileri (ECAP, 2017)

Sondaj No	Deniz Taban Derinliği (m)	Kuyu Derinliği (m)
NBH-2	16,70	47,45
SK-2	12,80	60,45
NBH-1	12,30	44,92
SK-3	9,80	60,45
SK-1	8,00	60,45
SK-4	4,00	60,45
SK-5	3,00	60,45

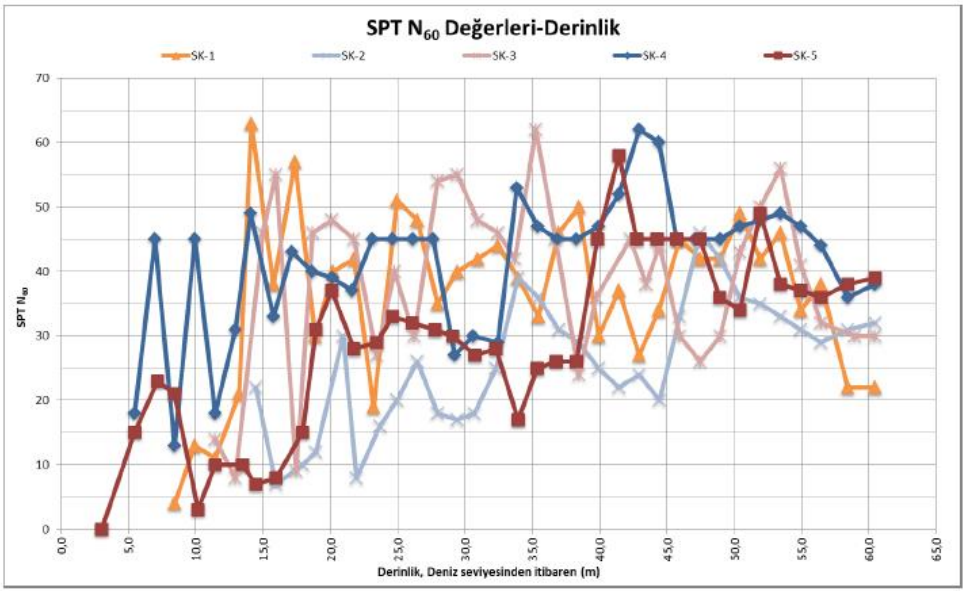


Şekil 2. Liman sahasında yapılan sondajların (Geosan, 2017) lokasyonları



Şekil 3. Yarımca RO-RO terminal alanı zemin jeolojik kesiti (A-A')(Geosan, 2017)

Düzeltilmiş SPT-N_{60} değerleri-derinlik grafiği Şekil 4'te verilmektedir. Kazık hesaplamalarında kullanılmak üzere önerilen parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 4. Düzeltilmiş SPT-N_{60} değerleri-derinlik grafiği (Geosan, 2017)

Tablo 2. Kazık hesabı için önerilen zemin parametreleri

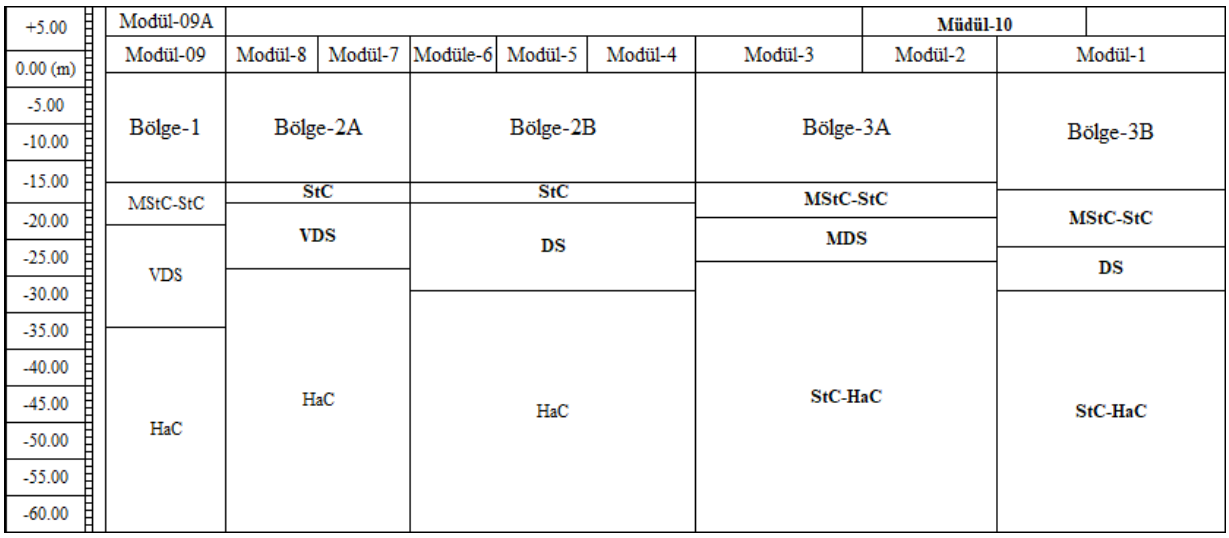
	γ	c_u	ϕ	k_v	k_n	E_s	Kayma Modülü G
	(kN/m^3)	(kN/m^3)	(^{o})	(MN/m^3)	(MN/m^3)	(MPa)	(MPa)
Orta Sıkı Kum	18,0	-	30,0	10,0	4,0	6,5	2,4
Sıkı Kum	19,0	-	36,0	17,5	10,0	12,0	4,5
Katı-Çok Katı Kil	18,0	120,0	-	10,0	8,0	60,0	22,4
Sert Kil	18,5	210,0		40,0	14,1	105,0	39,8

3. Materyal ve Metot

Bu çalışmada inceleme alanı olarak belirlenen Yarımca RO-RO Liman inşaat uzunluğu yaklaşık 570 metredir. 11 modülden oluşan limanda, toplamı 436 adet olan 25 mm et kalınlıklı 1219 mm ve 1016 mm çaplı ve ortalama boyu 44 m olan çelik kazıklar kullanılmıştır. Tüm kazıklar liman tasarım kriterlerine uygun penetrasyon boylarda ve yük taşıma kapasitelerinde çakılmış, Kazık Dinamik Analiz sistemi kullanılarak %100 dinamik kazık testine tabi tutulmuştur. İlk çakımdan sonra 25 adet kazıkta tekrar çakım yapılarak kazıkların nihai kapasiteleri kontrol edilmiştir.

Yarımca RO-RO Liman alanı zemin etüt ve geoteknik değerlendirme raporlarına göre farklı bölgelere ayrılmıştır. Birinci bölge S-15, S-16, M-119 ve SKD-05 sondaj kuyuları, ikinci bölge, DS-1, M-118, SKD-01, SKD-03 ve SKD-04 ve üçüncü bölge ise DS-2 ve SKD-02 sondaj kuyuları ile temsil edilmektedir (ECAP, 2017). Saha jeolojisine göre ayrılmış bölgeler Şekil 2'de görülmektedir.

Kazık tasarımı için uygun zemin tabakalarının belirlenmesi, saha zemin araştırma veri raporuna (Geosan, 2017) dayanarak yapılmıştır. Daha önce belirtilen üç bölge, farklı modüllerde bulunan kazık grupları için daha hassas çözümler elde etmek amacıyla Bölge-1, Bölge-2A, Bölge-2B, Bölge-3A ve Bölge-3B olmak üzere beş alt bölgeye ayrılmıştır (ECAP, 2017). Alt bölgeler ve tabaka derinlikleri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Tasarım idealize zemin profili (MDS-orta sıkı kum, StC-katı kil, DS-sıkı kum, HaC-sert kil,VDS-çok sıkı kum, MStC-orta katı kil) (ECAP, 2017)

İdeal zemin profilindeki tabakalar aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır (ECAP, 2017).

Orta sıkı kum-MDS (deniz tabanında): İnce-iri taneli; köşeli-üçgen şekilli çakıllı; arkoz ve kuvars kökenli çakıllı, siyahımsı-yeşilimsi gri ve siyahımsı gri kabuk parçaları içeren kum,

Sert kil – StC: Siltli; çok kumlu, ince-orta taneli, arkoz, kuvarsit kökenli, köşeli-üçgen şekilli çakıllı; yeşilimsi kahverengi ve yeşilimsi-koyu kahverengimsi gri, kabuk parçalı ve nadiren 3-5 cm kalınlığında ince-orta taneli kum bantlı kil,

Sıkı kum – DS: İnce-kaba taneli, az/çok siltli, yer yer 3-4 cm silt bantlı, az killi, çakıllı, çakıllı; ince ila orta taneli, köşeli-üçgen şekilli, arkozik kuvars kaya kökenli taneler, yer yer 3-4 cm silt bantlı, kırmızımsı pembe, yeşilimsi/kahverengimsi gri, kabuk parçalı kum,

Sert kil – HaC: Az kumlu, çok siltli, çatlaklı, çatlak yüzeyi demir oksitli, grimsi koyu yeşil, sarımsı-grimsi yeşil, yeşilimsi gri kabuk parçalı ve kum bantlı kil.

Bölgelere göre zemin parametreleri dikkate alınarak, tüm modüller için her yapısal modülde bulunan kazıkların beklenen ve minimum penetrasyon derinlikleri ile düşey geoteknik kapasiteleri, rıhtım yapılarının yanal dayanım için gereken minimum penetrasyon derinlikleri açısından gerekli derinlik değerleri hesaplanmıştır. Bu makale kapsamında kazık hesap detaylarına girilmeyecektir. Bölgelere göre kazıkların düşey nihai geoteknik kapasiteleri Tablo 3'te sunulmaktadır.

Kazıkların nihai basınç ve çekme dayanımları, Eurocode-7 (EC7) Madde 7.6 prensiplerine uygun olarak hesaplanmıştır. Tasarım, Tasarım Yaklaşımı 2 (DA2) ile gerçekleştirilmiş olup, ilgili kısmi dayanım katsayıları EC7 Ek A, Tablo A.6'dan alınmıştır. Uç dayanım ve çevre sürtünme değerlerinin hesaplamaları öncelikle Tomlinson ve Woodward (2008) yöntemi esas alınarak yapılmıştır.

Tablo 3. Bölgelere göre düşey kazık geoteknik kapasiteleri (ECAP, 2017)

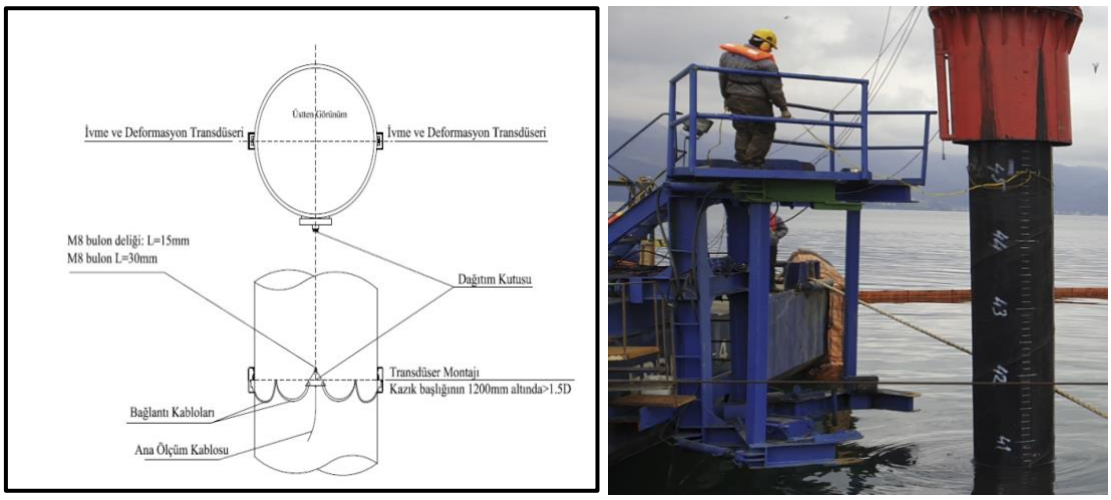
Bölgeler	Kazık Çapı (mm)	Kazık Geoteknik Düşey Taşıma Kapasitesi (kN)		Kazık Düşey Taşıma Kapasitesi (ULS) (kN)	Kazık Geoteknik Çekme Kapasitesi (kN)	Kazık Çekme Kuvveti (ULS) (kN)	
Bölge 1	1016	6234	>OK	4981	4816	>OK	740
Bölge 2A	1016	6186	>OK	4981	4774	>OK	740
Bölge 2B	1016	7052	>OK	5921	5527	>OK	740
Bölge 3A	1016	7134	>OK	5921	5727	>OK	740
Bölge3B	1219	7564	>OK	4981	5892	>OK	740

3.1. Dinamik Yükleme Testleri

Çakılmış kazıkların taşıma kapasitesini belirleme amacıyla yapılan deneylerden biri dinamik yükleme deneyidir. Dinamik yükleme deneyi, çakılmış kazıklarda daha yaygın olarak kullanılmakta ve çakım esnasında kesintisiz veri alma imkânı sunmaktadır. İlave olarak bu testler fore kazıklara da uygulanabilmektedir ancak darbe sırasında kazıkta hasar oluşmaması için ilave tedbirler alınması gereklidir.

Dinamik yükleme deneyleri, ASTM D4945-17 (ASTM Standard Test Method for High-Strain Dynamic Testing of Deep Foundations) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney ekipmanları, bir adet bilgisayar ve bunları bağlayan iki set gerilme ve ivme ölçerden oluşmaktadır. Kazığa uygulanan darbe etkisiyle sensörlerden alınan sinyaller bilgisayar sistemine aktarılmakta ve zamana bağlı ölçülen ivme ve kuvvet verileri bilgisayara kaydedilip takip edilmek üzere görsel olarak ekrana sunulmaktadır. Sensörlerin kazık üzerindeki konumu Şekil 6'de verilmektedir.

Kazığa uygulanan darbe sonucu elde edilen dalga verileri, bilgisayara bağlı sensörler aracılığıyla kaydedilir. İvme ölçerler hız dalgası, birim deformasyon ölçerler ise kuvvet dalgası verilerini sağlar. Seçilen uygun dalga verisi üzerine CAPWAP (Case Pile Wave Analysis Program) sinyal eşleştirme yöntemi uygulanır. Kaydedilen darbe sonucunu gösteren grafikler, yazılım programında işlenir. CAPWAP modeli oluşturulurken mevcut durumu daha iyi yansıtmak için zeminle ilgili parametreler analize dahil edilir. Ölçülen ve hesaplanan değerler örtüşmezse, zemin modelinde düzeltmeler yapılabilir. Ayrıca, çarık gibi kazık imalat tercihleri de modele eklenir. Hesaplanan ve ölçülen değerler uygun şekilde örtüştüğünde, çözüm tamamlanır ve CAPWAP analizi sonucu, projeye özgü bilgiler dikkate alınarak paylaşıma hazır hale gelir. CAPWAP analizde sonuçları arasında yük-deplasman grafiği ve kazık yük taşıma kapasitesi (zeminin çakıma direnci) değerleri yer alır (Mert ve Özkan, 2017).



a) **b)**

Şekil 6. Sensörlerin kazık üzerindeki yerleşimi a) Çizim üzerinde yerleşim (Mert ve Özkan, 2017) b) Proje sahasında uygulamaya ait bir fotoğraf

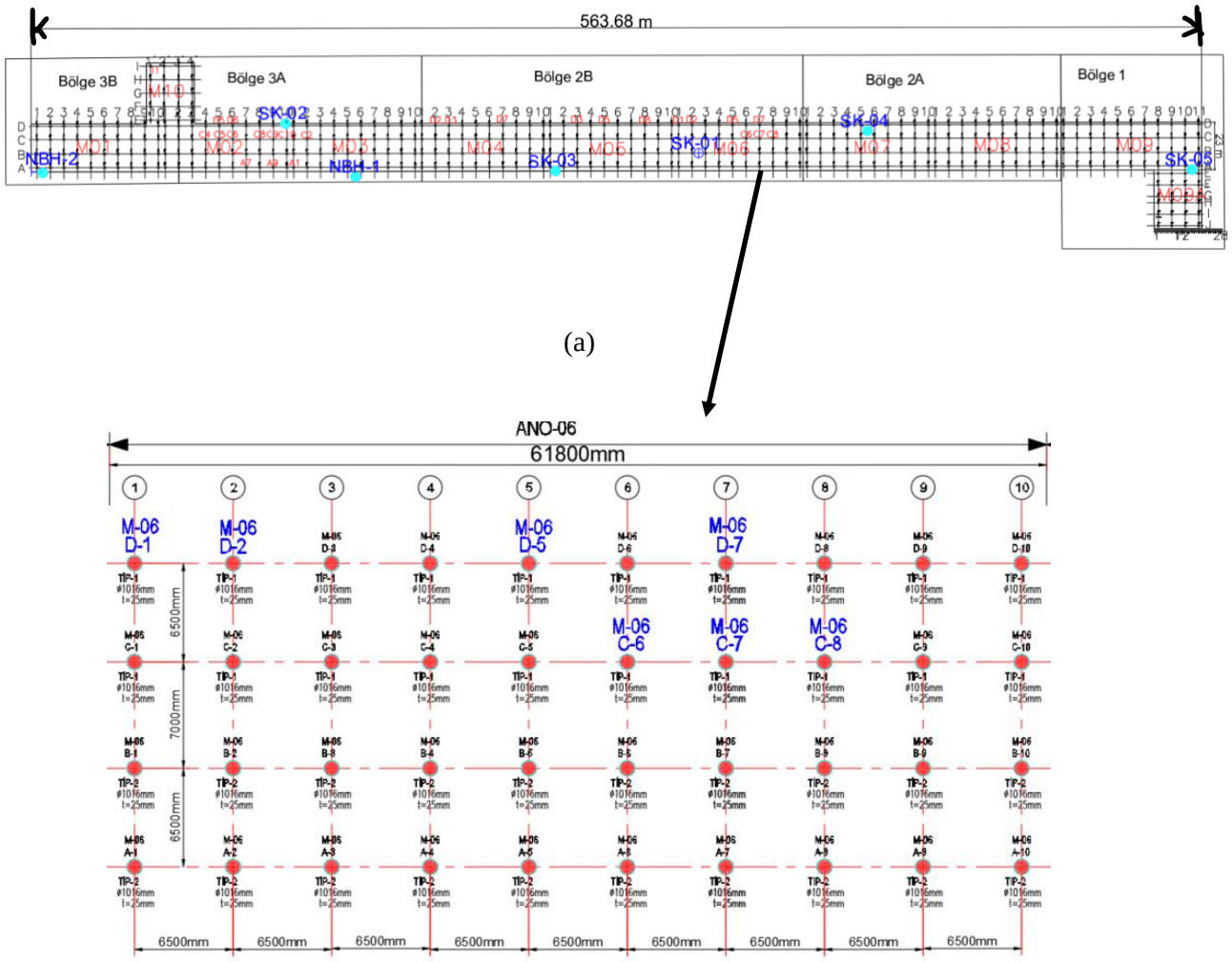
3.2. Kazık Çakım Aşamaları

Deniz taraması tamamlandıktan ve kazıklı temel tasarımları deneme kazıklarıyla doğrulandıktan sonra, proje kazık yapım çalışmalarına başlanır. Kazık çakım dubası, römorkör tarafından çapaların noktaları ağının merkezi konumuna çekilir. Çapa hatları, kazık çakma pozisyonunu almak için ölçüm ekibinin talimatlarına göre kontrol edilir. İmalatı tamamlanan kazıkların her iki tarafına kapaklar yerleştirilir ve yüzdürülerek kazık çakım noktasına çekilir. Ölçüm ekibi kontrolü eşliğinde çakım noktasına sabitlenmiş kazık çakım dubası üzerindeki vinç yardımıyla kazık çakım kulesine yerleştirilir. Gerekirse kazık titreşimli çekiç ile zemine sabitlenir ve ardından darbeli çekiç ile çakıma devam edilir. Dinamik test teknik şartnamesinde belirtilen kriterlere uygun olarak darbeli çekiç çakımının bir aşamasında çakım durdurularak dinamik test enstrümanları kazık üzerine monte edilir. Dinamik test eşliğinde çakıma devam edilir. Çakım sonlandırılırken kazık penetrasyon boyu, refü kriteri ve dinamik test verilerinden faydalanılır. Kazık üzerinde duran çekiç duba üzerine yerleştirildikten sonra bir sonraki çakım noktasına geçilir.

3.3. Kazık Çakım Sonu (EOD) ve Tekrar Çakım (BOR) Dinamik Kazık Testleri

Proje kazıkları için refü kriterinin saptanması amacıyla yapılan çalışmalarda alternatif çekiçler de dikkate alınmıştır. Farklı çekiç teknik özellikleri kullanılarak çakılabilirlik analizleri ve Kummel metodu analizleri yapılmış, çakılan kazıklarda yapılacak testlerde hedeflenen düşey kazık kapasitelerinin kabul edilebilir refü kriterleri ile eşleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çakılabilirlik analizi yapılırken bilgisayar yazılımları kullanılabilir. Bu program vesilesi ile toplanan tüm veriler değerlendirilip çakım ekibine yardımcı olacak dokümanlar hazırlanabilmektedir. Bunlar çakımın

yapılacağı devire denk gelen dakikadaki darbe sayılarında (tipik olarak 39-35) ayrı ayrı çalışılabilmektedir. Bu dokümanlar ile belli bir çakım boyu için (örnek:10 cm) vurulan darbe sayısının kazık kapasitesi ile ilişkilenmesi grafikler yoluyla sağlanabilmektedir. Tekrar çakım yapılan kazıkların listesi Tablo 4'te verilmektedir. Kazıkların yeterli eksenel düşey taşıma kapasitesi yanı sıra tasarımda hesaplanan minimum penetrasyon uzunluğunu da sağlanması beklenir. PDA (Pile Dynamic Analysis) test sonuçları, hesaplanan nihai kazık taşıma kapasiteleri (5921 kN/9.80665*1.1=664.15 ton) %10 artırılmış değerleri temel alarak değerlendirilmiştir. Mümkün olduğunca tekrar çakım kazıkları bölgelere dağıtılmaya alışılmıştır. Ayrıca, tekrar çakım kazık seçiminde ilk kazık çakım dinamik test veri sonuçları dikkate alınmaktadır. 6 nolu modüldeki tekrar çakımı yapılan kazıklar Şekil 7'de plan görünüm üzerinde mavi ile işaretlenmiştir.



Şekil 7. Jeolojik bölgeler planı (a) Genel bölgeler planı (b) Tekrar çakım yapılan kazıkların lokasyonları

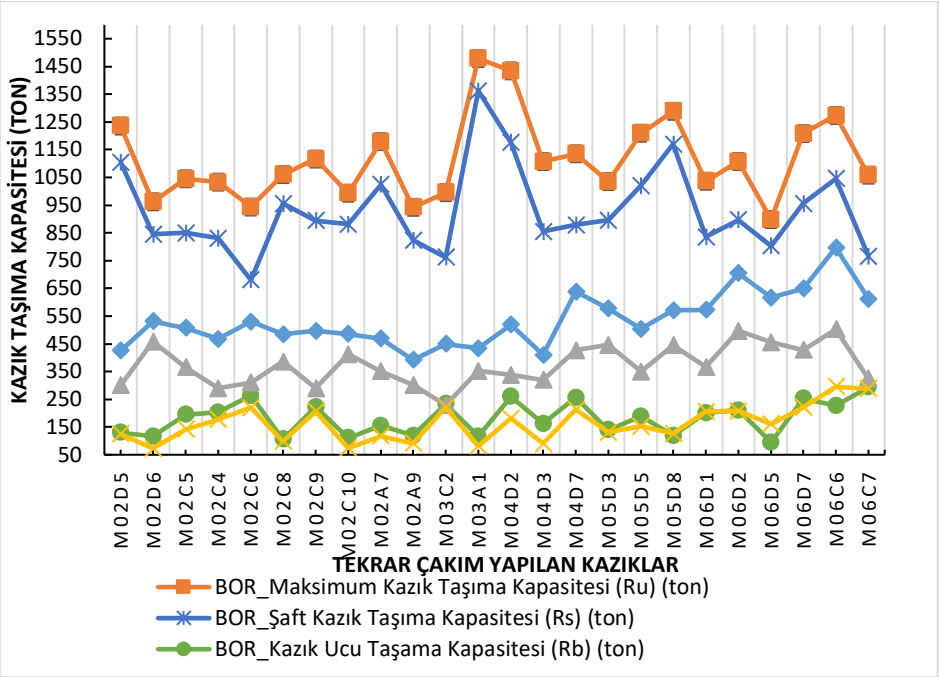
İlk çakımlar ve bir süre sonra yapılan tekrar çakımlarında tespit edilen kazık kapasiteleri Tablo 4'tedir. Ayrıca, tabloda zamana bağlı olarak kazık çevre sürtünme direnci, uç kapasitelerindeki

değişim ve çevre sürtünme direnci karşılaştırılmasıyla bulunan kazık taşıma kapasite artış oranları da gösterilmektedir.

Tablo 4. Tekrar çakım yapılan kazıkların listesi ve dinamik yükleme test sonuçları

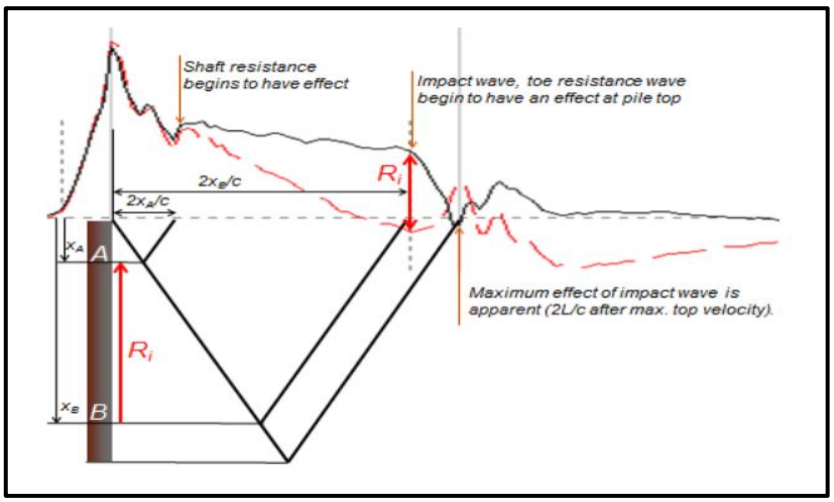
Madde Numarası	Aks ve Kazık No.	Penetrasyon Derinliği (m)	Kazık Uç Kotu (m)	Toplam Kazık Uzunluğu (m)	**Dinamik Yükleme Test Sonuçları**									
					Dinamik Yükleme Testi (İlk Çakım Sonu (EOD))				Dinamik Yükleme Testi (BOR)					
					İlk Çakım Tarihi	Toplam Kapasite (ton)	Çevre Sürtünme Kapasitesi (ton)	Kazık Uç Taşıma Kapasitesi (ton)	Tekrar Çakım Tarihi	Toplam Kapasite (ton)	Çevre Sürtünme Kapasitesi (ton)	Kazık Uç Taşıma Kapasitesi (ton)	Geç Zaman (Gün)	BOR/EOD
1	M02D5	31.72	-45.29	46.39	22-01-20	425	300	125	02-02-20	1235	1105	130	12	2.91
2	M02D6	32.05	-45.25	46.35	23-01-20	531	458	73	13-02-20	962	845	117	22	1.81
3	M02C5	31.27	-45.07	46.17	24-01-20	507	365	142	01-02-20	1045	850	195	9	2.06
4	M02C4	31.47	-44.87	45.97	24-01-20	468	290	178	01-02-20	1033	830	203	9	2.21
5	M02C6	30.60	-43.95	45.05	23-01-20	530	310	220	03-02-20	943	680	263	12	1.78
6	M02C8	32.37	-45.81	46.90	01-07-20	484	386	98	02-07-20	1060	955	106	2	2.19
7	M02C9	32.50	-45.82	46.92	01-07-20	496	289	207	02-07-20	1116	894	222	2	2.25
8	M02C10	32.90	-45.85	46.95	01-07-20	486	412	74	02-07-20	993	881	111	2	2.04
9	M02A7	32.13	-45.83	46.93	04-07-20	469	351	118	06-07-20	1179	1024	155	3	2.51
10	M02A9	31.91	-45.89	46.99	04-07-20	392	301	91	06-07-20	942	823	119	3	2.40
11	M03C2	33.00	-45.85	46.95	02-07-20	449	229	221	03-07-20	995	762	233	2	2.22
12	M03A1	32.75	-45.83	46.93	04-07-20	434	352	82	06-07-20	1478	1362	116	3	3.41
13	M04D2	31.37	-44.24	45.34	25-02-20	519	338	181	20-03-20	1434	1175	259	25	2.76
14	M04D3	31.37	-44.23	45.30	23-02-20	410	320	90	20-03-20	1107	855	162	27	2.70
15	M04D7	31.47	-44.23	45.33	22-02-20	638	426	212	20-03-20	1135	879	256	28	1.78
16	M05D3	31.56	-44.21	45.31	20-02-20	577	446	131	20-03-20	1035	895	139	30	1.79
17	M05D5	31.68	-44.23	45.33	19-02-20	503	350	152	20-03-20	1209	1020	188	31	2.40
18	M05D8	32.27	-44.22	45.32	17-02-20	571	445	126	20-03-20	1288	1169	119	33	2.26
19	M06D1	32.57	-44.24	45.34	15-02-20	572	367	205	10-03-20	1036	835	201	25	1.81
20	M06D2	32.59	-44.16	45.20	15-02-20	704	496	208	17-03-20	1107	897	210	32	1.57
21	M06D5	29.86	-41.51	42.61	31-01-20	617	456	161	10-03-20	898	803	95	40	1.46
22	M06D7	34.44	-45.70	46.80	26-01-20	649	428	221	17-03-20	1208	956	252	52	1.86
23	M06C6	27.85	-40.80	41.90	28-01-20	797	502	295	29-02-20	1273	1046	227	33	1.60
24	M06C7	27.74	-40.64	41.74	27-01-20	612	324	288	08-03-20	1058	765	293	42	1.73

Şekil 8'de tekrar çakım yapılan kazıkların çevre sürtünme ve uç direnlerinin değişim grafiği verilmektedir. Grafikte uç dirençlerindeki artış oranı ile çevre sürtünme direnç artış oranları arasındaki fark açıkça görülmektedir. Geniş aralıklı direnç artışı çevre sürtünme direncinde meydana gelmektedir.



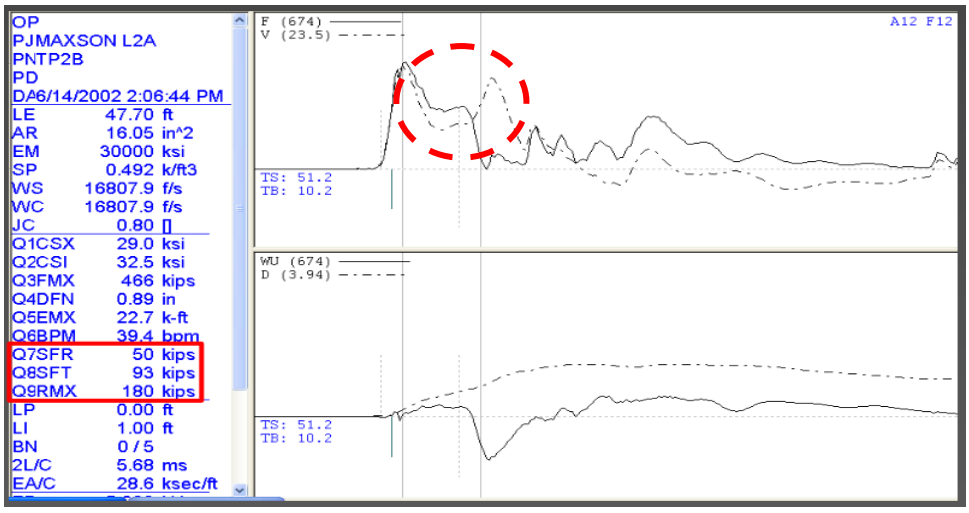
Şekil 8. Tekrar çakım sonuçlarına göre kazıkların toplam, çevre sürtünme ve uç direnç değişimi (EOD: Kazık çakım sonu, BOR: Tekrar kazık çakımı)

Grafik olarak gerilme dalgasının kuvvet ve hız grafiklerindeki gösterimleri (PDA, 2012) Şekil 9'da gösterilmektedir. Kazığın zemine girdiği noktadan itibaren F ve V sinyalleri ayrışmaya başlar ve Case yönteminde bu iki sinyal arasındaki alanın ölçülmesi ile kazık kapasitesi hesaplanır. Belirgin bir uç direnci sahibi olan kazıklarda darbenin oluşturduğu dalganın uçtan geri yansıması da gözlemlenebilecektir. Case yöntemi ile yapılan hesaplama zeminin çakıma olan dinamik direnci ve statik kapasitesini bir toplam olarak gösterir ancak Dinamik test sırasında alınan ölçümlerin yazılımlar vesilesiyle uygun zemin parametreleri ile modellenmesi sayesinde bu kapasiteler ayrı olarak değerlendirilebilir. Özellikle kazığın (restrike) yeniden çakım testinde vurulan toplam 10 darbenin en baştakilerinden alınan ölçümler değerlendirilerek bu statik direncin tespiti ve gerçekleştiği taktirde zamana bağlı artışı kayıt altına alınabilmektedir.



Şekil 9. Kazık üzerinde darbe etkisiyle oluşan stres dalgasının hareketinin Kuvvet (F) ve Hız (V) grafikleri ile gösterimi.

Tipik olarak kazık çakımı sonunda yapılan EOD test ile aynı kazığa bir süre sonra yapılan BOR test grafikleri arasında aşağıdaki gibi bir değişim görülmesi beklenir (Rausche, 2015). Çakım sonundaki Pile Driving Analyzer (PDA) cihaz ekranında takip edilen parametreler Şekil 10'da verilmektedir.



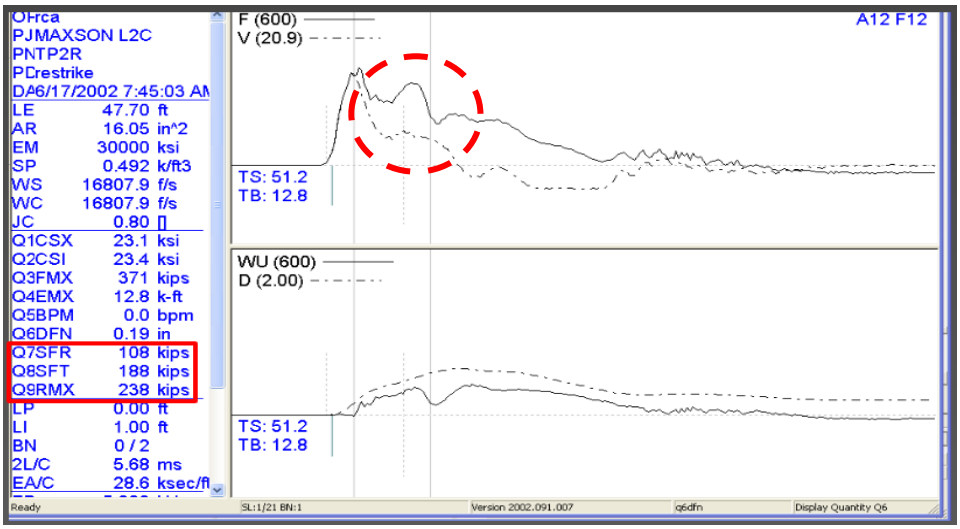
Şekil 10. EOD (End of Drive) PDA cihaz ekran görüntüsü

Burada görülen parametreler zemin etütleri neticesinde ve daha önceki kazık çakım tecrübelerine binaen ekranda takip edilmesi düşünülerek seçilmiştir. Hepsinde yer alan "Q" ön eki miktarı (quantity) manasına gelmektedir. CSX ve CSI maksimum basınç gerilmesi ve ilk basınç gerilmesini gösterir.

Kazığa gelen darbenin azami değeri kuvvet birimi cinsinden FMX (Maximum Force) ile takip edilebilirken EMX (Maximum Transferred Energy) ise başlık sisteminin sönümlemesinden sonra kazığa aktarılan çakım enerjisini kayıt altına almaktadır. Kırmızı ile işaretlenmiş parametreler ise

sönümleme katsayılarına (case damping coefficients) göre oluşan sürtünme dayanımlarını ve bileşke dayanımı göstermektedir. Sahada alınan verilerin sonradan işlenerek modele uygun hale getirilmesi gerektiğinden burada gözüken kazık kapasitelerinin nihai değerler olmadığı unutulmamalıdır.

Şekil 10 ve Şekil 11 incelendiğinde iki sinyal arasındaki alanın arttığı gözlemlenebilecektir. Özellikle kazığın ucuna kadar olan kısımda yer alan artış sürtünme direncinin arttığının bir işareti olarak kabul edilebilir. Tekrar çakım testlerinde kazığın kapasitesini mobilize edebilecek büyüklükte bir enerji sağlanması gerekmektedir. Toplamda 10 darbe civarında kayıt yapıldıktan sonra testin sonlandırılması beklenir. Bu sırada ilk darbelerden yüksek temsiliyet kabiliyetine sahip bir tanesi seçilerek modellenmesi durumunda kazığın zaman içinde sahip olacağı dayanıma daha yakın bir tahmin yapmak mümkün olacaktır. Bu darbenin seçimi yapılırken testin başlangıcına yakın olması ve kazığa aktarılan çakım enerjisinin düzgün biçimde kayıt altına alınmış olabilmesi şartıyla, emsal proje kazıkları, çakım raporları ve saha etüt raporları incelenerek karar verilir.



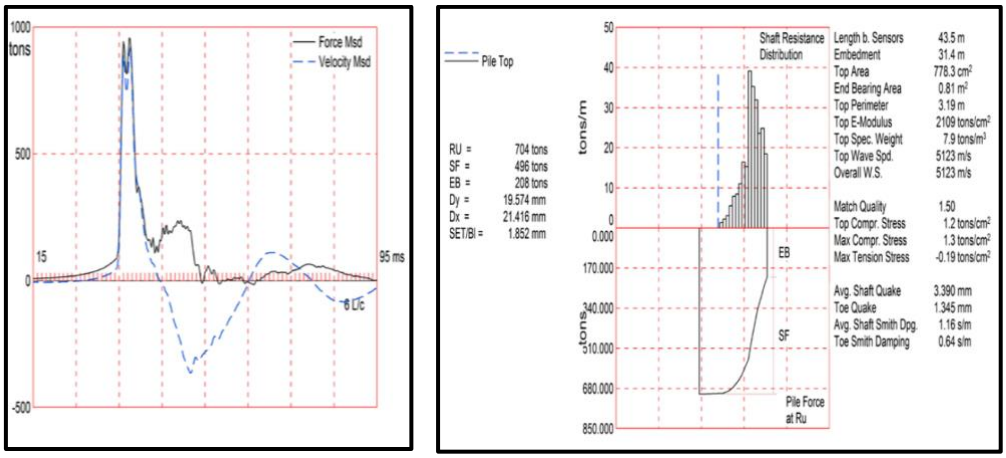
Şekil 11. BOR PDA cihaz ekran görüntüsü

Tablo 4'de toplu halde sonuçları gösterilen 24 adet proje kazığı arasından seçilmiş bazı kazıkların da benzeri şekilde bir incelemesi yapılarak bu kazıkların yeterli kapasiteye sahip olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu değerlendirme sırasında statik yükleme testi ve diğer kazık çakımlarının çakım sonundaki darbe sayıları, kazık uç kotu ve CAPWAP (Case Pile Wave Analysis Program) model kapasitesi sonuçlarından da istifade edilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada yapılan analizler sonucu elde edilen bulgular bu kısımda değerlendirilmiştir. Tablo 4'teki M06D02 kazığının 1 Şubat 2020 tarihinde yapılan çakımı neticesinde EOD kapasitesi

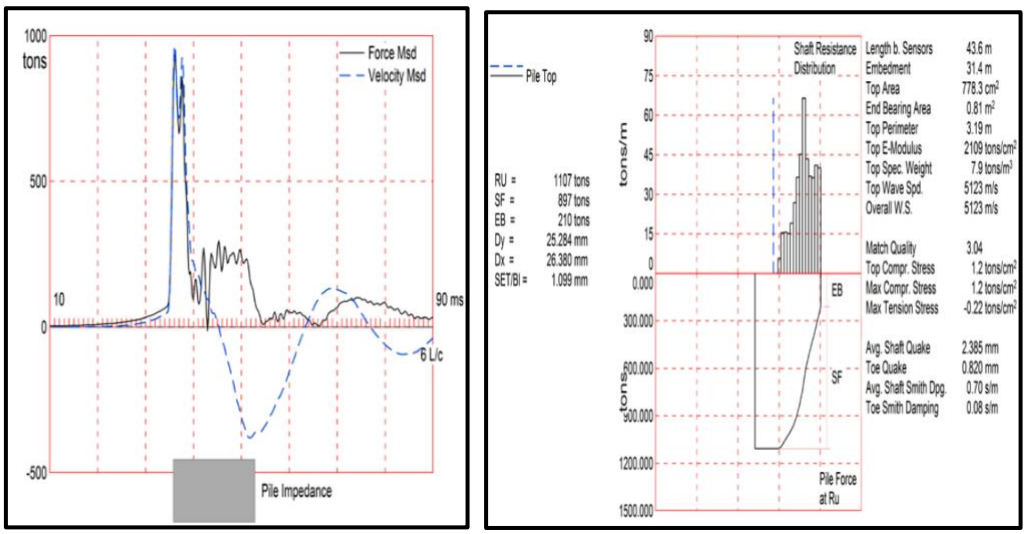
704 ton olarak modellenmiştir. Şekil 12'de toplam nihai statik kapasiteyi gösteren RU değeri sürtünme direnci 496 ton ile uç dayanımı olan 208 tonun da toplamına eşittir.



Şekil 12. M06D02 kazığının EOD CAPWAP Modeli sonuçları

Yukarıdaki modelde kazığın kapasitesinin çoğu sürtünme direncinden (496 ton) geldiği tespit edilmiştir. Sürtünme direncinin kazık üzerindeki dağılımı sağdaki grafikten görülebilir. Buna ilave olarak sürtünme direncinde derinliğe bağlı değişimin zemindeki heterojen yapıya da işaret ettiği gözlemlenebilir. Dinamik testler zemin etütlerinin yerine geçebilecek bir veri üretemese de kazık taşıma kapasitesi dağılımı cinsinden bazı veriler sunarak zemin bilgisine katkıda bulunabilir. Burada bu dağılımın doğruluğu sinyal eşleme başarısı ile takip edilmiştir. Endüstri standardı olan 4 değerinden daha iyi bir model üretilmiş ve MQ = 1.5 elde edilmiştir.

Şekil 13'te kazığın tekrar çakım ölçümleri 18 Mart 2020'de alındıktan sonra yapılan CAPWAP modeli görülebilir. Bu modelde uç direnci aşağı yukarı aynı kalırken beklendiği üzere sürtünme direncinde yükselme meydana gelmiştir. İki kazığın grafikleri incelendiğinde, yatay eksende ölçülen zaman değeri kazık boyu için aynı olsa da alınan kayıt başlangıcı 10 ms (milisaniye) yerine 15 ms'den başlatıldığı için 90 ms yerine 95 ms'de bitmiştir. BOR (tekrar kazık çakımı) kaydındaki darbenin başlangıç noktası F ve V grafiklerinin tepe noktasını dikkate alarak eşitlenirse BOR kaydındaki sürtünme direncine işaret eden alanın daha büyük olduğu görülebilir. Model neticesinde kazık kapasitesi 1107 ton olarak tespit edilmiş, bunun 897 ton da sürtünme direncinden gelmiştir.



Şekil 13. M06D02 kazığının BOR CAPWAP Modeli

Bu çalışmada incelenen M2C6 ve M2D6 yan yana çakılan özdeş iki kazıktır. M2C6 kazığının ilk çakımdaki çevre sürtünme taşıma kapasitesi 310 ton, uç kapasitesi 220 ton iken yaklaşık 10 gün sonra yapılan tekrar çakımlarda çevre sürtünme direnci 680 ton ve uç kapasitesi 263 tona yükselmiştir. Uzun dönem taşıma kapasitesinin çakım sonrası kapasitesine oranı 1.78 olarak hesaplanmıştır. M2D6 da EOD çevre sürtünme direnci 458 ton, uç kapasitesi 73 ton iken yaklaşık 20 gün sonra geçekleştirilen tekrar çakımda BOR çevre sürtünme direnç kapasitesi 845 tona ve uç kapasitesi 117 tona yükselmiştir. Bu kazıkta kapasite artış oranı 1.81 bulunmuştur. Bu iki kazıktaki nihai kazık kapasite artış oranları birbirine yakın değerlerde görünüyor iken bu iki kazığa yakın, aynı jeolojik özellikteki ortamda olduğu kabul edilebilecek M02D5 nolu kazıkta kapasite artış oranı 2.91 olarak, M03A1 nolu kazıkta bu oranın 3.41 katına kadar yükseldiği tespit edilmiştir (bakınız Tablo 4).

Modül 6'daki kazıkların tekrar çakım ile ilk çakım kapasiteleri arasındaki oranlar ve diğer tekrar çakım yapılan kazıkların kapasite artış oranları arasında önemli farklılıklar gözlemlenmektedir. Modül 6'daki kazıkların kapasite artış oranları, tekrar çakım aralıkları nispeten daha uzun olmasına rağmen daha düşük kalmıştır. Bu farklılığın nedenleri jeolojik ortam ve penetrasyon derinlikleri olarak açıklanabilir. Modül 6'daki jeolojik ortam, KS-1 sondaj verileri ile değerlendirilebilir. SK-1 ile SK-3 karşılaştırıldığında, SK-1'deki kum ara tabakası daha ince olup, bu tabakanın alt seviyelerinde SPT değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4 tekrar çakım sonuçları incelendiğinde geçen süre ile direnç artış oranlarının paralellik göstermediği görülmektedir. Tekrar çakımın ilk çakımdan en az 20 gün sonra yapılması tavsiye edilmektedir (Sawant ve ark., 2013). Tablo 4 bu çerçevede incelendiğinde ilk çakımdan ortalama 37 gün sonra çakılan Modül 6 tekrar çakım kazık direnç artışlarının, ortalama 7 gün sonra tekrar çakım yapılan Modül 2 kazıklarından yüksek olmadığı görülmektedir. M02D6 ve M02C6 kazıklarının tekrar

kazık çakımları aynı modül içindeki 2 ve 3 gün sonra tekrar çakım yapılan kazıklardan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu, jeolojik ortamdaki sondajlarla net bir şekilde ortaya konamayan zemin sınıfı değişkenliği, tabaka kalınlığı ve ceplerden kaynaklanabilir.

Modül 3, Modül 4 ve Modül 5 tekrar çakım kazıklarının direnç artışları birbiriyle karşılaştırıldığında birkaç kazık dışında her bir modül bazında direnç artış oranlarında paralellik olduğunu söylemek yanlış olmaz. Bu durum bu vaka için tekrar çakım kazıklarında Şekil 5'de verilen zemin jeolojik farklılıklarının ilk çakımdan sonra geçen zaman faktöründen daha etkin olabileceğini göstermektedir. 6 nolu Modül de tekrar çakımları 25-52 gün içinde gerçekleştirilirken direnç artış oranları 1.46 ile 1.81 arasında değişmektedir. Geçen süre ve diren artış oranı arasında tam bir paralellik görülmemektedir. Kapasite artış oranlarının dağılımında zemin karakteristiği öne çıktığı söylenebilir. SK-3'ün her iki yanındaki M04D7 ve M05D3 kazıklarının kapasite artış oranları 1.78 ve 1.79 olarak paralellik göstermektedir. M6 içindeki tekrar çakım kazıklarının kapasite artış oranlarının çoğunluğu paralellik göstermektedir. Bu durum SK-1 noktasındaki zemin karakteristiğine bağlanabilir.

Saha ve laboratuvar sonuçlarına bağlı olarak kohezyonlu zeminlerde zamana bağlı sürtünme kapasitesi artışının tayini için çalışmalar mevcuttur (Komurka ve ark., 2003) ancak bu makalenin verilerini temel aldığı projede bunlara ilave yapacak kadar uzun süreli ve kısa süreli denemeler yapmak mümkün olmamıştır.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Yarımca Ro-Ro Limanı inşaatında, proje teknik şartnamesi ve ilgili standartlara uygun olarak 436 adet kazık çakılmıştır. Kazık çakımlarında %100 dinamik test kullanılarak, çakım ile kazık taşıma kapasiteleri tespit edilmiştir. Bu kazıklardan 24'ünde, ilk çakımdan belirli günler sonra tekrar çakım yapılmış ve zamanla kazık taşıma kapasitesindeki değişim incelenmiştir. Tekrar çakım yapılan tüm kazıklarda kapasite artışları tespit edilmiştir. Kazık kapasite artış oranları 1.46 ile 3.41 kat arasında değişkenlik göstermektedir. Yapılan değerlendirmelerde, toplam kapasite artışlarında çevre sürtünme direncinin, uç direncine kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kapasite artış oranları ile tekrar çakım zaman aralıkları arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Konsolidasyonun bu kapasite artışlarına katkısını net bir şekilde ortaya koymak için, zemin türüne bağlı olarak çok daha uzun zaman aralıklarında kapasite değişimlerinin gözlemlenmesi gerektiği düşünülmektedir.

Tespit edilen kazık taşıma kapasitesi artış oranları oldukça yüksektir. Kazıkların zaman içindeki artan/azalan kapasite değişimi, geoteknik alanında araştırma yapan araştırmacıların yeni ilgi alanlarından biridir. Literatür taramalarında, çalışmaların daha çok kapasite artışlarıyla ilgili olduğu görülmektedir. Özellikle, kazık çakımı yapılan zeminin özellikleri ve ilk çakımdan sonra geçen

zamana bağlı olarak kapasite artışının formüle edilmesine yönelik araştırmalar bulunmaktadır. Ancak, henüz üzerinde ortak görüş birliğiyle oluşturulmuş, standardize edilmiş bir formüle ulaşılamamıştır. Tespit edilen kapasite artışlarının belli oranda kullanılması düşünülen projelerde, tekrar eden deneylerle desteklenmemiş ve standardize edilmemiş yaklaşımlar olması nedeniyle kazıkla temel yapıda istenmeyen deformasyonların ortaya çıkmasına sebep olabileceği hesaba katılmalıdır.

Kazık taşıma kapasitesi artışını (pile/soil set-up) tespit etmek için, kazık en az iki kez, çoğunlukla dinamik test yöntemi kullanılarak ölçülmektedir. Direnç artışı için ölçüm zamanlaması en önemli ölçüttür. İlk deney çakımın hemen sonunda, ikincisi ise proje koşullarına göre mümkün olduğunca uzun bir süre sonra gerçekleştirilmelidir.

Boşluk suyu basınç azalması, kazığın kısa dönemli direnç artışını açıklayabilir; fakat uzun dönemde kaydedilen direnç artışları, efektif gerilme artışlarından bağımsız, muhtemel diğer nedenlere bağlı olabilir. Aşırı boşluk suyu basıncının dağılması, kazık çapının karesi ile doğru orantılı, zemin yanal konsolidasyon katsayısı ile ters orantılıdır. Bu sebeple, büyük çaplı kazıkların direnç artışları, küçük çaplı kazıklardan daha uzun sürer. Aynı durum dikkate alındığında, kazık grubunun direnç artışı, tek bir kazığın direnç artışına göre daha uzundur. Kazık kapasite artış oranının tespitine yönelik, zemin araştırma çalışmaları kapsamında veya kesin kazık tasarımı öncesinde, kazık ön yükleme deneyleri gibi saha deneylerinin geliştirilmesine yönelik akademik araştırmalar yapılmaktadır. Kesin tasarım öncesinde bu tür yöntemlerin geliştirilmesi ve bu yolla kapasite artışlarının formüle edilmesi, daha ekonomik projelerin gerçekleştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, vaka analizi ve veri paylaşımı ile bu alanda yapılmakta olan çalışmalara katkı sağlandığı düşünülmektedir. Kazık kapasitesinin hızlı ve çakıma paralel ölçülebildiği dinamik test yönteminin kullanıldığı projelerde, daha fazla kazıkta tekrar çakım yapılması; zemin özellikleri, tekrar çakım zaman aralığı, kazık boyu ve kazık uzunluğu gibi önemli faktörlerin sahada kontrollü tespiti, bu alandaki çalışmalara katkı sağlamak amacıyla önerilmektedir.

Teşekkür

Yazarlar Yarımca RO-RO Terminaline ait verilerin kullanılmasına izin verilmesinden dolayı Sayın Murat Çağatay'a ve kendisinin nazarında Yatırımcı firmalara teşekkür ederler.

Yazarların Katkısı

İnce: Veri toplama, taslağın oluşturulması, revizyon

Karakaş: Taslağın oluşturulması, revizyon

Coruk: Verilerin analizi ve yorumlanması, revizyon

Yüksel: Dinamik test modellerinin açıklanması ve yorumlanması

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur

Kaynaklar

Ateş B, Şadoğlu E (2022a) Experimental and Numerical Investigation of Load Sharing Ratio for Piled Raft Foundation in Granular Soils. KSCE J Civ Eng, 26, 1662–1673, https://doi.org/10.1007/s12205-022-1022-4."

Ateş, B., Şadoğlu, E. (2023) Experimental Investigation for Group Efficiency of Driven Piles Embedded in Cohesionless Soil. KSCE J Civ Eng. https://doi.org/10.1007/s12205-023-1580-0."

Ateş B, Şadoglu E (2022b) Experimental and Numerical Investigation for Vertical Stress Increments of Model Piled Raft Foundation in Sandy Soil. Iran J Sci Technol Trans Civ Eng, 46, 309–326, https://doi.org/10.1007/s40996-021-00618-7.

Ateş B, Şadoğlu E (2021a) Experimental Investigation of Optimum Piles Spacing for Piled Raft Foundation in Sandy Soils. Technical Journal, 32 (1), 10477-10494, DOI: 10.18400/tekderg.644885 (Lines 16-21 of page 3).

Ateş, B., Şadoğlu, E. (2021b) Experimental and Numerical Investigation of Single Pile Subjected to Vertical Load in Sand. 3rd International Conference on Advanced Engineering Technologies, Bayburt, Turkey.

Ateş, B., Şadoğlu, E. (2021c) Experimental Investigation of Pile Addition and Length on Bearing Capacity and Settlement of Rafts on Loose Sandy Soil, Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 2, 025601 (399-407) DOI: 10.35414/akufemubid.863095.

Ahlinhan M. F., Adjovi E. C. (2020) Setup of axial bearing capacity of open-ended tubular steel piles driven in sand, Studia Geotechnica et Mechanica; 42(1); 74–82.

API WSD RP-2A Planning, Designing and Constructing Fixed Offshore Platforms, American Petroleum Institute, 2000 (with later errata and supplements).

Basu, P., Salgado, R., Prezzi, M. and Chakraborty, T. (2009). A method for accounting for pile set up and relaxation in pile design and quality assurance. Joint Transportation Research Program, SPR-2930.

Ciavaglia, F., Carey, J., Diambra, A. (2017). Time-dependent uplift capacity of driven piles in low to medium density chalk. Géotechnique Letters, 7(1), pp. 90–96.

Chimdesa, F.F., Chimdesa, F.F., Jilo, N.Z. et al. Numerical analysis of pile group, piled raft, and footing using finite element software PLAXIS 2D and GEO5. Sci Rep 13, 15875 (2023). https://doi.org/10.1038/s41598-023-42783-x

ECAP, (2017). Foundation design for deck on piles berth. Yarımca Ro-Ro Terminal Development Project. (Yayınlanmamış rapor).

Eurocode 7 (2004). Geotechnical Design-Part 1: General rules, BS-EN 1997-1:2004, BSI.

Geosan, (2017). Soil investigation interpretative report. Yarımca RO-RO Terminal Development Project. (Yayınlanmamış rapor).

Komurka, V. E., Wagner, A. B., and Edil, T. B. (2003). Estimating soil/pile set-up. Final Report Submitted to the Wisconsin Department of Transportation. Wisconsin Highway Research Program #0092-00-14, 55 pp.

Lee, M. L., Ming, J.W.S., Kok Sien Ti, K. S., Leong, L.T., Wai1, Y.T. (2019) Empirical equations for predicting pile/soil setup effect. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 527 (2019) 012014 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/527/1/012014.

Lua Hoang Thi, Xi Xiong, Tatsunori Matsumoto (2024) Effect of pile arrangement on long-term settlement and load distribution in piled raft foundation models supported by jacked-in piles in saturated clay. SOILS AND FOUNDATIONS 64(2):101426. https://doi.org/10.1016/j.sandf.2024.101426.

Mert, M. ve Özkan, M.T. (2017) Statik ve dinamik kazık yükleme deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve karşılaştırılması. 7. Geoteknik Sempozyumu 22-23-24 Kasım 2017, İstanbul

Pile Dynamics, Inc. (PDA) (2012). Manual of the pile driving analyzer (Appendix A case method wave mechanics, theory and derivations, examples, and practice problems. 30725 Aurora Road Cleveland, OH 44139 USA www.pile.com

Pestana, J. M., Hunt, C. E. and Bray, J. D. (2002). Soil deformation and excess pore pressure field around a closed-ended pile. J. Geotechn. Geoenviron. Eng., 128, (1), 1–12.

Randolph, M. F., Carter, J. P. and Wroth, C. P. (1979). Driven piles in clay – the effects of installation and subsequent consolidation. Geotechnique, 29, (4), 361–393.

Rausche, F. (2015). The case method and the pile driving analyzer® (PDA) & PDPI June 2015 – PDA and case method. 2015 Pile Dynamics, Inc.

Sawant, V. & Shukla, Sanjay & Sivakugan, Nagaratnam & Das, B. (2013). Insight into pile set-up and load carrying capacity of driven piles. International Journal of Geotechnical Engineering. 7. 71-83. 10.1179/1938636212Z.0000000004.

Seed, H. B. and Reese, L.C. 1955. 'The action of soft clay along friction piles', Proc. American Society of Civil Engineers 81, Paper 842.

Soderberg, L. O. (1961). Consolidation theory applied to foundation pile time effects. Geotechnique, 11, (3), 217–225.

Stuart C. J., Sandford T. C., Set-up Factors for Driven Piles Through the Presumpscot Formation, 2015 Symposium on the Presumpscot Formation, Portland, ME.

Tomlinson, M. J. (1986). Foundation design and construction (5th edition). Singapore: ELBS.

Tomlinson, M., Woodward, J., (2008). Pile design and construction practice. 5th Edition.

Yang, N. C., (1970). Relaxation of piles in sand and inorganic silt. J. Soil Mech. Found. Div., 96, 395–409.

Wang, Z., Zhao, C., Zhang, W. (2023). Multi-objective design and optimization of squeezed branch pile based on orthogonal test. Scientific Reports, 13(1) https://doi.org/ 10.1038/s41598-023-49936-y

Gürlen, Ü., Sağlam, V. (2024). Marmara Bölgesindeki Depremlerin Derin Öğrenme, Markov Zincirlerinin Durağan ve Limit Dağılımı Yöntemleri ile Tahmini. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1858-1872.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1858-1872, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1492849

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Marmara Bölgesindeki Depremlerin Derin Öğrenme, Markov Zincirlerinin Durağan ve Limit Dağılımı Yöntemleri ile Tahmini

Ülkü GÜRLEN[1*], Vedat SAĞLAM[2]

Öz

Bu çalışma Marmara Bölgesi'nde (39.500 -41.500) kuzey, (26.000 -32.500) doğu koordinatları arasında, 1956-2022 yılları arasında meydana gelen M≥4 olan 606 deprem verisi Markov Zincirleri ve Derin Öğrenme yöntemleri ile analiz edilecek olup, söz konusu sınır, çalışmanın sismoteknotik bölgesi olarak kabul edilmiştir. Çalışmada, aletsel büyüklüğü dörtten daha küçük (M<4) depremlerin sismik tehlike oluşturmayacağı varsayılmıştır. Çalışmada kullanılan deprem büyüklüğü rastgele değişkeni Markov zincirlerinde yedi durumda incelenerek bu durumlar için tekrarlanma yılları elde edilmiştir. Yapay sinir ağları kullanılarak elde edilen test verilerine de markov zincirlerini üç durumda inceleyerek tahminler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deprem, Markov zincirleri, Yapay Sinir Ağları, Derin Öğrenme, Tahmin.

Prediction of Earthquakes in the Marmara Region Using Deep Learning, Stationary Markov Chains and Limit Distribution Methods

Abstract

In this study, 606 earthquake data with M≥4 that occurred between 1956 and 2022 in the Marmara Region between (39,500 -41,500) north–(26,000 -32,500) east coordinates will be analyzed with Markov Chains and Deep Learning methods, and the boundary in question will be analyzed using Markov Chains and Deep Learning methods. was accepted as the seismotechnotic region of the study. In the study, it was assumed that earthquakes with an instrumental magnitude of less than four (M<4) would not pose a seismic hazard. The earthquake magnitude random variable used in the study was examined in seven cases in Markov chains and the recurrence years were obtained for these cases. Markov chains were examined in three cases on the test data obtained using artificial neural networks and predictions were obtained for the situations.

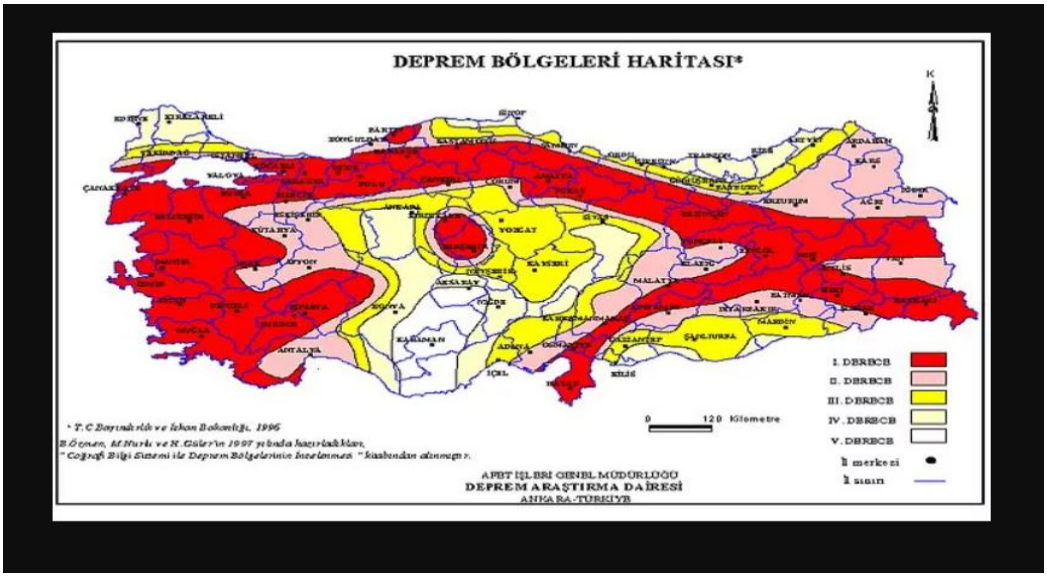
Keywords : Earthquake, Markov Chains, Artificial Neural Networks, Deep Learning, Prediction.

[1]Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü, Sinop, Türkiye, ulkugurlen@sinop.edu.tr
[2]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi İstatistik Bölümü, Samsun, Türkiye, vsaglam@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 31.05.2024 **Kabul/Accepted:** 02.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

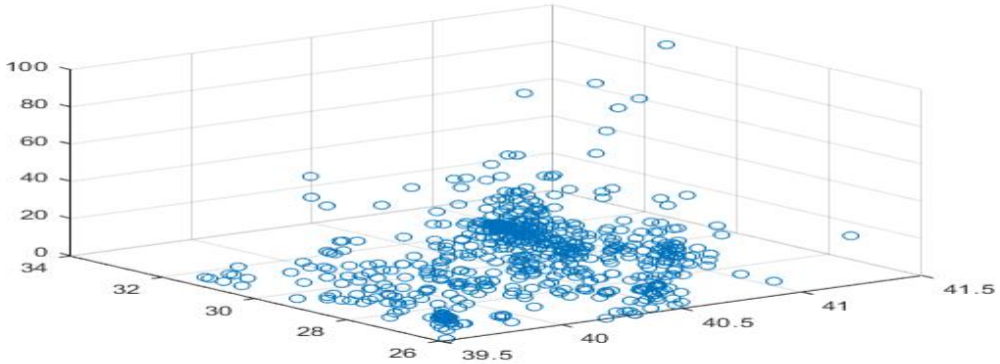
1. Giriş

Bilindiği üzere deprem ülkemizde meydana gelen en önemli doğal afetlerden biridir. Depremlerin meydana getirdiği can ve mal kaybını önlemek amacı ile hükümetler ciddi önlemler almak zorundadır. Bu yüzden depremlerin önceden tahmin edilmesi mümkün olmasa da istatistik bilimi ile bu konuya ışık tutulabilir. Türkiye önemli bir deprem kuşağı üzerinde bulunmaktadır. Yani çok yüksek sismik tehlike altındadır. Buna ilişkin harita Şekil 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Türkiye deprem bölgeleri haritası

Nüfus yoğunluğundan ve önemli bir sanayi merkezi olmasından dolayı Marmara Bölgesindeki sismik hareketlerin istatistiksel olarak incelenmesi gerekmektedir. Söz konusu bölge ve yaşanan depremlerin derinliklerine göre üç boyutlu grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1956-2022 Yılları arasında (39.500 - 41.500) kuzey, (26.000 - 32.500) doğu koordinatları içinde gerçekleşen depremlerin derinliklerine göre üç boyutlu grafiği

Her ne kadar deprem incelemelerinde, depremin tam olarak ne zaman ve nerede meydana geleceğini kestirmenin mümkün olmadığı ifade edilmekle birlikte, istatistik biliminin yapısı gereği, veriler üzerinde yapılabilecek uygun analizler ile bu probleme az ya da çok bazı tahmini yaklaşımlar sunulabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla, deprem verileri kullanılarak stokastik süreçlerin önemli bir dalı olan markov zincirleri ve yapay sinir ağları yöntemleri ile tahminlerinin karşılaştırılarak geleceğe yönelik bazı sonuçlar çıkartılmaya çalışılacaktır. Markov zinciri meteoroloji, hidroloji, jeoloji gibi bilim dallarında tekrarlanan olayların incelenmesinde sıkça kullanılır. Bu zincirler, başlangıç ve geçiş olasılıkları ile belirli bir adım sayısı için olası durumların olasılıklarının hesaplanmasında yardımcı olur. Markov zincirlerinin en temel özelliği geçiş olasılıkları matrisine sahip olmasıdır. Bu matrisler, sistemdeki durumların geçiş olasılıklarını belirtir ve bu durumlar arasındaki geçiş olasılıklarını tanımlar. Bu nedenle, Markov zincirleri, sürekli olarak gözlenen veya tahmin edilen olayların gelecekteki olasılıklarını modellemek için güçlü bir araçtır. Markov zincirlerinin üç önemli elemanı vardır. İlk olarak, zaman içerisinde olabilecek tüm olası durumların listesi, ikinci olarak, meydana gelme halinde bulunduğu durum ve olasılık vektörünü değiştiren olaylar ve son olarak geçiş matrisi ise belli bir durumda olan sistemin bir olay sonucunda hangi olasılıkla hangi duruma geçeceğini gösterir (Karlin and Taylor, 2011).

Yapay Sinir Ağları, genellikle "insan beyni ve biyolojik sinir sisteminin işleyişini bilgisayarlar üzerinde taklit etmeye çalışan sistemler" olarak tanımlanır. Bir sinir ağının davranışı, bağlantıda bulunan hatların ağırlık değerleri ile ölçülür. Bu ağırlıklar sayesinde ağ öğrenmeye başlar ve daha sonra genelleme yapar. Yapay sinir ağlarının yapısında, nöronlar (yapay sinir hücreleri), bağlantılar ve öğrenme algoritması olmak üzere üç ana bileşen bulunur. Nöronlar, bir yapay sinir ağının temel işlem elemanlarıdır. Ağ içindeki nöronlar, probleme etki eden faktörlere göre bir veya birden fazla girdi alırlar ve problemden beklenen sonuç sayısı kadar çıktı üretirler. Deprem tahmin modeli oluşturmak ve modelden çıktı almak için modele girdi olarak verilecek olan veriler, Girdi (X'ler) ve Çıktı (Y'ler) olarak sıralanmalıdır. Kullanılan deprem veri seti tarih, saat, enlem, boylam, derinlik ve büyüklük bilgilerinden oluşmaktadır. Girdiler, Zaman, Enlem, Boylam ve Derinlik verilerini içerirken, çıktı olarak ise büyüklük bilgisi alınmaktadır. Tablo 1'de belirtilen tarih ve zaman bilgileri, zaman damgasına çevrilerek bir girdi olarak kullanılmıştır.

Tablo 1. Düzenlenmiş deprem verileri

Tarih	Zaman	Enlem	Boylam	Derinlik	xM(Büyüklük)	Zaman Damgası
6.01.1956	12:15:44.60	40,3900	26,2900	10,00	5,60	465344
6.01.1956	14:52:59.10	41,0000	30,2000	10,00	5,20	474779
20.02.1956	20:31:43.80	39,8900	30,4900	40,00	6,40	4383103
23.02.1956	06:04:36.90	39,7600	30,1700	60,00	5,40	4590276
14.07.1956	19:01:07.20	40,3200	30,9000	40,00	4,80	16905667

Bu çalışma kapsamında büyüklük rastgele değişkeninin geçiş olasılıkları matrisi ve çeşitli büyüklükler için depremlerin tekrarlanma yılları elde edildi. Literatürde, deprem tahmini ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Hemen hemen tüm makina öğrenme algoritmaları, modellenme teknikleri ve regresyon analizleri deprem tahmin çalışmalarında kullanılmıştır. Yapay Sinir Ağları (YSA) en çok kullanılan ve en yakın tahmin modeli olarak öngörülmüştür. Tahmin konusunda bu iki yöntemin birlikte karşılaştırılması ile ilgili çalışmalar literatür taramaları sonucunda görülmemiştir. Bu sebeple söz konusu yöntemlerin modellerinin istatistiksel bakımdan bilinen uygulamalarının yanında, deprem verileri için kullanılmış olmaları, bu çalışmanın kapsamı bakımından önem kazanmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kesikli Parametreli Markov Zinciri

Tanım 2.1. $\{\xi_n,\ n \geq 0\}$ stokastik süreci tüm n doğal sayıları ve a_n durumları için aşağıdaki özelliği sağlarsa bu sürece kesikli parametreli Markov zinciri bu özelliğe de Markov özelliği veya belleksizlik özelliği denir.

$$P(\xi_n = a_n|\xi_0 = a_0, \xi_1 = a_1, \dots, \xi_{n-1} = a_{n-1}) = P(\xi_n = a_n|\xi_{n-1} = a_{n-1}) \quad (1)$$

2.2. Stokastik Matris ve Geçiş Matrisi

$V = (v_1,\ v_2\ , \dots\ , v_n\ )$ vektörü $\forall\ v_j \in V\ için\ v_j \geq 0$ ve $\sum_{j\in E}\ v_j = 1$ koşullarını sağlıyorsa, V vektörüne olasılık vektörü denir. Her satırı bir olasılık vektörü olan kare matrise Stokastik Matris veya Markov Matrisi denir. Özel olarak bir Stokastik matrisin sütunları toplamı da bire eşit ise bu matrise çift stokastik matris denir. Stokastik matrisin herhangi bir kuvveti ve iki stokastik matrisin çarpımları da yine stokastik matristir. Durum uzayı $E = \{0,1,2, \dots\}$ olan bir Markov zincirinin n adım geçiş olasılıklarının oluşturduğu matrise n adım geçiş matrisi denir. Aşağıdaki gibi oluşturulur.

$$P^n = \begin{bmatrix} p_{00}^{(n)} & p_{01}^{(n)} & \cdots & p_{0j}^{(n)} \cdots \\ p_{10}^{(n)} & p_{11}^{(n)} & \cdots & p_{1j}^{(n)} \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ p_{i0}^{(n)} & p_{i1}^{(n)} & \cdots & p_{ij}^{(n)} \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{bmatrix} \quad (2)$$

Burada $n = 1$ için 1 adım geçiş matrisi elde edilir. Bu matris sonlu ya da sonsuz boyutlu olabilir.

2.3. Markov Zincirinin Durağan ve Limit Dağılımı

$\{\xi_n \ , n\geq 0\}$ bir homojen M.Z ve bunun bir adım geçiş matrisi P olsun. Eğer

$$\pi P=\pi \quad (3)$$

eşitliğini sağlayan bir π olasılık vektörü varsa π ye Markov zincirinin durağan dağılım denir. Burada

$$\pi = (\pi_0,\pi_1, \dots,), \qquad \pi_i \geq 0, \qquad \sum_{i=0}^{\infty} \pi_i = 1 \quad (4)$$

$\{\xi_n \ , n\geq 0\}$ homojen bir Markov zinciri ve $m>0$ için $P^m>0$ olduğunda (buradaki P regular matristir)

$$\lim_{n\to\infty} P^n = \pi' \quad \text{veya} \quad \lim_{n\to\infty} P_j^{(n)} = \pi_j \quad (5)$$

varsa π' e ya da π_j dizisine Markov zincirinin limit dağılımı denir. Burada π' matrisinin satırları aynı ve yukarıda tanımlanan π durağan dağılımına eşittir.

Bir Markov zincirinin limit dağılımı varsa durağan dağılımı da vardır. Limit dağılımı yoksa durağan dağılımı olabilir.

Tanım 2.3.1. Eğer limit dağılımı Markov zincirinin başlangıç durumuna bağlı değil ise ve her M_{jj}. j'den j'ye ortalama dönüş zamanı (tekrarlanma zamanı).

bir $\pi_k > 0$ ise bu tür dağılıma ergodik dağılım denir ve bu Markov zincirinin durumlarının ergodik olması ile aynı anlama gelir.

Teorem 2.3.1. Tüm durumlar pozitif rekurent indirgenemez bir Markov zinciri olduğunda bu zincir bir tek durağan dağılıma sahiptir. Bununla birlikte $\forall j \epsilon E$ için $\pi_j = 1/M_{jj}$ 'dir (Sağlam ve ark., 2023)

2.4. Yapay Sinir Ağları (YSA)

YSA, birbirleri ile bağlantılı yapay sinir hücrelerinden oluşan bir sistemdir. Yapay sinir hücreleri (YSH) aşağıdaki varsayımları temel almaktadır:

1. Bilgi işleme süreci nöron olarak adlandırılan basit elemanlardan meydana gelir.

2. Sinyaller nöronlar arasındaki bağlantılar ile iletilirler.
3. Nöronlar arasındaki her bir bağlantı bir ağırlık değerine sahiptir.
4. Her bir nöronun net çıktısı, net girdisinin bir aktivasyon fonksiyonundan geçirilmesi ile elde edilir.

İnsan sinir sistemi Şekil 3'de gösterildiği gibi alıcı sinirler (receptors), beyin ve tepki sinirleri (effectors) olmak üzere üç blokta incelenebilir.

Şekil 3. Biyolojik Sinir Sisteminin Blok Gösterimi

Alıcı sinirler (receptors) organizma içerisinde ya da dış ortamlardan aldıkları uyarıları, beyine bilgi ileten elektriksel sinyallere dönüştürür.

Yapay Sinir Ağlarında yapılan temel işlem; modelin en iyi skoru vereceği w(ağırlık parametresi) ve b (bias değeri) parametrelerinin hesabını yapmaktır. Her bir sinir hücresi aynı şekilde hesaplanır ve bunlar birbirine seri ya da paralel şekilde bağlanır. Yapay sinir hücreleri, matematiksel olarak,

$$y(\boldsymbol{x}) = \sum_{i=1}^{N}(w_i x_i + b) \quad (6)$$

şeklinde ifade edilen işlem neticesinde aldıkları giriş değerlerini belli eşik değerlerinden geçirerek çıkış değeri olarak iletirler. Yapay sinir hücresine ait kavramlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- x : Giriş değerleri (input)
- w : Ağırlık (weight)
- b : Sapma (bias)
- f : Aktivasyon fonksiyonu (activation function)
- y : Çıkış değeri (output)

Yapay sinir hücresi beş ana bileşenden oluşur:

Girdiler: Nöronlara gelen verilerdir. Bu girdiler, biyolojik sinir hücrelerinde olduğu gibi toplanmak üzere nöron çekirdeğine iletilir.

Ağırlıklar: Gelen bilgiler, çekirdeğe ulaşmadan önce geldikleri bağlantıların ağırlığıyla çarpılarak iletilir. Bu, girdilerin üreteceği çıktı üzerindeki etkiyi ayarlamak için kullanılır.

Toplama Fonksiyonu (Birleştirme Fonksiyonu): Ağırlıklarla çarpılarak gelen girdileri toplayarak nöronun net girdisini hesaplar.

Aktivasyon Fonksiyonu: Önceki katmandaki tüm girdilerin ağırlıklı toplamını alır ve daha sonra bir çıkış değeri üretir. Bu fonksiyon genellikle doğrusal olmayan bir fonksiyondur (örneğin, ReLU veya sigmoid), ve çıktıyı bir sonraki katmana iletilmek üzere hazırlar.

Çıktılar: Aktivasyon fonksiyonundan gelen değer, nöronun çıktı değeridir. Her nöronun birden fazla girdisi olabilir, ancak yalnızca bir çıktısı vardır. Bu çıktı, istenilen sayıda başka nörona bağlanabilir.

2.4.1. Yapay sinir ağlarında tahmin

Girdi değerlerini kullanarak tahmin çıktıları üreten yapay sinir ağları, çeşitli alanlarda önemli bir rol oynar. Geliştirilen modern yapay sinir ağları, geleceği öngörmek, belirsizlik altında belirli bir konuyu tahmin etmek, kaynak kullanımını optimize etmek veya belirli süreçlerin önceliklerini belirlemek gibi birçok alanda kullanılır. Örneğin, hava tahmini, deprem tahmini, hisse senedi tahmini, talep tahmini, hastanın kanser riskini belirleme gibi birçok tahmin edici bilgiyi üretmek için kullanılabilirler. Bu amaçlarla kullanılan bazı sinir ağı yöntemleri arasında Geri Yayılım (Back-Propagation), Yönlendirilmiş Rastsal Tarama (Directed Random Search), Yüksek Dereceli Sinir Ağları (Higher Order Neural Networks), Geri Yayılım içinde SOM (Self Organizing Map into BackPropagation), Radyal Tabanlı Fonksiyon (Radial Basis Function, RBF) yöntemleri bulunmaktadır (Karcı ve Şahin, 2022).

2.4.2. Derin öğrenme

Derin öğrenme verilen bir veri seti ile sonuçları tahmin eden birden fazla katmandan oluşan yapay sinir ağı algoritmalarını kapsayan bir makine öğrenme yöntemidir. Derin öğrenme, verilerin fazla boyutlu olanlarını düşük verilere çevirerek öğrenmeyi amaçlar.

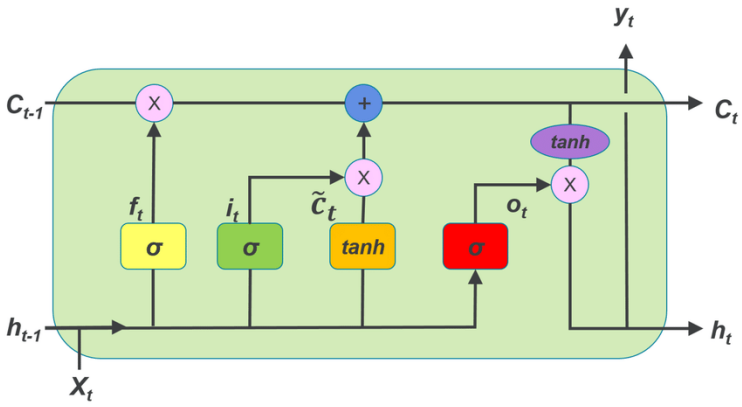
Bu kavramda, ilerleyen donanımlar ile eğitimin süre ve maliyetlerini düşürerek, büyük veriler ile birlikte eğitim için gereken terimlere kolayca ulaşılabilmeyi sağlar. Derin öğrenme algoritmalarının başarımının yüksek olmasındaki en önemli etken derin ağın çok fazla sayıda veri ile eğitilebilmesidir.

Derin öğrenme diğer yapılara kıyasla: karmaşık yapıdaki yapıları çözümleme, az çevre (kullanıcı) müdahalesi ve yüksek seviye soyutlamaları analiz etmede, çok büyük örnekleri ve etiketsiz verileri değerlendirebilmede diğer yöntemlere göre daha iyi başarılar göstermektedir. Çok farklı türde derin öğrenme mimarileri bulunmaktadır.

Birçok derin öğrenme mimarisi bulunmaktadır. Bu çalışmada Uzun Kısa Dönemli Bellek (UKDB) kullanıldığı için bu mimari yöntem açıklanacaktır.

2.4.3. Uzun kısa dönemli bellek (UKDB)

UKDB yapısı, bilginin hücre içine veya dışına akışını kontrol eden kapılardan oluşur. Girdi olarak verilen kapı, yeni gelen bilginin hafızaya ne zaman girmesi gerektiğini belirlerken, unutma-hafıza kapısı mevcut bilginin unutulmasını sağlayarak yeni verilerin hatırlanmasını denetler. Çıkış aşaması ise hücredeki bilginin hücrenin çıkışında ne zaman kullanılacağını belirler. Bu yapının yapısını Şekil 4'te görebiliriz.



Şekil 4. UKDB Yapısı

Uzun ve kısa süreli bellek ağları, geçmiş bilgilerin mevcut bilgiyi açıklaması ve gelecek bilginin tahmin edilmesi gibi önemli görevlerde etkili bir rol oynar. Bu bellek ağlarının ana bileşeni depolama bloğu olarak adlandırılan birimdir. Uzun ve kısa süreli bellek blokları, giriş, çıkış ve unutma kapıları olmak üzere üç kapıya sahiptir. Bu kapılar, hücrenin yazılması, okunması ve sıfırlanması gibi işlemleri gerçekleştirir. Uzun ve kısa bellek hücre durumu, her blok arasında bilgi aktarımı için kritik bir bileşen olarak öne çıkar. Tüm hücreler, bu kapılar aracılığıyla kontrol edilir (Çam ve Duman, 2016). Giriş kapısı, açık hücreye giriş bilgilerini denetler, yeni verilere ne kadar bilgi aktarılacağını belirlemek için geçmiş geçidini kullanır ve çıktıyı hesaplarken ne kadar bilgi kullanılacağını kontrol eder.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Markov Zincirinin Durağan ve Limit Dağılımı Yaklaşımı ile Deprem Verilerinin Analizi

Marmara Bölgesi'nde (39.500-41.500) kuzey ve (26.000-32.500) doğu koordinatları arasında, 1956-2022 yılları arasında meydana gelen M≥4 olan 606 deprem verisi için Markov Süreçleri

yaklaşımıyla depremleri yedi durumda incelendi ve Tablo 2'de bu durumlara ait toplam deprem sayıları verildi (Garavaglia ve Pavani, 2011).

$\{\xi_n\ , n\geq 0\}$ Markov zinciri ve durum uzayı E={1,2,3,4,5,6,7}

Tablo 2. Çeşitli magnitüdlere ait oluşturulan durum uzayı ve toplam deprem sayıları

Magnitüd	Durumlar	Toplam Deprem Sayıları
4≤ M <4,5	1	356
4,5≤ M <5	2	172
5≤ M <5,5	3	52
5,5≤M<6	4	17
6≤M<6,5	5	3
6,5≤M<7	6	2
7≤M<7,5	7	4
		Toplam: 606

$\{\xi_n, n\geq 0\}$ Markov zinciri ve durum uzayı E= {1,2,3,4,5,6,7} başlangıç olasılıkları $P_1(0)=P(\xi_0=1)=356/606=0,5875$

$P_2(0)=P(\xi_0=2)=172/606=0,2838$

$P_3(0)=P(\xi_0=3)=52/606=\ 0,0858$

$P_4(0)=P(\xi_0=4)=17/606=\ 0,0281$

$P_5(0)=P(\xi_0=5)=3/606=0,005$

$P_6(0)=P(\xi_0=6)=2/606=0,0033$

$P_7(0)=P(\xi_0=7)=4/606=0,0066$

$P(0)=[P_1(0), P_2(0), P_3(0), P_4(0), P_5(0), P_6(0), P_7(0)] = [0,5875; 0,2838; 0,0858; 0,0281; 0,005; 0,0033; 0,0066]$ şeklindedir ve bir adım geçiş matrisi de aşağıdaki gibidir.

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} & P_{15} & P_{16} & P_{17} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} & P_{25} & P_{26} & P_{27} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} & P_{35} & P_{36} & P_{37} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} & P_{45} & P_{46} & P_{47} \\ P_{51} & P_{52} & P_{53} & P_{54} & P_{55} & P_{56} & P_{57} \\ P_{61} & P_{62} & P_{63} & P_{64} & P_{65} & P_{66} & P_{67} \\ P_{71} & P_{72} & P_{73} & P_{74} & P_{75} & P_{76} & P_{77} \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$P = \begin{bmatrix} 0.6845 & 0.2197 & 0.0648 & 0.0141 & 0.0028 & 0.0056 & 0.0085 \\ 0.5 & 0.3779 & 0.0872 & 0.0349 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3654 & 0.3846 & 0.1731 & 0.0385 & 0.0385 & 0 & 0 \\ 0.3529 & 0.4118 & 0.1765 & 0 & 0 & 0 & 0.0588 \\ 0.3333 & 0.3333 & 0.3333 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.5 & 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.25 & 0.25 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Bir adım geçiş olasılıkları arasında sıfıra eşit olanlar olmasına rağmen iki ve daha büyük adımlar için geçiş olasılıklarının tamamı sıfırdan büyük olduğundan zincirin bir adım geçiş matrisi regülerdir. Dolayısıyla bütün durumlar pozitif rekürent ve aperiyodiktir. Bu bağlamda bütün durumlar ergodiktir (Sağlam ve ark., 2023).

Eşitlik 8'de verilen bir adım geçiş matrisinin incelenmesiyle, yutucu ya da kapalı bir küme oluşturan durumların olmadığı görülüyor. Bu nedenle, bu Markov zincirinin indirgenemez olduğu ve bir limit dağılımına sahip olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, Türkiye'deki mevcut deprem dağılımının belirli bir zaman sonrasındaki durumu tahmin edilebilir. Limit dağılımı, başlangıç olasılıklarından bağımsız olduğundan, başlangıçtaki durumun ne olduğuna bakılmaksızın sabit kalır. Durumların deprem sayıları toplam deprem sayısına bölünerek başlangıç dağılımı bulunmuştur.

$$\pi_0' = [0{,}5875\ 0{,}2838\ 0{,}0858\ \ 0{,}0281\ 0{,}005\ 0{,}0033\ \ \ 0{,}0066] \quad (9)$$

Limit dağılımı, eşitlik (3)'den yararlanarak Microsoft Excel yardımıyla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bulunan limit dağılımı aşağıdaki gibidir:

$$\pi_1' = [0{,}5886\ \ 0{,}2827\ \ 0{,}0859\ \ 0{,}0264\ \ 0{,}0049\ \ 0{,}0033\ \ 0{,}0066] \quad (10)$$

Teorem 2.3.1'den $\pi_j = \frac{1}{M_{jj}}$, M_{jj}. j'den j'ye ortalama dönüş zamanı (tekrarlanma zamanı)

Buradan M_{11}=1/0,5886=1,7 M_{22}= 1/0,2827=3,54 M_{33}=1/0,0859=11,64 yani 4≤ M<4,5 arasında bir deprem in tekrarlanma yılı yaklaşık 2 yıl, 4,5≤ M<5 arasında bir depremin tekrarlanma yılı yaklaşık 4 yıl ve 5≤ M<5,5 arasında bir depremin tekrarlanma yılı ise yaklaşık 12 yıldır. Bu sonuçlar Tablo 3 olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 3. Markov modeli ile elde edilen tekrarlanma yılları

Magnitüd	Tekrarlanma Yılı
4≤M<4,5 (1.Durum)	2
4,5≤M<5 (2.Durum)	4
5≤M<5,5 (3.Durum)	12
5,5≤M<6 (4.Durum)	38
6≤M<6,5 (5.Durum)	204
6,5≤M<7 (6.Durum)	303
7≤M<7,5 (7.Durum)	152

Tablo 4. 2023-2032 yılları için deprem olasılıkları

Durumlar\ Yıllar	1	2	3	4	5	6	7
2023	0,5886	0,2827	0,0859	0,0264	0,0049	0,0033	0,0066
2024	0,5883	0,2819	0,0857	0,0264	0,0049	0,0033	0,0066
2025	0,5868	0,2810	0,0854	0,0263	0,0049	0,0033	0,0065
2026	0,5833	0,2793	0,0849	0,0262	0,0049	0,0033	0,0065

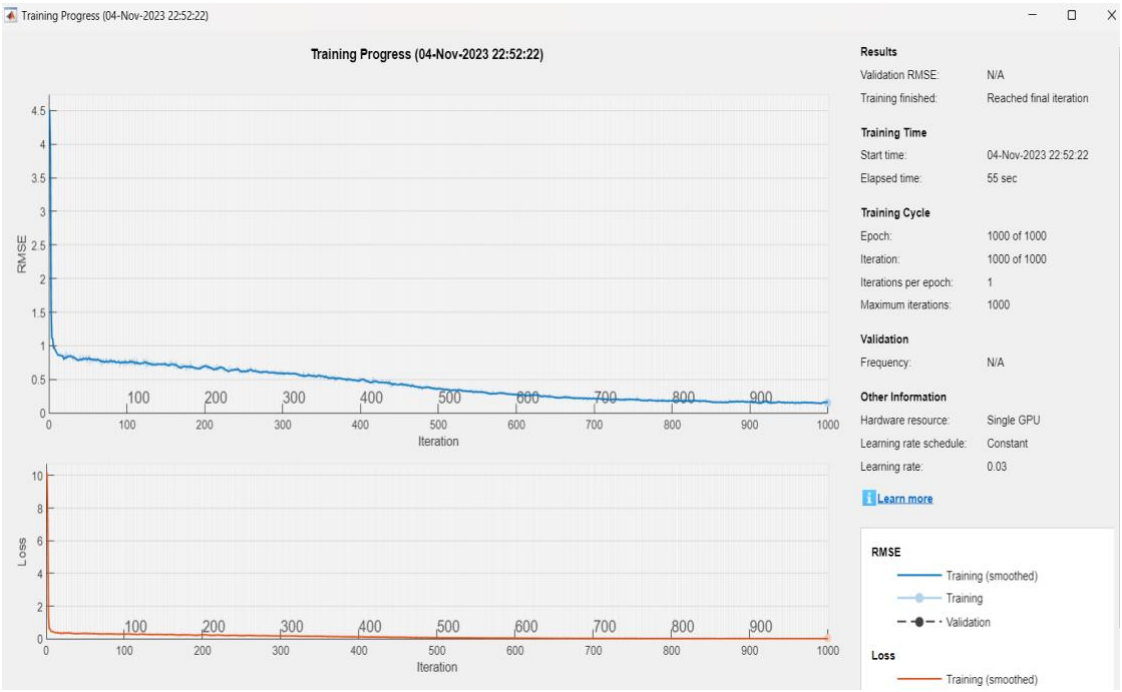
2027	0,5765	0,2761	0,0839	0,0259	0,0049	0,0032	0,0064
2028	0,5630	0,2696	0,0819	0,0253	0,0047	0,0032	0,0063
2029	0,5371	0,2572	0,0781	0,0241	0,0045	0,0030	0,0060
2030	0,4887	0,2340	0,0711	0,0219	0,0041	0,0027	0,0055
2031	0,4047	0,1938	0,0589	0,0182	0,0034	0,0023	0,0045
2032	0,2775	0,1329	0,0404	0,0124	0,0023	0,0016	0,0031

Türkiye'de oluşabilecek depremlere ait limit dağılımı, 2022 senesi başlangıç olarak alınarak tahmin edilmiştir (Tablo 4).

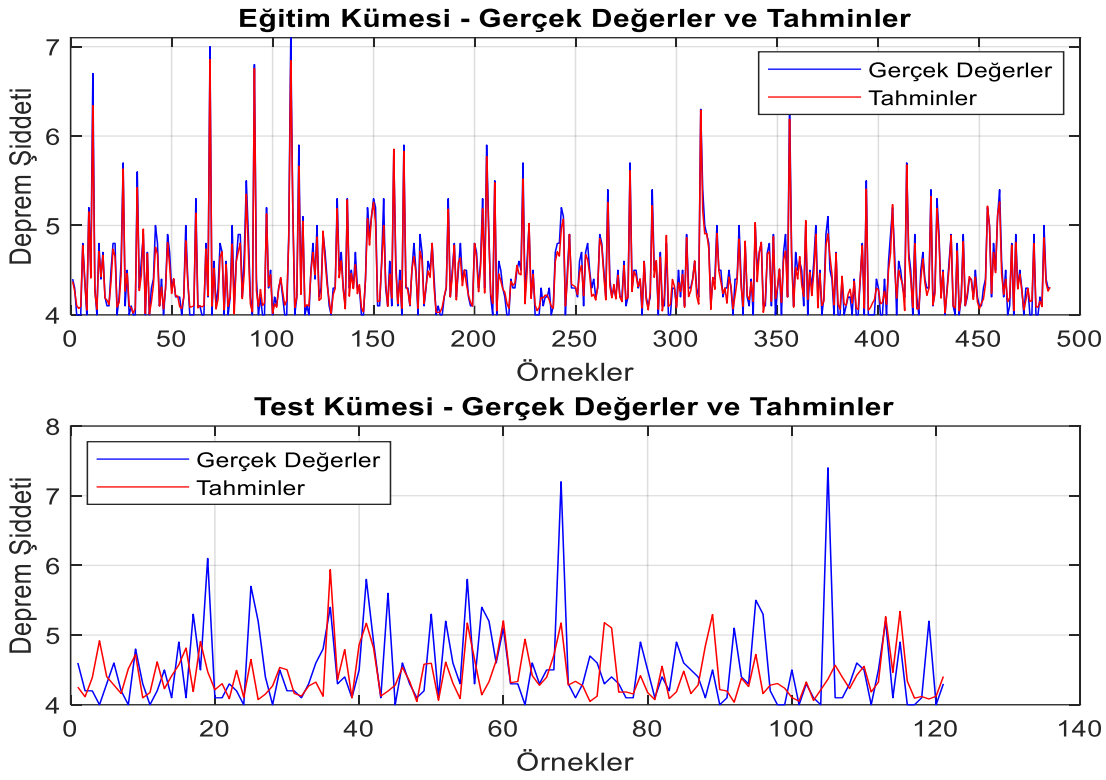
Eşitlik 8'deki başlangıç olasılıkları dikkate alınarak, sistemin n dönem sonraki durumu hakkında tahmin yapmak mümkündür. Eşitlik 7'de verilen bir adım geçiş matrisinden yararlanarak, durumlar arasında geçen zaman t = 1 yıl olmak üzere, 2023-2032 yıllarına ait deprem olasılıkları Tablo 4'de verilmiştir.

3.2. Deprem verilerinin YSA analizi

Verilere MATLAB paket programında YSA uygulandı ve veriler normalize edilerek UKDB metodu ile tahmin işlemi yapılmıştır. Derin Sinir Ağı Modeli dört girdi katmanı ve bir çıktı katmanı kullanılarak oluşturulmuştur. UKDB katmanı da bu girdiler arasında yer almaktadır. Burada girdi değişkenleri enlem, boylam, derinlik ve zaman damgası, çıktı ise magnitüd olarak alınmıştır. Ağın eğitimi aşamasında eğitim oranı %80 alınarak 485 eğitim verisi ve test oranı %20 alınarak 121 test verisi kullanıldı. Maksimum iterasyon sayısı 1000, öğrenme oranı ise 0,03 olarak belirlenmiştir. Ağın eğitimi için 'Adam' optimizasyon algoritması alındı. Seyreltme (Dropout) değeri olarak 0.5 kullanılmaktadır. Gizli katman sayısı 50 olarak alınarak eğitim işlemi başlatıldı ve Şekil 5 ile gösterildi. Öncelikle veriler %80 eğitim oranı ile eğitildi, %20 test oranı ile test edildi.



Şekil 5. YSA'nın UKDB ile eğitim programı



Şekil 6. Eğitim ve test kümesinin gerçek değerlere ve tahminlere ilişkin grafikleri

Şekil 6'de görüldüğü gibi eğitim verilerinde tahminler gerçek değerlere çok yakın iken test verilerinde büyüklüğü 4 ile 5 arasındaki deprem verilerini iyi tahmin ederken 5 ile 7,5 arasındaki deprem tahminlerinde büyük sapmalar görülmüştür.

Sonuç olarak Markov zincirleri yöntemiyle bulunan sonuçlar ile YSA'da bulunan sonuçlar birbirini desteklemektedir.

3.3. Yapay sinir ağları ile elde edilen test verilerine Markov zincirinin durağan ve limit dağılımı uygulaması

Yapay sinir ağlarında elde edilen 121 test verisinin, $\{\xi_n\ , n\geq 0\}$ Markov zinciri ve durum uzayı E={1,2,3}

Durum 1: Büyüklüğü 4≤ M <5

Durum 2: Büyüklüğü 5≤ M <6,3

Durum 3: Büyüklüğü 6,3≤ M <7,5

Bir adım geçiş matrisi şu şekildedir:

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}8447 & 0{,}1262 & 0{,}0291 \\ 0{,}8667 & 0{,}1333 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Markov zincirinin durağan dağılımı ve limit dağılımı aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$[\pi_1\ \pi_2\ \pi_3] \begin{bmatrix} 0{,}8447 & 0{,}1262 & 0{,}0291 \\ 0{,}8667 & 0{,}1333 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = [\pi_1\ \pi_2\ \pi_3] \text{ ve } \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 = 1 \quad (12)$$

denklemlerinden

$\pi=[\pi_1\ \pi_2\ \pi_3]=[\ 0{,}8513\ 0{,}124\ 0{,}0248\ ]$ markov zincirinin durağan dağılımı elde edilir.

Ayrıca limit dağılımı da aşağıdaki gibi bulunur. $\forall\ i$=1,2,3 için

$\lim_{n\to\infty} P_j^{(n)}$=[0,8513 0,124 0,0248]=[$\pi_1\ \ \pi_2\ \ \pi_3$]

$$\lim_{n\to\infty} P^n = \begin{bmatrix} 0{,}8513 & 0{,}124 & 0{,}0248 \\ 0{,}8513 & 0{,}124 & 0{,}0248 \\ 0{,}8513 & 0{,}124 & 0{,}0248 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi_1 & \pi_2 & \pi_3 \\ \pi_1 & \pi_2 & \pi_3 \\ \pi_1 & \pi_2 & \pi_3 \end{bmatrix} \quad (13)$$

Teorem 2.4.1'den $\pi_j = \frac{1}{M_{jj}}$, $M_{jj} \rightarrow$ j'den j'ye ortalama dönüş zamanı (tekrarlanma zamanı)

Buradan M_{11}=1/0,8513=1,17 M_{22}= 1/0,124=8,06 M_{33}=1/0,0248=40,33 yani 4≤ M<5 arasında bir deprem in tekrarlanma yılı yaklaşık 1 yıl, 5≤ M<6,3 arasında bir depremin tekrarlanma yılı yaklaşık 8 yıl ve 6,3≤ M<7,5 arasında bir depremin tekrarlanma yılı ise yaklaşık 40 yıldır. Bu sonuçlar Tablo 5 olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 5. YSA'da elde edilen test verilerinin Markov modeli ile tekrarlanma yılları

Magnitüd	Tekrarlanma yılı
4≤ M <5 (1.Durum)	1,17
5≤ M <6,3 (2.Durum)	8,06
6,3≤ M <7,5 (3.Durum)	40,33

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'nde (39.500 - 41.500) kuzey, (26.000 - 32.500) doğu koordinatları arasında, 1956-2022 yılları arasında meydana gelen M≥4 olan 606 deprem verisi istatistiksel yöntemlerden Markov Zincirleri Analizi durağan ve limit dağılımı yöntemi kullanılarak analiz edildi ve tekrarlanma yılları hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre, büyüklüğü 4 ile 4,5 arasında olan bir deprem her 2 yılda bir herhangi bir zamanda meydana geleceği öngörülmektedir. Büyüklüğü 4,5 ile 5 arasında bir depremin tekrarlanma yılı ise yaklaşık 4 yılda bir ve 6,3 ten büyük bir depremin tekrarlanması ise yaklaşık 78 yıl sonra gerçekleşeceği söylenebilir. Yani bu bölgede en son 1999 yılında kırılan fay hattının tekrar kırılması 2077 yılında olacağı öngörüldü. YSA ile aynı verilerin %80 eğitim ve %20'side test verisi olarak alınıp tahminler yapıldığında büyüklüğü 4 ile 5 arasındaki depremlerin tahminlerinin iyi olduğu söylenebilir. YSA test verileri markov zincirinin durağan ve limit dağılımı yaklaşımı ile analiz edildiğinde büyüklüğü 5 ile 6,3 arasında bir depremin tekrarlanma yılı 8 ve 6,3 ile 7,5 arasında bir depremin tekrarlanma yılı ise 40 yıl olarak tahmin edilmiştir.

Bilindiği üzere Türkiye önemli bir deprem kuşağı üzerinde bulunmaktadır. Önemli olan bilinçlendirme ve alınacak gerekli önlemlerle meydana gelebilecek maddi zarar ve can kaybını en aza indirgemektir. Bu kapsamda, istatistiksel yöntemler kullanılarak verilerin iyi bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Böylelikle, belirsizlikler mümkün olduğunca önlenerek can ve mal kaybı en aza indirilebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Çam, H., ve Duman, O., (2016), Yapay Sinir Ağı Yöntemiyle Deprem Tahmini: Türkiye Batı Anadolu Fay Hattı Uygulaması, *Gümüşhane University Electronic Journal of The Institute of Social Sciences*. 7(17), 227-248.

Çebi, H., (2011). *Yapay Sinir Ağları.* Ankara: Ekin Yayınevi.

Garavaglia, E., ve Pavani, R., (2011), About Earthquake Forecasting by Markov Renewal Processes. *Methodol Comput. Appl. Probab.*, 13, 155–169.

Karcı, M., Şahin, İ., (2022), Derin Öğrenme Yöntemleri Kullanılarak Deprem Tahmini Gerçekleştirilmesi. *Artificial İntelligence Stıdies*, 5(1), 23-34.

Karlin, S., and Taylor, H., (2011), *A First Course in Stochastic Processes.* USA: Transferred to Digital Printing

Kasap, R., ve Gürlen, Ü., (2003), Deprem Magnitüdleri için Tekrarlanma Yıllarının elde edilmesi: Marmara Bölgesi Örneği. *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 4 (2), 157-166.

Sağlam, V., Yücesoy, E., Sağır, M., (2023). *Stokastik Kuyruk Sistemleri*. Ankara: Nobel Yayınevi.

Sağlam, A. S., Çavdur, F., (2022). Yapay Sinir Ağı ile Deprem Şiddeti Tahmini: Farklı Ağ Tasarımlarının ve Eğitim Algoritmalarının İncelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University,* 37(4), 2133-2145.

https://www.veribilimiokulu.com/yapay-sinir-agiartificial-neural-network-nedir/, (Erişim tarihi: 20 Aralık 2023)

https://www.afad.gov.tr/turkiye-deprem-tehlike-haritasi

Sekban, D. M., Yıldız, H. (2024). Investigation Mechanical Properties of Weld Zone High Strength AH32 Shipbuilding Steel Joined by Shielded Metal Arc, Gas Metal Arc and Submerged Arc Welding Methods. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1873-1887.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1873-1887, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1501344

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation Mechanical Properties of Weld Zone High Strength AH32 Shipbuilding Steel Joined by Shielded Metal Arc, Gas Metal Arc and Submerged Arc Welding Methods

Dursun Murat SEKBAN[1*], Hacı YILDIZ[2]

Abstract

Ships are built by joining steels of varying strength values using a welding method. While low-medium strength steels are advantageous in terms of low cost and easy supply, high strength steels provide a significant advantage in terms of being preferred in shipbuilding with the high strength values they offer. Examining the welding of steels used in shipbuilding reveals that while several welding techniques are employed, shielded metal arc welding (SMAW), submerged arc welding (SAW) and gas metal arc welding (GMAW) are most frequently used. Examination of the literature indicates that the aforementioned welding procedures have been employed relatively little in studies on the joining of high-strength steels used in ship construction. Also, it has been noted that no research has been done on the comparative analysis of the mechanical characteristics of such steels when they are joined using these 3 welding techniques. In this study, SMAW, GMAW, and SAW are used to join AH32 steel, which is often used in shipbuilding, and the mechanical characteristics of the welding areas are compared. Examinations revealed that SAW produced the greatest results in terms of bending force, hardness, strength, and impact toughness. Following GMAW, the best results were also obtained in terms of bending and tensile elongation.

Keywords: Shipbuilding steels, Shielded metal arc welding, Gas metal arc welding, Submerged arc welding, Mechanical properties.

Örtülü Elektrod Ark Kaynağı, Gazaltı Kaynağı ve Tozaltı Kaynağı ile Birleştirilen Yüksek Mukavemetli AH32 Gemi İnşa Çeliğinin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırmalı İncelenmesi

Öz

Gemiler, çeşitli dayanım değerlerine sahip çeliklerin kaynak yöntemiyle birleştirilmesiyle inşa edilir. Düşük-orta dayanımlı çelikler düşük maliyet ve tedarik kolaylığı açısından avantajlıyken, yüksek dayanımlı çelikler sundukları yüksek dayanım değerleriyle gemi inşaatında avantaj sağlamaktadırlar. Gemi inşasında kullanılan çeliklerin kaynakları incelendiğinde, çeşitli kaynak teknikleri kullanılmakla birlikte, en sık örtülü elektrot ark kaynağı, tozaltı kaynağı ve gazaltı kaynağının kullanıldığı görülmektedir. Literatür incelendiğinde, gemi inşasında kullanılan yüksek mukavemetli çeliklerin birleştirilmesine yönelik çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde bu tür çeliklerin bu 3 kaynak tekniği kullanılarak birleştirildiğindeki mekanik özelliklerinin karşılaştırmalı analizi üzerine herhangi bir araştırma yapılmadığı da belirlenmiştir. Bu bağlamda bu çalışmada gemi yapımında yaygın olarak kullanılan AH32 çeliği örtülü elektrot ark kaynağı, tozaltı kaynağı ve gazaltı kaynağı ile birleştirilerek kaynak bölgelerinin çeşitli mekanik özellikleri incelenmiştir. İnceleme sonrasında sertlik, akma dayanımı, çekme dayanımı, darbe tokluğu ve eğilme dayanımı açısından en iyi sonuçların tozaltı kaynağı sonrasında, çekme uzaması ve eğilme uzaması açısından ise en iyi değerlerin gazaltı kaynağı sonrası elde edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gemi inşaatı çeliği, Örtülü elektrod ark kaynağı, Gazaltı kaynağı, Tozaltı kaynağı, Mekanik özellikler.

[1]Department of Marine Engineering Operations, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey, msekban@ktu.edu.tr
[2]Directorate of Maritime Affairs, BOTAŞ LNG Operations, Tekirdag, Turkey, haciyildiz86@hotmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 14.06.2024 **Kabul/Accepted:** 11.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Ships are built from a wide variety of materials, including steel, polyethylene, aluminum alloys, composite materials, and wood. However, particularly in the building of commercial ships it is evident that steels are more popular because of their exceptional strength and formability (Sekban et al., 2016). Steels used in shipbuilding may be divided into two primary categories: high strength steels and low-medium strength steels. High strength steels are recommended for ship types and ship parts where high strength is required, even though low-medium strength steels stand out for having qualities like excellent weldability and easy availability. When the high-strength steels used in ship construction are examined, it is seen that especially AH-32, AH-36, DH-32, DH-36, EH-32, EH-36 and HSLA steels come to the fore in terms of usage and the studies in the literature focus on the weldability of these steels (Kim et al., 2008, Zou et al., 2018b, Cunha et al., 2019, Wu et al., 2023, Pankaj et al., 2020, Zou et al., 2018a, Zhong et al., 2023, Yuan et al., 2022b, Konkol et al., ., 2003, Zou et al., 2020, Zhang et al., 2019, Donizete Borba et al., 2017, Yuan et al., 2022a, Xie et al., 2021, Zhang et al., 2022, Tiwari et al., 2019, Unt et al. , 2015, Cater et al., 2016). In the studies, steels frequently used in ship construction were successfully joined with different welding methods and the mechanical properties in the welding areas were examined in detail. The investigations' findings revealed that the strength and hardness values in the welding metal (WM) were often higher than those in the base material and that these values generally showed a negative trend as one moved from the WM to the heat-affected zone (HAZ).

As it is known, ships are formed by welding steels which cut and shaped in various lengths. Conventional arc welding procedures such as shielded metal arc welding (SMAW), gas metal arc welding (GMAW), gas tungsten arc welding (GTAW) and submerged arc welding (SAW) stand out in terms of frequency of use in joining steels in various industries including the shipbuilding industry (Serindağ & Çam, 2021; Şenol & Çam, 2023; Ezer & Çam, 2022; Serindağ & Çam, 2022; Serindağ & Çam, 2023; Serindağ et al., 2022). While GMAW is preferred because it can be applied to many different material groups, SMAW is preferred because it can enter narrow spaces, and SAW is generally preferred especially in the welding of thick plates due to its ability to reach high current values. Even though each welding technique has several benefits and drawbacks, it is reasonable to argue that these three techniques are the most often utilized in shipyards because of their numerous overall benefits.

Though few, studies on the employment of the aforementioned welding techniques to weld different types of steel used in shipbuilding are found in the literature (Görgün, 2024, Cho et al., 1999, Yılmaz and Tümer, 2013, Sönmez and Ceyhun, 2014, Çolak et al., 2019, Mert et al., 2016, Hariprasath et al., 2022, Khamari et al., 2020, Ragu Nathan et al., 2023, Ahmed et al., 2022, Yıldız

et al., 2023, Pratikno et al., 2021). Furthermore, very little research has been done on the mechanical characterization of the WM of AH-32 steel, which is usually chosen in shipbuilding because of its high strength, using any of these welding techniques (Kim et al., 2004, Lima Junior, 2018). On the other hand, no study in the literature comparatively examines the mechanical properties of the welded joints of AH-32 steel produced with SMAW, GMAW and SAW, which are widely used in ship construction. As it is known, the mechanical properties of the structure formed in the welding area after welding are of great importance. In this context, it is very important to determine the mechanical properties of the structure formed after welding, such as hardness, strength, impact toughness and bending strength. AH-32 high strength shipbuilding steel was welded using SMAW, GMAW, and SAW in this study's context—a first in the literature—and the values of the welding area's hardness, strength, impact strength, and bending strength were compared.

2. Materials and Methods

In the studies, AH32 shipbuilding steel was used, the chemical composition of which is given in Table 1. The plates prepared with dimensions of 125 mm X 250 mm and thickness of 8 mm were welded and some images of welded structures are given in Figure 1.

Table 1. The chemical composition of the steel and the parameters used during the welding.

Chemical Composition of AH 32 Shipbuilding Steel										
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cu	Cr	V	Mo	Fe
0,19	0,8	0,03	0,035	0,25	0,45	0,3	0,21	0,06	0,07	Balance

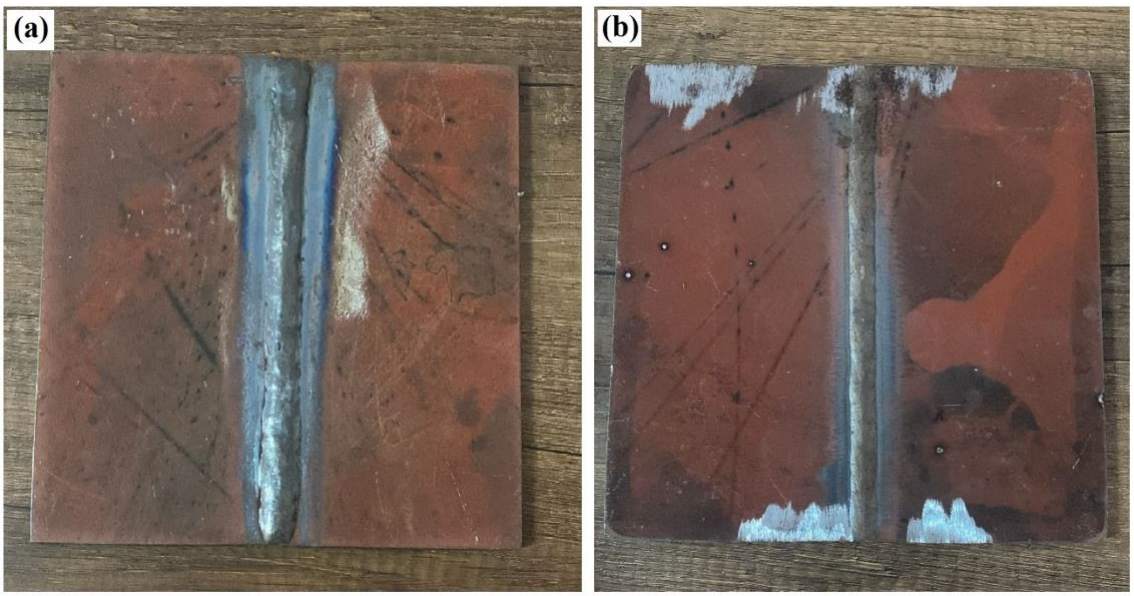


Figure 1. Images of welded structures: (a) gas metal arc welding and (b) submerged arc welding.

The parameters used during welding are shown in Table 2. SMAW and SAW joints were performed on both sides, whereas in GMAW was performed on one side since ceramic substrate was used. During the welding process, no additional metal other than the welding electrode is used. During double-sided SMAW and SAW, a welding mouth was not opened on the first side surface to be welded. After welding the first surface, the back side was turned and a thin mouth was opened with a grinding machine in this part and welding operations were carried out on this side. For all type welds tack welding was applied at 100 mm intervals to fix the parts in the correct position during the welding process. In the SMAW ESB 48 electrode, in the GMAW TS EN ISO 17632-A standard electrode and during SAW TS EN ISO 14171-A standard electrode was used. On the other hand, CO_2 was used as the shielding gas in the GMAW, and basic powders were used as the shielding powder in the SAW.

Table 2. Welding parameters.

Welding Parameters			
Welding Type	Wire Diameter (mm)	Current Value (A)	Voltage Value (V)
SMAW	3	120	30
GMAW	1.6	210	32
SAW	4	600	32

As seen in Figure 2, hardness, tensile, impact toughness and bending test samples were taken after the welding processes. In the hardness tests carried out using the Vickers hardness method on a Duramin brand hardness measurement unit at room temperature, a load of 300 g and a waiting time of 10 seconds under load were used. Hardness scans of the welding areas of the samples were carried out horizontally at 1 mm intervals, starting from 1 mm below the surface. Tensile experiments were carried out on an Instron 3382 brand universal tensile device at room temperature and a deformation rate of 5x10-4 s^{-1}. During the test, two different test samples were used, one containing the base material in the tensile zone (big tensile sample) and one without (small tensile sample), as shown in Figure 2. Dimensions of small-sized tensile samples extracted from the welding zone is 3 mm x 4 mm x 27 mm. On the other hand, the tensile test samples containing the main structure in the tensile area prepared according to the ASTM E8M standard are 13 mm x 4 mm x 52 mm. Tensile tests were performed at least 3 times for both sample types for each welding technique, and stress-strain curves were created by averaging the obtained values. The impact toughness values of the welded structures after each welding were determined with the average values obtained in the impact tests performed at least 3 times at room temperature. The samples used in the impact tests were prepared in size 3 mm x 4 mm x 27 mm according to the KLST DIN 50115 (miniaturized specimens) standard. Bending tests were performed at room temperature on an Instron 3382 brand test machine. The tests were

performed with samples prepared according to the ASTM E 190 standard with measuring 2 mm x 7 mm x 32 mm. The samples were subjected to bending force at a jaw speed of 1 mm/min during the test. At least three samples for each case were subjected to bending testing during room temperature testing, and the graph and table show the average of the data.

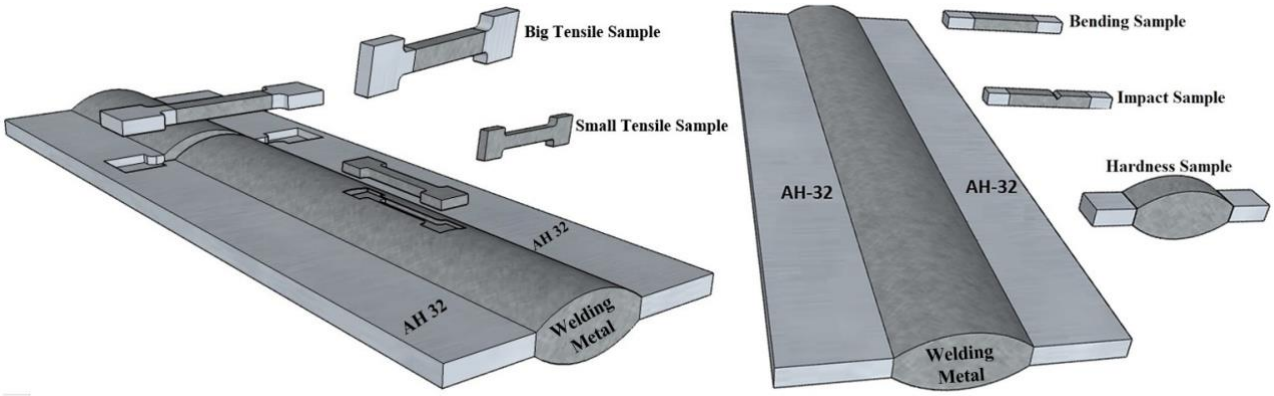


Figure 2. Schematics illustrations of samples removed from welded plates.

3. Findings and Discussion

3.1. Heat Input Calculations

The following formulation was used to calculate the heat inputs during the welding process and the heat inputs were determined. The current and voltage values used during welding were included in the formulation as set values, and the thermal efficiency values were selected as 0.8 for SMAW and GMAW and 1 for SAW. Welding speeds were determined by measuring the time during welding.

$$Heat\ Input = \frac{\text{Arc Voltage x Arc Current x Thermal Efficiency}}{\text{Travel Speed}} \quad (1)$$

As expected after the calculations, the highest heat input values were obtained after SAW as seen in Table 3. On the other hand, although the GMAW and SMAW heat inputs were close to each other, slightly lower heat input values were calculated after GMAW.

Table 3. Heat input values occurring during welding.

Welding Type	Heat Input (kj/mm)
SMAW	0.594
GMAW	0.574
SAW	1.089

3.2. Hardness

Figure 3 shows the distribution of hardness values horizontally from the weld center in the samples removed from the welded plates. As a result of the examinations, it is seen that the hardness value of 169 HV in the base material increases in the WM after every 3 weld types. When the average hardness values in the WM are compared, the lowest values were reached in SMAW welding with 182 HV. Also, while an average hardness of 208 HV was obtained in WM after GMAW, this value increased to 231 HV after SAW. It is believed that the quick cooling that follows high temperatures is the primary cause of the highest hardness value after SAW. (Lee et al., 2014). On the other hand, although the heat input during GMAW is lower than in SMAW, the main reason for obtaining higher hardness values is thought to be the controlled heat input caused by the gas protection during welding and the higher quality weld seam resulting from this. It is observed that in all three weld types, the reduced heat input leads to comparatively lower hardness values when the moves outside the WM zone. Also the hardness values in all weld types decline and approach the base material's hardness value of 169 HV when we move outside the HAZ.

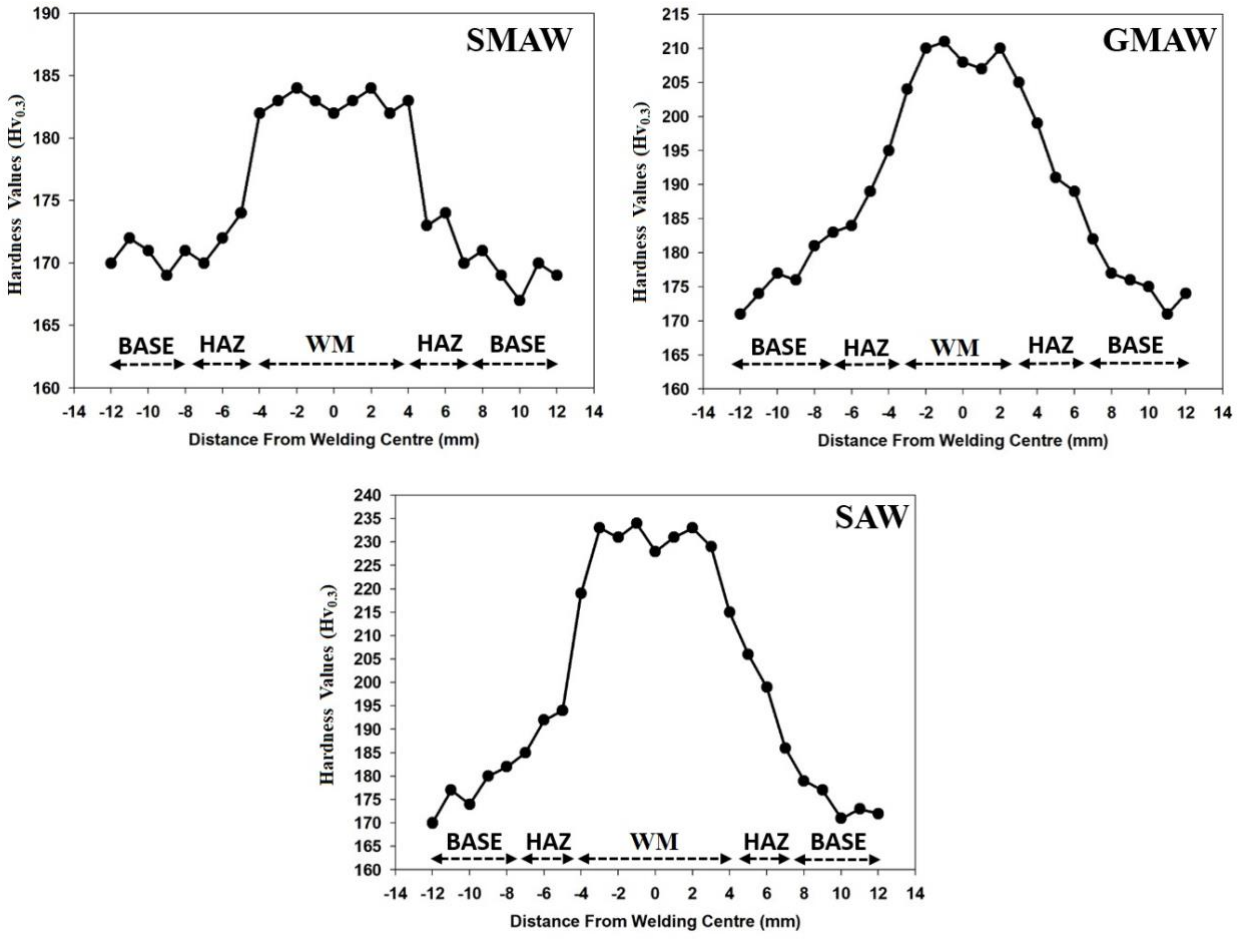


Figure 3. Variation of hardness values after welding according to weld type.

3.3. Strength

The curve representing the change in strength and elongation values in the WM after welding, as well as the values generated from this curve, are shown in Figure 4 and Table 4, respectively. The strength values in the WM increased following the application of all welding types. So much so that the yield strength value of the base AH32, which was 367 MPa, increased to 396 MPa after SMAW, 427 MPa after GMAW and 437 MPa after SAW. While the tensile strength values were 564 MPa in the base material, it increased to 611 MPa after SMAW, 679 MPa after GMAW and 697 MPa after SAW. It is believed that the structures generated as a result of cooling following the high temperatures attained during welding are what explain this rise in strength levels after welding (Conte et al., 2023, Mahala, 2019). The relatively high temperature reached in submerged arc welding and the subsequent high cooling rates lead to the formation of relatively highest strength values after this welding method. On the other hand, as can be seen in Figure 4 and Table 4, the elongation values in the base material decreased after all welding methods. The total elongation value, measured as 33.8% in the main structure, decreased to 31.7% after SMAW, 30.1% after GMAW and 27.8% after SAW. It is believed that the inhibitory influence of the changes in grain size and morphology after the attained temperature and cooling is what causes this fall in elongation values after welding (Soleymani et al., 2012).

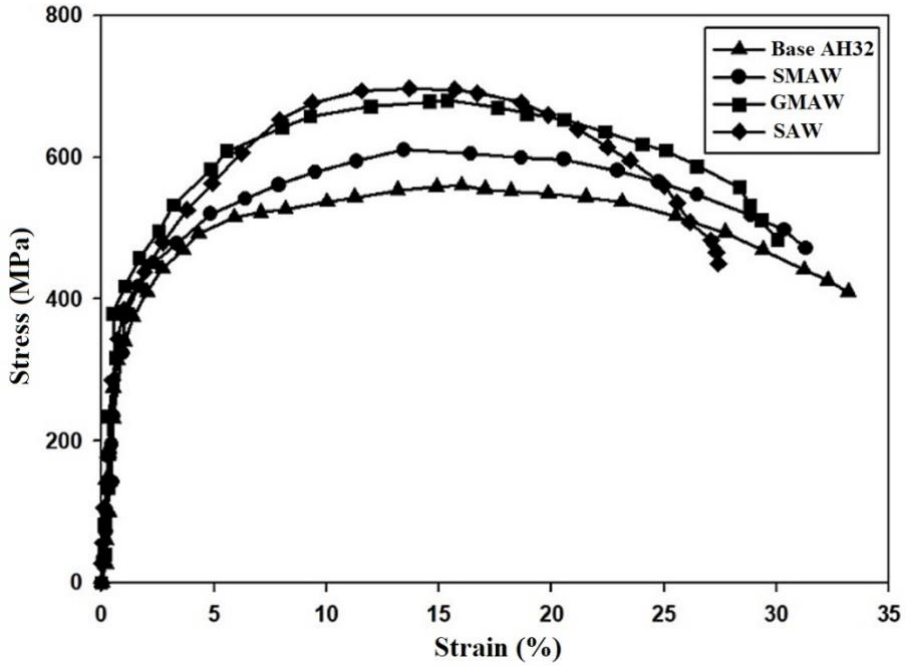


Figure 4. Strength and elongation curves of the welded samples (completely removed from the welding area) and base AH32 steel.

Table 4. Strength and elongation curves of the welded samples (completely removed from the welding area) and base AH32 steel.

Condition	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Total Elongation (%)
Base AH32 Steel	367 ± 07	564 ± 12	33,8 ± 1,7
SMAW	396 ± 10	611 ± 09	31,7 ± 1,3
GMAW	427 ± 14	679 ± 16	30,1 ± 2,4
SAW	437 ± 09	697 ± 13	27,8 ± 2,1

Strength and elongation values only for the WM were determined by using small-sized tensile samples that did not include the base material in the gauge length region. Therefore, within the scope of the study, large-sized tensile samples, including the base material in the gauge length region, were removed from the samples subjected to welding processes and these samples were subjected to tensile tests. In this way, it was determined in which regions the deformation would occur in the loads that may be applied to the welded samples. The strength-strain curves of the tests performed are shown in Figure 5 and the values obtained from these curves are shown in Table 5. During all of the samples prepared in the figure, it was seen that the ruptures were not from the weld metal region, but from the base material. As can be seen from the curves and tables, while there was no significant change in the strength values of the samples as the samples broke away from the base material, there was a significant decrease in the amount of elongation. The reason for this situation is the difference in yield strength between the base material and the welded zone. During the tensile test, deformation occurs throughout the entire dimension of the sample consisting entirely of the base material, while only the base material undergoes deformation in the samples including the welded zone. While the gauge length in the samples consists of both the base material and the welded zone, only the base material largely contributes to the elongation during the experiment. As a result, the total elongation rate in the samples decreases significantly compared to that of the sample consisting entirely of the base material. (Çam et al., 1998, Çam et al., 1997, Kim et al., 2001).

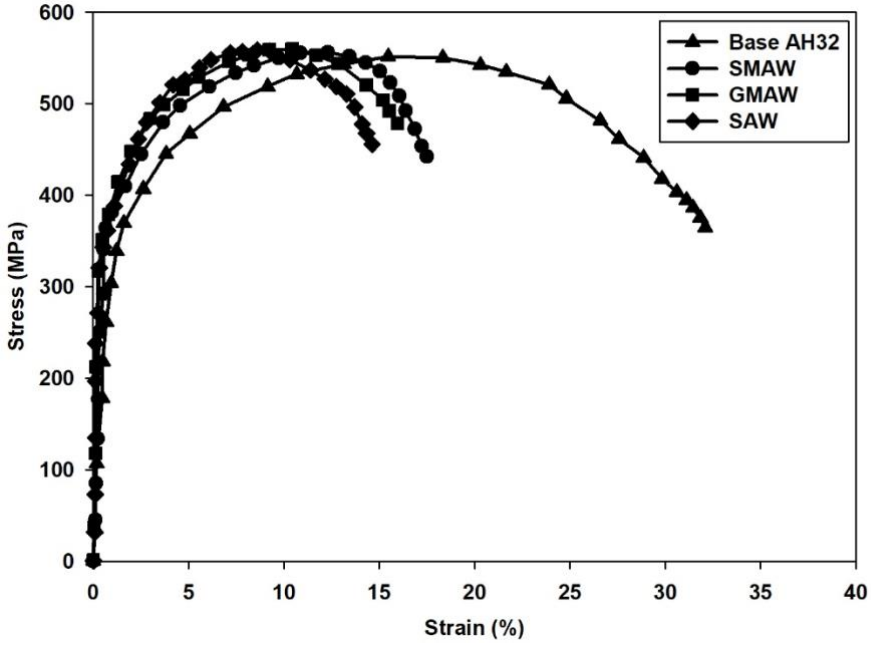


Figure 5. Strength and elongation curves of the welded samples (including the both base and welded zone in the gauge length) and base AH32 steel.

Table 5. Strength and elongation curves of the welded samples (including the both base and welded zone in the gauge length) and base AH32 steel.

Condition	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (Mpa)	Total Elongation (%)
Base AH32 Steel	361 ± 09	552 ± 14	32,4 ± 1,9
SMAW	366 ± 12	556 ± 11	17,6 ± 1,4
GMAW	362 ± 15	562 ± 15	16,1 ± 2,1
SAW	371 ± 08	558 ± 19	14,9 ± 1,6

3.4. Impact Toughness

The visuals of the impact toughness determined in WM for all 3 welding methods after the impact tests and the table containing the obtained values are shown in Figure 6 and Table 6, respectively. The impact toughness value, which was 9.4 J in the base material, rose to 11.1 J following SMAW, 12.9 J following GMAW, and 12.5 J following SAW. The change in the fracture energy of AH32 steel depending on the welding method is due to the fact that each method has different thermal and metallurgical properties. In GMAW, the protective gas environment reduces oxidation and produces a more uniform and fine-grained microstructure, resulting in high fracture energy. It is also thought that the low level of internal stresses resulting from the relatively low heat input during GMAW may also lead to higher impact strength. In SAW, deep penetration and high strength are achieved with high heat input, while it is thought that the fracture energy level remains

low compared to gas metal arc welding after relatively low elongation values. On the other hand after SMAW, the effect of the slag layer and relatively low welding speed can cause relatively larger grains to form in the microstructure and increase internal stresses. This situation leads to a decrease in fracture strength and explains the relatively lower fracture energy obtained in welding with SMAW.

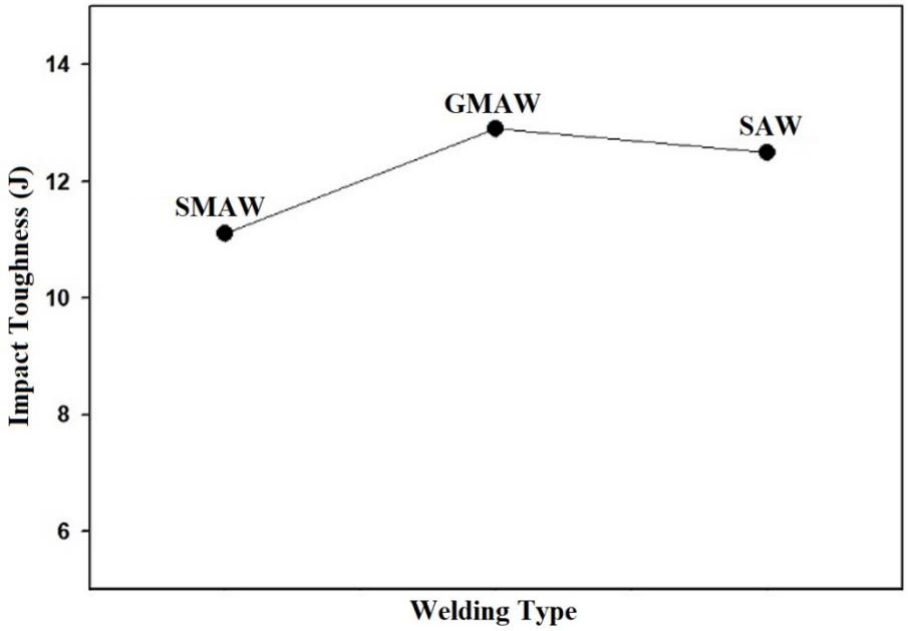


Figure 6. Variation of impact toughness values after welding according to welding type.

Table 6. Impact toughness values obtained in the base material and weld zones.

Condition	Impact Toughness (J)
Base AH32 Steel	9,4 ± 0,4
SMAW	11,1 ± 0,7
GMAW	12,9 ± 0,6
SAW	12,5 ± 0,8

3.5. Bending

The formability of welded structures is of great importance and this feature is generally determined by bending tests in welded structures. Figure 7 and Table 7 display the curve, which depicts the change in bending force and bending elongation values in the weld zone following welding, and the values derived from this curve, respectively. 486 N bending force value in the base AH32 steel increased in parallel with the increase in strength in the welded structures and increased to 517 N after SMAW, 598 N after GMAW and 633 N after SAW. The deflection values at the maximum bending force decreased after welding, in parallel with the decreasing elongation values after all welding methods. On the other hand, when the welding methods are examined among

themselves, the highest bending force values are reached after submerged arc welding, where the highest strength value is formed, while the lowest values in bending elongation also occur after this welding method. Among the welding methods, the lowest bending force and highest bending elongation values occurred after welding with shielded metal arc welding. It is thought that GMAW exhibits higher strength values in bending tests due to the finer grain structure in the welded area, lower internal stresses and clean weld seam due to the lower heat input and gas protection compared to SMAW.

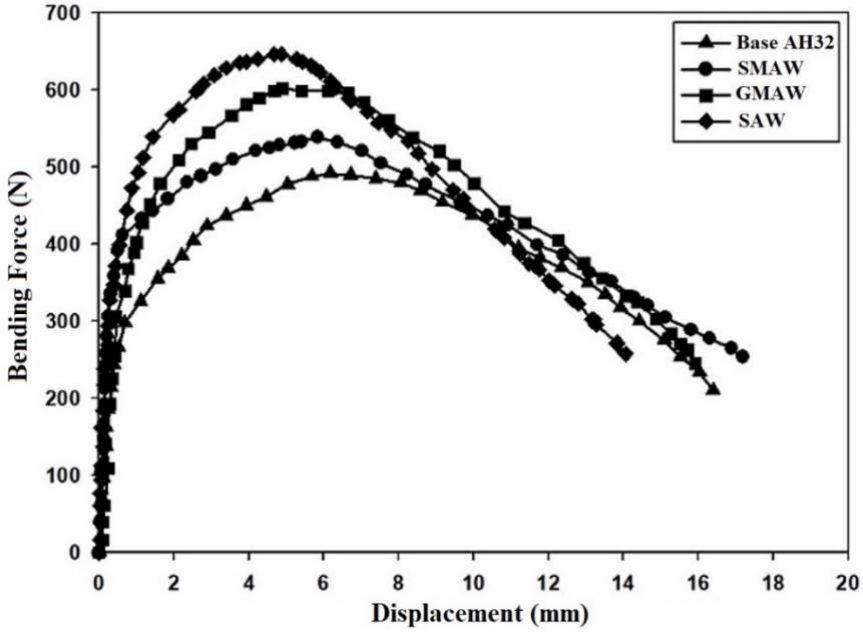


Figure 7. Variation of bending force after welding and bending elongation at maximum force depending on the welding type.

Table 7. Bending force and displacement values obtained in the base material and weld zones.

Condition	Bending Force (N)	Displacement at Maximum Bending Force (mm)
Base AH32 Steel	486 ± 12	6,7 ± 0,4
SMAW	517 ± 14	6,2 ± 0,7
GMAW	598 ± 10	5,7 ± 0,6
SAW	633 ± 16	5,1 ± 0,4

4. Conclusions

In the study, high-strength AH-32 steel, which is widely used in shipbuilding, was joint with shielded metal arc welding, gas metal arc welding and submerged arc welding, and the mechanical properties of the welding zone were investigated comparatively. As a result of the investigations, the results summarized below were reached:

1- The highest hardness value in WM was reached after submerged arc welding with 231 HV.

2- After all three welds, strength values increased in WM and the highest strength value was reached in the submerged arc weld with 437 MPa. On the other hand, after all 3 welds, the elongation at break values reached in the WM decreased compared to the base AH32.

3- In the tests performed with tensile samples including the base material deformation occurred in the base material region. After tests no significant changes were observed in the strength values compared to the base AH32 steel. Also, in the tests performed with these samples, it was determined that the elongation values decreased in all welding methods.

4- The highest impact toughness value was reached after gas metal arc welding with 12.9 Joules.

5- After the bending tests applied to welded joints, the highest bending force was reached after submerged arc welding with 633 N.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Ahmed, M. M. Z., El-Sayed Seleman, M. M., Touileb, K., Albaijan, I., & Habba, M. I. A. (2022). Microstructure, Crystallographic Texture, and Mechanical Properties of Friction Stir Welded Mild Steel for Shipbuilding Applications. Materials 15(8): 2905.

Cater, S., Martin, J., Galloway, A., & McPherson, N. (2016). Comparison between Friction Stir and Submerged Arc Welding Applied to Joining DH36 and E36 Shipbuilding Steel. In R. Mishra, M. W. Mahoney, Y. Sato, Y. Hovanski, & R. Verma (Eds.), Friction Stir Welding and Processing VII (pp. 49-58). Cham: Springer International Publishing.

Cho, K.-K., Sun, J.-G., & Oh, J.-S. (1999). An automated welding operation planning system for block assembly in shipbuilding. International Journal of Production Economics 60-61: 203-209. doi:https://doi.org/10.1016/S0925-5273(98)00151-0

Conte, R., Izquierdo, D.R. & Francesco, G. Submerged arc welding process: a numerical investigation of temperatures, displacements, and residual stresses in ASTM A516-Gr70 corner joined samples. Int J Adv Manuf Technol 127, 5437–5448 (2023). https://doi.org/10.1007/s00170-023-11908-x

Cunha, P. H. C. P. d., Lemos, G. V. B., Bergmann, L., Reguly, A., Santos, J. F. d., Marinho, R. R., & Paes, M. T. P. (2019). Effect of welding speed on friction stir welds of GL E36 shipbuilding steel. Journal of Materials Research and Technology 8(1): 1041-1051. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.014

Çam, G., Yeni, Ç., Erim, S., Ventzke, V., & Koçak, M. (1998). Investigation into properties of laser welded similar and dissimilar steel joints. Sci. Technol. Weld. Join., 3 (4): 177-189. doi:https://doi.org/10.1179/stw.1998.3.4.177

Çam, G., Koçak, M., Dobi, D., Heikinheimo, L., & Siren, M. (1997). Fracture behaviour of diffusion bonded bimaterial Ti-Al joints. Sci. Technol. Weld. Join., 2 (3): 95-101. doi:https://doi.org/10.1179/stw.1997.2.3.95

Çolak, Z., Ayan, Y., & Kahraman, N. (2019). Gerçek deniz ortamında su altı kaynağı ile birleştirilen Grade AH36 gemi sacının kaynak bölgesinin karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 35(2), 775-786. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.519055

Donizete Borba, T. M., Duarte Flores, W., de Oliveira Turani, L., & Cardoso Junior, R. (2017). Assessment of the Weldability of EH36 TMCP Shipbuilding Steel Welded by High Heat Input Submerged Arc Welding. Welding International 31(3): 184-195. doi:10.1080/09507116.2016.1218619

Ezer, M. & Çam, G. (2022). A Study on microstructure and mechanical performance of gas metal arc welded AISI 304L joints. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 53 (9): 1043-1052. doi:https://doi.org/10.1002/mawe.202200050

Görgün, E. (2024). Investigation of The Effect of SMAW Parameters On Properties of AH36 Joints And The Chemical Composition of Seawater. International Journal of Innovative Engineering Applications, 8(1), 28-36. https://doi.org/10.46460/ijiea.1418641

Hariprasath, P., Sivaraj, P., Balasubramanian, V., Pilli, S., & Sridhar, K. (2022). Effect of the welding technique on mechanical properties and metallurgical characteristics of the naval grade high strength low alloy steel joints produced by SMAW and GMAW. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 37: 584-595. doi:https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.03.007

Khamari, B. K., Dash, S. S., Karak, S. K., & Biswal, B. B. (2020). Effect of welding parameters on mechanical and microstructural properties of GMAW and SMAW mild steel joints. Ironmaking & Steelmaking 47(8): 844-851. doi:10.1080/03019233.2019.1623592

Kim, H., Kim, I., Kim, I., & Kang, B. (2008). Control of welding process for BV-AH 32 steel. Archives of Materials Science 46, 46.

Kim, J. H., Oh, Y. J., Hwang, I. S., Kim, D. J., & Kim, J. T. (2001). Fracture behavior of heat-affected zone in low alloy steels. Journal of Nuclear Materials, 299(2), 132-139. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00688-2

Konkol, P. J., Mathers, J. A., Johnson, R., & Pickens, J. R. (2003). Friction Stir Welding of HSLA-65 Steel for Shipbuilding. Journal of Ship Production 19(03): 159-164. doi:10.5957/jsp.2003.19.3.159

Lee, J. H., Park, S. H., Kwon, H. S., Kim, G. S., & Lee, C. S. (2014). Laser, tungsten inert gas, and metal active gas welding of DP780 steel: Comparison of hardness, tensile properties and fatigue resistance. Materials & Design 64: 559-565. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.065

Mahala, T. (2019). Gas Metal Arc Welding By Taguchi Technique. Journal of Emerging Technologies and Innovative Research 6 (3): 107-109

Mert, T., Bilgili, L., Senoz, K. M., Çelebi, U. B., & Ekinci, S. (2016). The Effect of Parameter Selection on Fume Formation Rate in SMAW of AH36 Shipbuilding Steel and Analysis with ANOVA Method. In P. Grammelis (Ed.), Energy, Transportation and Global Warming (pp. 795-802). Cham: Springer International Publishing.

Pankaj, P., Tiwari, A., Biswas, P., Rao, A. G., & Pal, S. (2020). Experimental studies on controlling of process parameters in dissimilar friction stir welding of DH36 shipbuilding steel–AISI 1008 steel. Welding in the World 64(6): 963-986. doi:10.1007/s40194-020-00886-3

Pratikno, H., Pahlawan, N. A., & Dhanista, W. L. (2021). Comparative Analysis of FCAW, and GMAW Welding With Heat Input Variations on A36 Steel Against Vickers Hardness Test and Macrostructure. International Journal of Offshore and Coastal Engineering (IJOCE) 5(2): 59-61

Ragu Nathan, S., Balasubramanian, V., Rao, A. G., Sonar, T., Ivanov, M., & Suganeswaran, K. (2023). Effect of tool rotational speed on microstructure and mechanical properties of friction stir welded DMR249A high strength low alloy steel butt joints for fabrication of light weight ship building structures.

International Journal of Lightweight Materials and Manufacture 6(4): 469-482. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2023.05.004

Sekban, D. M., Aktarer, S. M., Xue, P., Ma, Z. Y., & Purcek, G. (2016). Impact toughness of friction stir processed low carbon steel used in shipbuilding. Materials Science and Engineering: A 672: 40-48. doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.06.063

Serindağ, H.T. & Çam, G. (2021). Microstructure and mechanical properties of gas metal arc welded AISI 430/AISI 304 dissimilar stainless steels butt joints. Journal of Physics: Conference Series, 1777: 012047. doi:https://doi.org/10.1088/1742-6596/1777/1/012047

Serindağ, H.T. & Çam, G. (2022). Multi-pass butt welding of thick AISI 316L plates by gas tungsten arc welding: Microstructural and mechanical characterization. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 200: 104842. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104842

Serindağ, H.T. & Çam, G. (2023). Characterizations of microstructure and properties of dissimilar AISI 316L/9Ni low alloy cryogenic steel joints fabricated by GTAW. Journal of Materials Engineering and Performance 32: 7039-7049. doi: https://doi.org/10.1007/s11665-022-07601-x

Serindağ, H.T., Tardu, C., Kirçiçek, I.Ö, & Çam, G. (2022). A study on microstructural and mechanical properties of gas tungsten arc welded thick cryogenic 9% Ni alloy steel butt joint. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 37: 1-10. doi:https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.12.006

Soleymani, V. & Eghbali, B. (2012). Grain Refinement in a Low Carbon Steel Through Multidirectional Forging. Journal of Iron and Steel Research, International 19 (10): 74-78. https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60155-1

Sönmez, U., & Ceyhun, V. (2014). Investigation of mechanical and microstructural properties of S 235 JR (ST 37-2) steels welded joints with FCAW. Kovove Materialy-Metallic Materials 52: 57-63

Şenol, M. & Çam, G. (2022). Investigation into microstructures and properties of AISI 430 ferritic steel butt joints fabricated by GMAW. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 202: 104926. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2023.104926

Tiwari, A., Pankaj, P., Biswas, P., Kore, S. D., & Rao, A. G. (2019). Tool performance evaluation of friction stir welded shipbuilding grade DH36 steel butt joints. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 103(5): 1989-2005. doi:10.1007/s00170-019-03618-0

Unt, A., Poutiainen, I., & Salminen, A. (2015). Influence of Filler Wire Feed Rate in Laser-Arc Hybrid Welding of T-butt Joint in Shipbuilding Steel with Different Optical Setups. Physics Procedia 78: 45-52. doi:https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.016

Wu, Y., Yuan, X., Kaldre, I., Zhong, M., Wang, Z., & Wang, C. (2023). TiO2-Assisted Microstructural Variations in the Weld Metal of EH36 Shipbuilding Steel Subject to High Heat Input Submerged Arc Welding. Metallurgical and Materials Transactions B 54(1): 50-55. doi:10.1007/s11663-022-02697-x

Xie, X., Zhao, T., Zhao, H., Li, S., & Wang, C. (2021). Heterogeneous Microstructure-Induced Mechanical Responses in Various Sub-Zones of EH420 Shipbuilding Steel Welded Joint Under High Heat Input Electro-Gas Welding. Acta Metallurgica Sinica (English Letters) 34(10): 1427-1433. doi:10.1007/s40195-021-01245-x

Yıldız, N. B., Gürol, U., Baykal, H., Koçak, M. (2023). Sualtında Birleştirilen AH36 Gemi Sacının Mikro Yapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Mühendis Ve Makina, 64(710), 1-16. https://doi.org/10.46399/muhendismakina.1027899

Yılmaz, R., & Tümer, M. (2013). Microstructural studies and impact toughness of dissimilar weldments between AISI 316 L and AH36 steels by FCAW. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 67(5): 1433-1447. doi:10.1007/s00170-012-4579-0

Yuan, X., Wu, Y., Zhong, M., Basu, S., Wang, Z., & Wang, C. (2022). Profiling inclusion characteristics in submerged arc welded metals of EH36 shipbuilding steel treated by CaF2–TiO2 fluxes. Science and Technology of Welding and Joining 27(8): 683-690. doi:10.1080/13621718.2022.2095589

Yuan, X., Zhong, M., Wu, Y., & Wang, C. (2022). Characterizing Inclusions in the Weld Metal of EH36 Shipbuilding Steel Processed by CaF2-30 Wt Pct TiO2 Flux. Metallurgical and Materials Transactions B 53(2): 656-661. doi:10.1007/s11663-022-02455-z

Zhang, J., Leng, J., & Wang, C. (2019). Tuning Weld Metal Mechanical Responses via Welding Flux Optimization of TiO2 Content: Application into EH36 Shipbuilding Steel. Metallurgical and Materials Transactions B 50(5): 2083-2087. doi:10.1007/s11663-019-01645-6

Zhang, Y., Zhang, J., Liu, H., Wang, Z., & Wang, C. (2022). Addressing Weld Metal Compositional Variations in EH36 Shipbuilding Steel Processed by CaF2-SiO2-CaO-TiO2 Fluxes. Metallurgical and Materials Transactions B 53(3): 1329-1334. doi:10.1007/s11663-022-02480-y

Zhong, M., Jiang, L., Bai, H.-y., Basu, S., Wang, Z.-j., & Wang, C. (2023). Simulating molten pool features of shipbuilding steel subjected to submerged arc welding. Journal of Iron and Steel Research International 30(3): 569-579. doi:10.1007/s42243-022-00908-y

Zou, X.-d., Sun, J.-c., Zhao, D.-p., Matsuura, H., & Wang, C. (2018). Effects of Zr addition on evolution behavior of inclusions in EH36 shipbuilding steel: from casting to welding. Journal of Iron and Steel Research International 25(2): 164-172. doi:10.1007/s42243-018-0022-6

Zou, X., Sun, J., Matsuura, H., & Wang, C. (2020). Unravelling Microstructure Evolution and Grain Boundary Misorientation in Coarse-Grained Heat-Affected Zone of EH420 Shipbuilding Steel Subject to Varied Welding Heat Inputs. Metallurgical and Materials Transactions A 51(3): 1044-1050. doi:10.1007/s11661-019-05604-3

Zou, X., Zhao, D., Sun, J., Wang, C., & Matsuura, H. (2018). An Integrated Study on the Evolution of Inclusions in EH36 Shipbuilding Steel with Mg Addition: From Casting to Welding. Metallurgical and Materials Transactions B 49(2): 481-489. doi:10.1007/s11663-017-1163-x

Kayakökü, H. (2024). Determination of Soil-to-Apricot Transfer Factors and Radioactivity Levels of Natural Radionuclides. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1888-1902.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1888-1902, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1501538

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Soil-to-Apricot Transfer Factors and Radioactivity Levels of Natural Radionuclides

Halime KAYAKÖKÜ[1*]

Abstract

The aim of this study was to determine the natural radionuclide concentrations and transfer factors of these radionuclides from soil to fresh apricot in agricultural lands in Malatya and in the fruits of apricot trees planted in these lands. It is also to determine the annual effective ingestion dose (AE_{ingest}) and the cancer risk (LCR) that may occur as a result of the consumption of apricots. In study, the mean concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides in soil samples were calculated as 17.9±0.5 Bq/kg, 14.1±0.4 Bq/kg and 445.2±8.0 Bq/kg, respectively. The activity values of ^{226}Ra and ^{232}Th calculated for soil samples were found below limit values, while the values calculated for ^{40}K were found above the limit values except for T-2, T-4 and T-10. Transfer factors calculated for ^{226}Ra radionuclide transfer from soil to apricot samples in agricultural lands were between 0.44±0.01 and 0.78±0.06, transfer factors calculated for ^{232}Th radionuclide transfer were between 0.36±0.02 and 0.79±0.06 and transfer factors calculated for ^{40}K radionuclide transfer were between 0.24±0.02 and 0.70±0.08. All TF values were found to be less than 1. In the study, it was observed that the results and averages obtained as a result of AE_{ingest} and LCR calculations were below the permissible limit values.

Keywords: Transfer factor, Natural radioactivity, Apricot, Gamma energy, Radionuclide concentration, Soil.

Doğal Radyonüklidlerin Topraktan Kayısıya Transfer Faktörlerinin ve Radyoaktivite Düzeylerinin Belirlenmesi

Öz

Bu çalışmanın amacı, Malatya'daki tarım arazilerinde ve bu arazilere dikilen kayısı ağaçlarının meyvelerinde doğal radyonüklid konsantrasyonlarını ve bu radyonüklidlerin topraktan taze kayısıya transfer faktörlerini (TF) belirlemektir. Ayrıca, kayısının tüketilmesi sonucunda maruz kalınacak yıllık etkin sindirim dozunu (AE_{ingest}) ve oluşabilecek kanser riskini (LCR) de belirlemektir. Çalışmada, ^{226}Ra, ^{232}Th ve ^{40}K radyonüklidlerinin toprak örneklerindeki ortalama konsantrasyonları sırasıyla 17,9 ± 0,5 Bq/kg, 14,1 ± 0,4 Bq/kg ve 445,2 ± 8,0 Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Toprak örnekleri için hesaplanan ^{226}Ra ve ^{232}Th aktivite değerleri sınır değerlerin altında bulunurken, ^{40}K için hesaplanan değerler T-2, T-4 ve T-10 hariç sınır değerlerin üzerinde bulunmuştur. Tarım arazilerindeki kayısı örneklerine topraktan geçen ^{226}Ra radyonüklidi için hesaplanan transfer faktörleri 0,44 ± 0,01 ile 0,78 ± 0,06 arasında, ^{232}Th radyonüklid geçişi için hesaplanan transfer faktörleri 0,36 ± 0,02 ile 0,79 ± 0,06 arasında ve ^{40}K radyonüklid geçişi için hesaplanan transfer faktörleri ise, 0,24 ± 0,02 ile 0,70 ± 0,08 arasında değişmektedir. Tüm TF değerleri 1'den küçük bulunmuştur. Çalışmada, AE_{ingest} ve LCR hesaplamaları sonucunda elde edilen sonuçların ve ortalamaların izin verilen sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Transfer faktörü, Doğal radyoaktivite, Kayısı, Gama enerjisi, Radyonüklid konsantrasyonu, Toprak

[1] Bitlis Eren University, Vocational School of Health Services, Bitlis, Turkey, hkayakoku@beu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 14.06.2024 **Kabul/Accepted:** 02.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Radionuclides such as ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K are naturally occurring in soil and cause the soil to become radioactive. Natural radionuclides are mostly found in high concentrations in volcanic, phosphate, granite and salt rocks. These rocks crumble over time and mix into the soil and groundwater in very small pieces with rain and runoff waters. As a result, the natural radioactivity of the soil increases (Eisenbud, 1987).

Radioactive elements in nature pass directly or indirectly into the living body. This passage occurs when radioactive elements are taken into the body through respiration or digestion. As a result of ingestion of radioactive foods into the body through digestion, the person is exposed to radiation by internal irradiation (Çelebi, 1995).

Radionuclides in the structure of soil and water pass to the plant / fruit / vegetable through the roots. When these plants, fruits or vegetables are consumed by living organisms, these radionuclides are transferred to the living body (UNSCEAR, 1993; Abdou et al., 2017).

In recent years, there have been many studies investigating the transfer of natural or artificial radionuclide from soil to various plants, fruits and vegetables and their transfer factor (Ahmad, 2007; Uchida et al., 2007; Chakraborty et al., 2013; Gaffer et al., 2014; Asaduzzaman et al., 2014; Khandaker et al., 2016; Abu Shayeb et al., 2018; Cengiz, 2019; Semioshkina and Voigt, 2021; Rout et al., 2021; Bal et al., 2023; Nurtjahya et al., 2023; Samad et al., 2024; Makki et al., 2024).

The aim of this study was to determine the natural radioactivity level of soil and apricot samples collected from different districts in Malatya province (in Turkey) and to determine the radionuclide transfer factor from soil to apricot.

2. Materials and Methods

2.1. Sampling and Preparation

2.1.1. Soil samples

In order to calculate the radionuclide transfer factor from soil to apricot samples, a total of 3 kg of soil samples were taken from 3 points, 1 kg from each point around a tree determined in each district in Malatya province (Figure 1) and mixed homogeneously. Thus, a mixture representing each measurement point was obtained. Soil samples were taken from 0-20 cm soil layer. For 10 different districts, the same procedure was repeated.

The soil samples brought to the laboratory were dried in the laboratory environment for one week. After being cleaned from foreign objects, the remaining moisture was removed by keeping in an oven at 105 °C for a few hours. Then, the samples were weighed and the dry weight was determined. The samples were filled into 250 ml polyethylene sample containers and the container was sealed airtight. The samples were kept for 30 days to ensure radioactive equilibrium between ^{226}Ra and its daughters (Agar et al., 2014).

2.1.2. Apricot samples

Turkey ranks first in the world fresh apricot production and Malatya is the province where the most apricots are produced in Turkey. Apricot is a fruit that likes deep, well-permeable, well-ventilated, warm and nutrient-rich, sandy, loamy, humus soils. It is a fruit that has positive effects on human health through the organic and inorganic substances it contains. Turkey ranks first in apricot production and the region, including Malatya, meets approximately 85-90 % of the world apricot production.

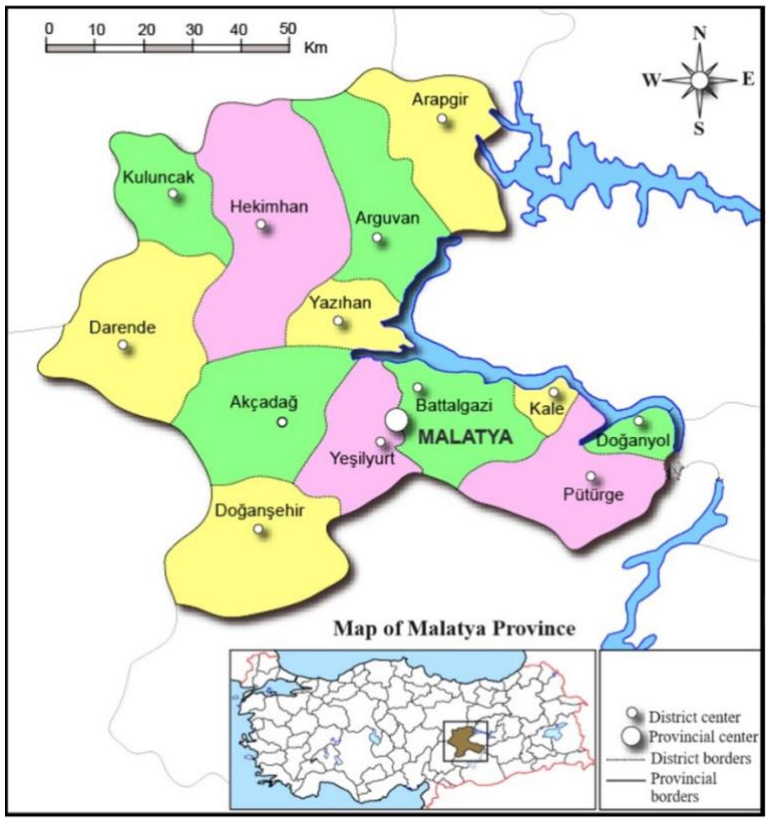


Figure 1. Districts where the samples were taken

Fresh apricot samples were collected from the area where soil samples were taken. The samples taken in equal numbers from different branches of each tree were dried at 105 °C for 4 days and then

ground and sieved. In this way, homogenous mixtures were obtained (Harb and Michel, 2009; Santos et al., 2002). Each mixture was weighed and its dry weight was determined. The same procedure was repeated for all districts. As with soil samples, the samples were placed in sample containers and the container was closed airtight. The samples were kept for 30 days to ensure the radioactive equilibrium between ^{226}Ra and its daughters (IAEA, 1989; Nadal et al., 2011).

2.2. Calculation of Radionuclide Concentrations

The gamma spectroscopic measurements of the soil and apricot samples analysed in the study were performed using ORTEC, GEM50P4-83 model high purity coaxial Ge detector with 1.9 keV resolution and 50% relative efficiency at 1332.5 keV.

After one month of storage, the samples were measured for approximately 13 hours using a gamma spectrometer. In the gamma-ray spectrum, photo-peak areas were selected at specific energy levels for different isotopes. Gamma rays with energies of 351.9 keV, 609.3 keV and 1,764.5 keV for ^{226}Ra, 583.2 keV and 911.2 keV for ^{232}Th and for ^{40}K, a gamma ray with an energy of 1,460.8 keV was used. The net photo-peak fields were calculated by subtracting the photo-peak fields at the relevant energy levels obtained during periodic laboratory background measurements. In this way, more accurate results were obtained by eliminating the background effect.

Radionuclide activity concentrations (A) of soil and apricot samples were calculated using the following equation:

$$A = \frac{C}{\varepsilon\,(E_\gamma)\times P_\gamma \times M \times t} \quad (1)$$

where, C is the count (net area) of the gamma-ray of interest in the gamma-ray spectrum; $\varepsilon\,(E_\gamma)$ is the calculated yield for the gamma-ray of interest; P_γ, is the probability of emission of the gamma-ray of interest; t is the counting time and M is the mass of the sample (Abugoufa, 2019; Sultan, 2020).

2.3. Soil-To-Plant Transfer Factor (TF)

Transfer factor (TF) is used to determine how much of the natural radionuclides present in soil samples within the study areas are transferred to plants (Al-Hamarneh et al., 2016). TF is an index of the ability of a plant to take up or accumulate activity from the soil in which it grows. The soil-to-plant transfer factor is usually defined as the ratio of the activity concentration of a radionuclide in plant samples to the activity concentration in soil. For a given radionuclide, the dry weight of the

sample is taken as the basis. TF values of soil and apricot samples were calculated using Equation (2) (IAEA, 2010; FAO/IAEA/IUR, 1998; Cengiz, 2019).

$$TF = \frac{C_{Apricot}\ (Bq/kg,\ \text{dry weight})}{C_{Soil}\ (Bq/kg,\ \text{dry weight})} \quad (2)$$

where $C_{Apricot}$ and C_{Soil} are the activity concentrations in dry weight of plant and soil samples, respectively. A TF value less than 1 indicates a strong binding affinity of the radionuclide to soil and less bioaccumulation in plants. TF values greater than 1 (TF>1) indicate that the transfer of radionuclides from soil to plant is high (Baker and Brooks, 1989; Hu et al., 2014; Khandaker et al., 2016).

2.4. Annual Effective Ingestion Dose Rate (AE_{ingest}) and Lifetime Cancer Risk (LCR)

The annual effective ingestion doses of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclide in the structure of the apricot samples investigated in the study were calculated with the help of Equation (3), while the probability of developing cancer in case of a certain exposure was calculated with the help of Equation (4).

$$AE_{ingest}\,(\mu Sv/y) = C \times I_{ingest} \times IDF \quad (3)$$

In equation (3), C is the activity concentration of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K, I_{ingest} is the consumption rate of apricot and IDF is the intake dose conversion factor for the respective radionuclides. For ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K, the intake dose conversion factor for an adult over 17 years of age is 2.8×10^{-7} Sv/Bq, 2.3×10^{-7} Sv/Bq and 6.2×10^{-9} Sv/Bq, respectively (Güven et. al., 2023). For apricot fruit, I_{ingest} was taken as 2.5 kg/year (URL1).

$$LCR = AE_{ingest}\ (Sv/y) \times LE(y) \times RF\ (1/Sv) \quad (4)$$

Here, LCR is the lifetime probability of cancer development, AE_{ingest} annual effective ingestion dose rate, LE is the life expectancy (average 70 years) and RF is the risk factor. For stochastic effects, ICRP (International Commission on Radiological Protection) uses RF as 0.05 1/Sv (ICRP, 1990).

3. Findings and Discussion

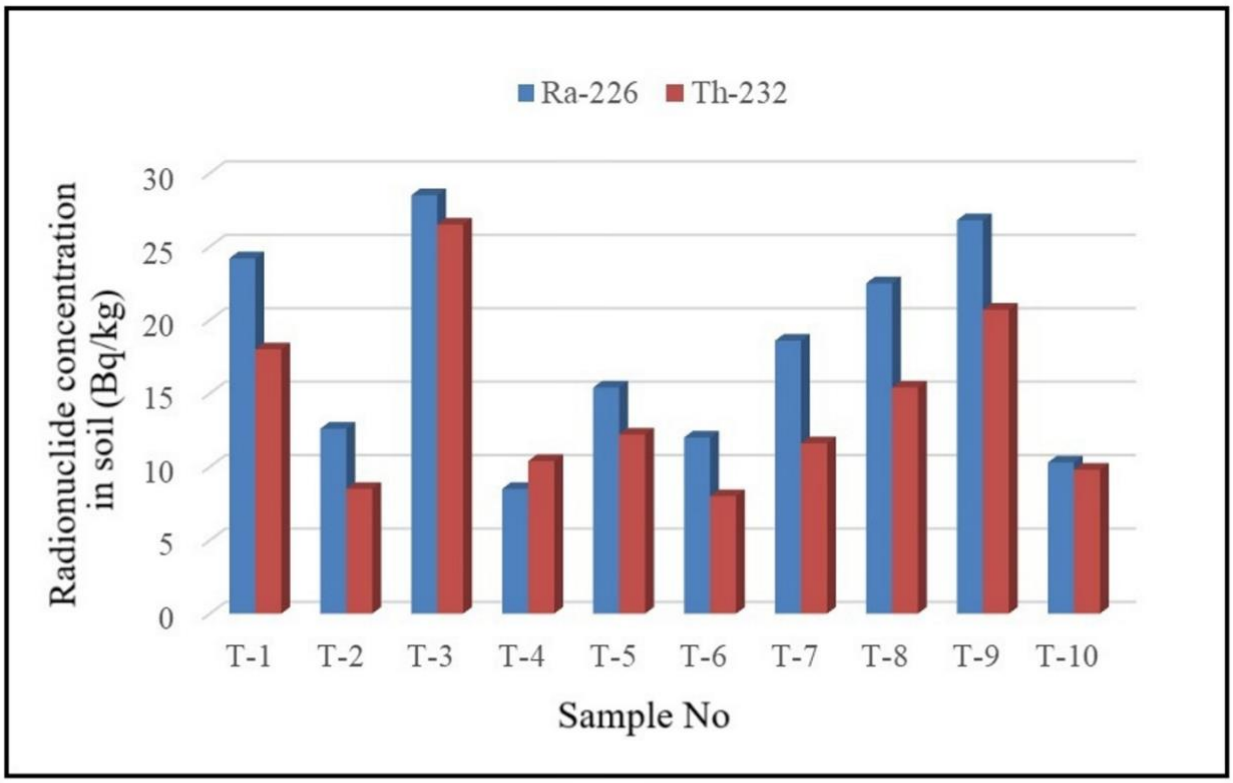
The concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides in soil and apricot samples are given in Table 1, Table 2, Figure 2. (a) and (b), Figure 3. (a) and (b), respectively.

Table 1. ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclide concentrations in soil samples (Bq/kg d.m.)

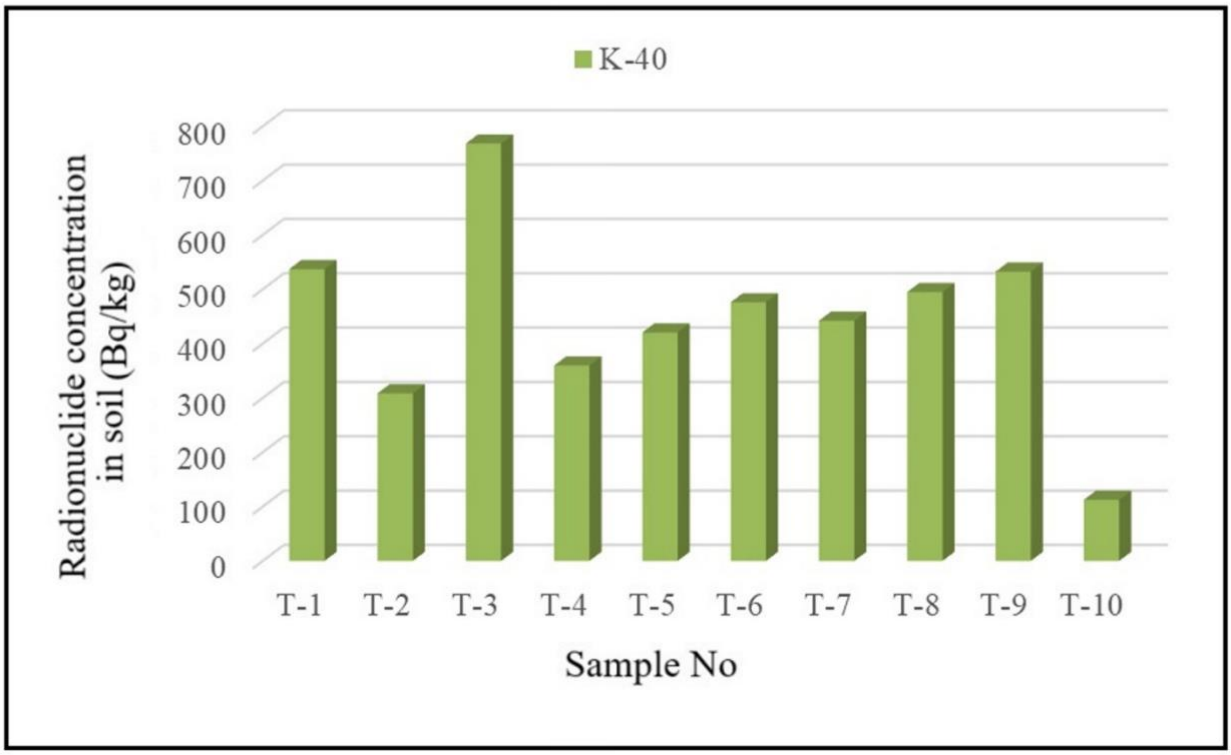
Sample No	District	Activity (Bq/kg)		
		^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
T-1	Doğanşehir	24.2 ± 0.6	18.0 ± 0.4	18.0 ± 0.4
T-2	Kale	12.6 ± 0.4	8.5 ± 0.3	8.5 ± 0.3
T-3	Hekimhan	28.5 ± 0.8	26.5 ± 0.6	26.5 ± 0.6
T-4	Yeşilyurt	8.5 ± 0.2	10.4 ± 0.3	10.4 ± 0.3
T-5	Battalgazi	15.4 ± 0.4	12.2 ± 0.4	12.2 ± 0.4
T-6	Pütürge	12.0 ± 0.3	8.0 ± 0.2	8.0 ± 0.2
T-7	Akçadağ	18.6 ± 0.5	11.6 ± 0.4	11.6 ± 0.4
T-8	Darende	22.5 ± 0.6	15.4 ± 0.5	15.4 ± 0.5
T-9	Kuluncak	26.8 ± 0.8	20.7 ± 0.5	20.7 ± 0.5
T-10	Doğanyol	10.3 ± 0.3	9.8 ± 0.3	9.8 ± 0.3
Mean		**17.9 ± 0.5**	**14.1 ± 0.4**	**14.1 ± 0.4**

Table 2. ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclide concentrations in apricot samples (Bq/kg d.m.)

Sample No	District	Activity (Bq/kg)		
		^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
A-1	Doğanşehir	16.4 ± 0.5	14.3 ± 0.5	193.4 ± 3.4
A-2	Kale	9.3 ± 0.3	3.9 ± 0.1	74.2 ± 1.5
A-3	Hekimhan	19.0 ± 0.6	11.9 ± 0.4	296.5 ± 5.6
A-4	Yeşilyurt	4.7 ± 0.2	3.7 ± 0.1	190.1 ± 3.0
A-5	Battalgazi	12.0 ± 0.4	8.5 ± 0.3	276.4 ± 4.4
A-6	Pütürge	6.2 ± 0.2	5.2 ± 0.2	266.5 ± 4.0
A-7	Akçadağ	10.8 ± 0.4	9.0 ± 0.3	140.6 ± 2.9
A-8	Darende	16.0 ± 0.5	8.6 ± 0.3	325.5 ± 5.3
A-9	Kuluncak	12.9 ± 0.4	13.5 ± 0.4	232.0 ± 4.7
A-10	Doğanyol	4.5 ± 0.2	3.7 ± 0.1	78.8 ± 1.8
Mean		**11.2 ± 0.4**	**8.2 ± 0.3**	**207.4 ± 3.7**



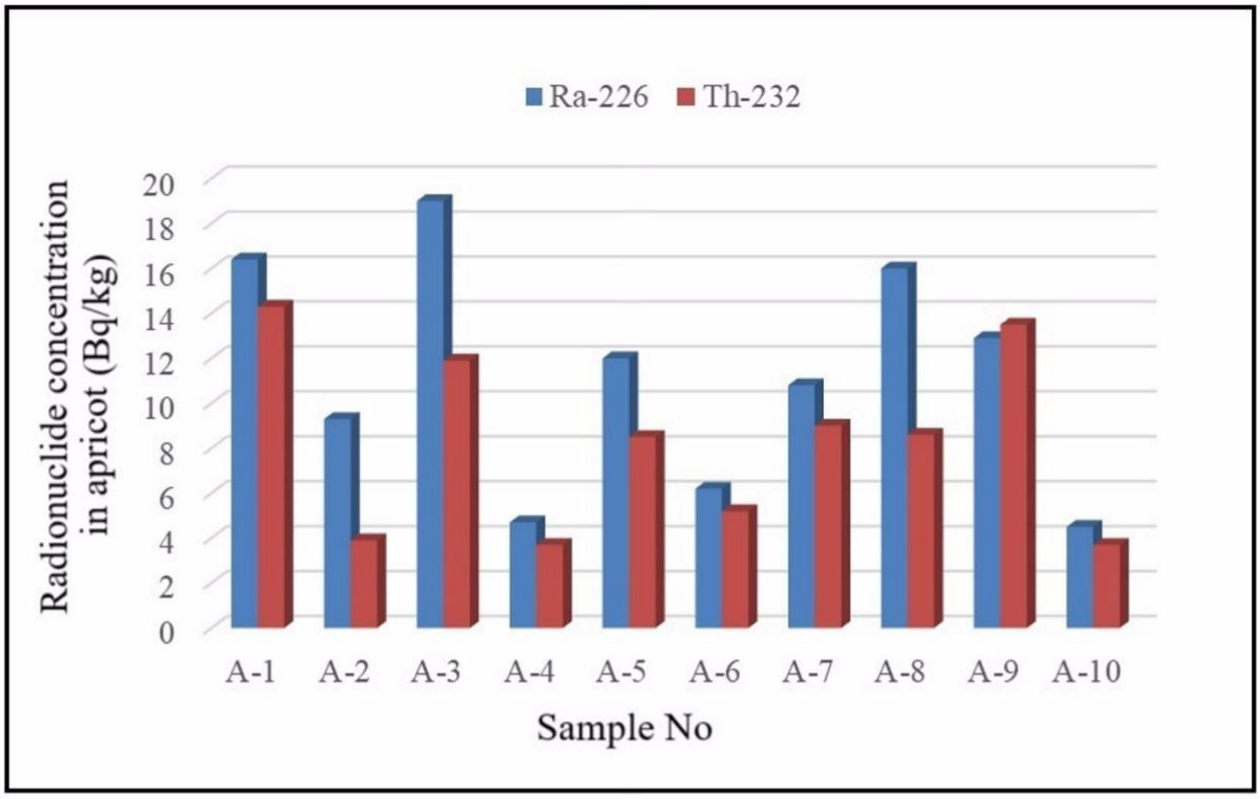
(a)



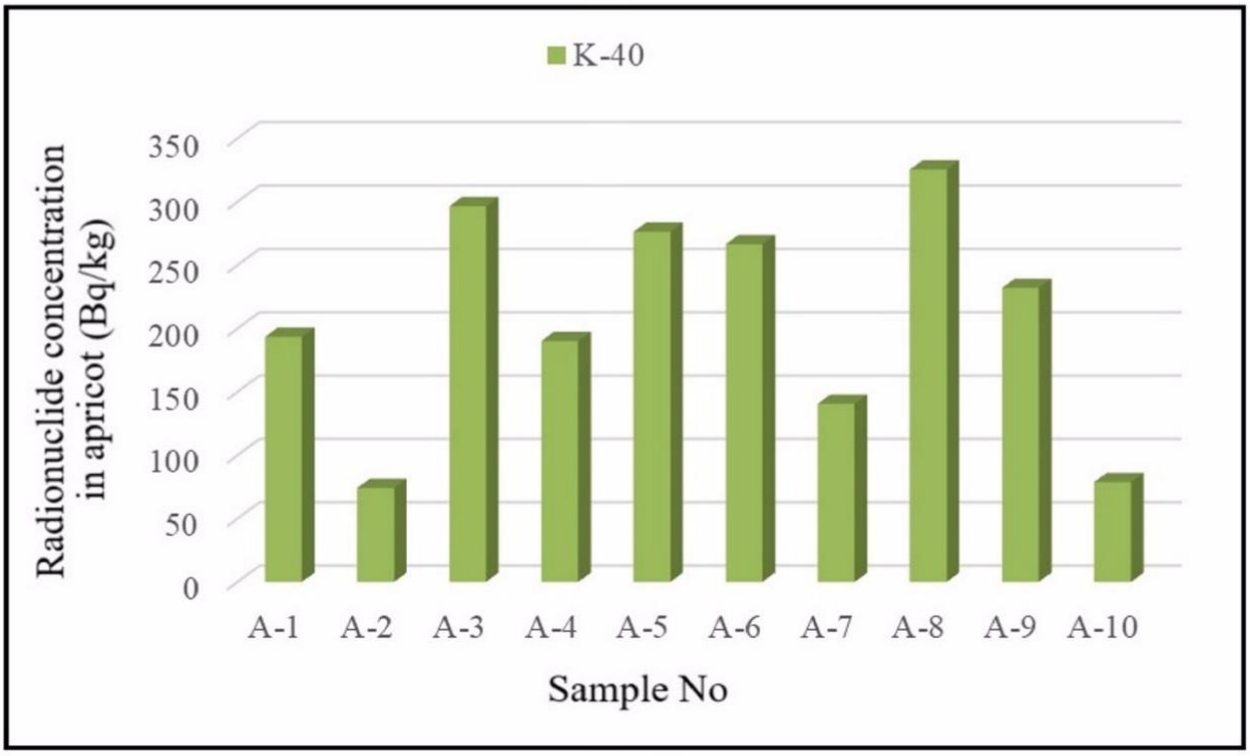
(b)

Figure 2. **a)** ^{226}Ra and ^{232}Th radionuclide concentrations in soil samples

b) ^{40}K radionuclide concentration in soil samples



(a)



(b)

Figure 3. **(a)** ^{226}Ra and ^{232}Th radionuclide concentrations in apricot samples

(b) ^{40}K radionuclide concentration in apricot samples

The mean concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides in soil samples were calculated as 17.9 ± 0.5 Bq/kg, 14.1 ± 0.4 Bq/kg and 445.2 ± 8.0 Bq/kg, respectively, in study. The world average values ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations for soil samples were reported as 35.0 Bq/kg, 30.0 Bq/kg and 400.0 Bq/kg, respectively in the UNSCEAR 2000 report (UNSCEAR, 2000). In this study, the activity values of ^{226}Ra and ^{232}Th calculated for soil samples were found below these limit values, while the values calculated for ^{40}K were found above the limit values except for T-2, T-4 and T-10.

The transfer factors of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides from soil to apricot fruit are given in Table 3 and Figure 4.

Table 3. The transfer factors of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides from soil to apricot fruit

	RadionuclideTransfer Factor		
District	**^{226}Ra**	**^{232}Th**	**^{40}K**
Doğanşehir	0.68 ± 0.04	0.79 ± 0.06	0.36 ± 0.03
Kale	0.74 ± 0.05	0.46 ± 0.03	0.24 ± 0.02
Hekimhan	0.67 ± 0.04	0.45 ± 0.02	0.39 ± 0.03
Yeşilyurt	0.55 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.53 ± 0.04
Battalgazi	0.78 ± 0.06	0.70 ± 0.05	0.66 ± 0.05
Pütürge	0.52 ± 0.03	0.65 ± 0.04	0.56 ± 0.04
Akçadağ	0.58 ± 0.04	0.78 ± 0.06	0.32 ± 0.03
Darende	0.71 ± 0.05	0.56 ± 0.04	0.66 ± 0.06
Kuluncak	0.53 ± 0.02	0.65 ± 0.04	0.44 ± 0.05
Doğanyol	0.44 ± 0.01	0.38 ± 0.02	0.70 ± 0.08
Mean	**0.62 ± 0.04**	**0.58 ± 0.03**	**0.49 ± 0.04**

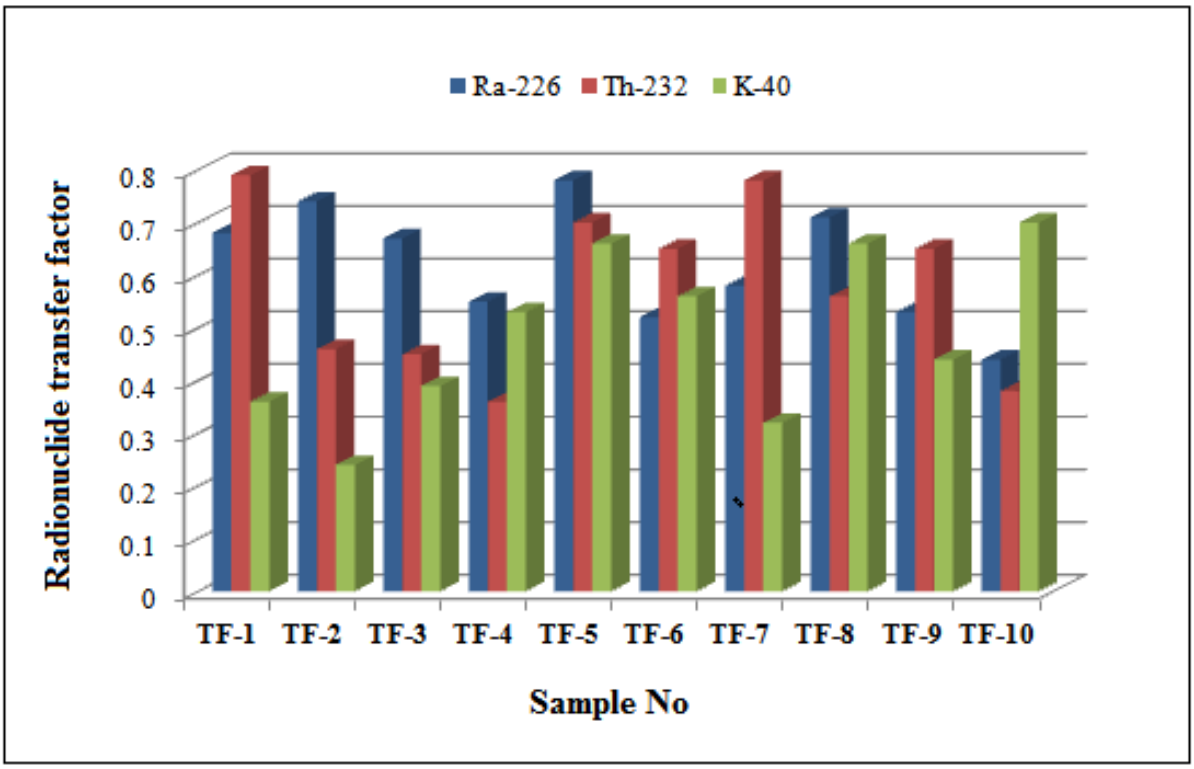


Figure 4. The transfer factors of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K radionuclides

In this study, transfer factors calculated for ^{226}Ra radionuclide transfer from soil to apricot samples in agricultural lands were between 0.44 ± 0.01 and 0.78 ± 0.06, transfer factors calculated for ^{232}Th radionuclide transfer were between 0.36 ± 0.02 and 0.79 ± 0.06 and transfer factors calculated for ^{40}K radionuclide transfer were between 0.24 ± 0.02 and 0.70 ± 0.08. The lowest TF value was obtained in Kale district for ^{40}K and the highest value was obtained in Doğanşehir district for ^{232}Th.

Table 4. Comparison of radionuclide transfer factor results with the results obtained in similar studies

References	Studies Region	Fruits or vegatables Studies	RadionuclideTransfer Factor		
			$^{226}Ra/^{238}U$	^{232}Th	^{40}K
This study	Malatya, Turkey	Apricot	0.44 ± 0.01–0.78 ± 0.06	0.36 ± 0.02–0.79 ± 0.06	0.24 ± 0.02–0.70 ± 0.08
Nurtjahya et al., 2023	Bangka Belitung Province	Papaya	0.12 ± 0.10	0.28 ± 0.10	28.1 ± 8.9
Nurtjahya et al., 2023	Bangka Belitung Province	Dragon fruit (red)	0.33 ± 0.20	0.04 ± 0.01	10.6 ± 3.1
Otu, 2021	İstanbul, Turkey	Potato	0.06 ± 0.02	0.09 ± 0.04	0.8 ± 0.02
Kırış, 2019	Trabzon, Rize, Artvin, Turkey	The fruit part of cherry laurel	0.166	0.088	0.83
Abu Shayebet et al., 2018	Saudi Arabia	Palm pit	0.33	0.22	0.51
Khandaker et al., 2016	Malaysia	Vegetables	0.03–0.96	0.01–3.96	0.74–38.17
Asaduzzaman et al., 2014	Puchong, Malaysia	Sweet potato	0.50–0.74	0.73–1.4	3.0–3.5
Keser et al., 2011	Rize, Turkey	Kiwi	0.12	0.04	1.65
Keser et al., 2011	Rize, Turkey	Orange	0.08	0.01	1.15
Ahmad, 2007	Egypt	Banana	0.479 ± 0.04	0.227 ± 0.02	31.849 ± 3.14
Ahmad, 2007	Egypt	Apricot	0.690 ± 0.06	0.480 ± 0.04	8.873 ± 0.88
Ahmad, 2007	Egypt	Peach	0.350 ± 0.03	0.336 ± 0.03	1.95 ± 0.01

In this study, the TF results obtained for ^{226}Ra and ^{232}Th are in agreement with the results obtained in similar studies, while the results obtained for ^{40}K are considerably lower than the results obtained in similar studies (Table 4.).

In addition, the AE_{ingest} and LCR due to the natural radionuclides in the apricot samples were calculated in the study (Table 5).

Table 5. The AE_{ingest} and LCR due to the natural radionuclides in the apricot samples

Sample No	AE_{ingest} (^{226}Ra) µSv/y	AE_{ingest} (^{232}Th) µSv/y	AE_{ingest} (^{40}K) µSv/y	Total AE_{ingest} µSv/y	LCR × 10^{-3}
A-1	11.48 ± 0.36	8.22 ± 0.29	3.00 ± 0.05	22.70 ± 0.70	0.079 ± 0.003
A-2	6.51 ± 0.21	2.24 ± 0.06	1.15 ± 0.02	9.90 ± 0.29	0.035 ± 0.001
A-3	13.30 ± 0.42	3.93 ± 0.06	4.60 ± 0.09	21.83 ± 0.57	0.076 ± 0.002
A-4	3.29 ± 0.14	2.13 ± 0.05	2.95 ± 0.05	8.37 ± 0.24	0.029 ± 0.001
A-5	8.4 ± 0.28	4.89 ± 0.17	4.28 ± 0.07	17.57 ± 0.52	0.062 ± 0.002
A-6	4.34 ± 0.14	2.99 ± 0.12	4.13 ± 0.06	11.46 ± 0.32	0.040 ± 0.001
A-7	7.56 ± 0.28	5.18 ± 0.17	2.18 ± 0.05	14.92 ± 0.50	0.052 ± 0.002
A-8	11.2 ± 0.35	5.00 ± 0.17	5.05 ± 0.08	21.25 ± 0.60	0.074 ± 0.002
A-9	9.03 ± 0.28	7.76 ± 0.23	3.60 ± 0.07	3.60 ± 0.07	0.013 ± 0.000
A-10	3.15 ± 0.14	2.13 ± 0.06	1.22 ± 0.03	6.50 ± 0.23	0.023 ± 0.001
Arithmetic mean				**13.81 ± 0.40**	**0.048 ± 0.002**
World avarage (UNSCEAR, 2008)				**285**	**0.29**

According to Table 5, the calculated total AE_{ingest} values ranged from 3.60 ± 0.07 to 22.70 ± 0.70 µSv/y, while the LCR values ranged from (0.013 ± 0.000) $\times 10^{-3}$ to (0.079 ± 0.003) $\times 10^{-3}$. The highest AE_{ingest} and LCR values were obtained for sample A-1 and the sample was taken from Doğanşehir district.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, the activity levels of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K in soil samples taken from different districts in Malatya province and apricot samples grown in these soils, as well as the transfer factors from soil to apricot were determined using the HPGe Germanium detector. The measured ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations were compared with the values reported in similar studies conducted in Turkey and in the world. While ^{226}Ra and ^{232}Th activity concentrations were lower than the world average values for soil samples, ^{40}K activity concentrations were higher than the world average value. The fact that ^{40}K radionuclide concentrations in the samples are above the limit values is due to the soil structure of the regions (Malatya metamorphics are the oldest formations), geological structure (in the 2nd degree earthquake zone) or fertilisation and spraying processes applied to increase productivity in agricultural lands. While the transfer values of radionuclides from soil to apricot were compatible with the existing studies in the literature for ^{226}Ra, ^{232}Th, the TF

values obtained for ^{40}K were lower than the studies in the literature and all values were found to be less than 1. In the study, it is also observed that the results and averages obtained as a result of AE_{ingest} and LCR calculations are below the limit values permitted by UNSCEAR (2008). This means that the consumption of apricot samples grown in these regions will not pose a health risk.

Funding Support

There is no funding source.

Authors' Contributions

All the paper is designed, created and revised by one author.

Competing of Interest

The author declared no competing interests.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Abdou, N.Y., Hegazy, R.A., Eissa, H.S., (2017). Measurement of gammaactivity from clay soil and the leaves of Jew's-mallow plantenhanced by fertilizers. *World Appl Sci J* 35(1):128–136.

Abu Shayeb, M., Alharbi, T., and Baloch, M.A., (2018). Transfer factors for natural radioactivity into palm pits. *Journal of Environmental Radioactivity*,167, 75-79.

Agar, O., Boztosun, I., Korkmaz, M., Ozmen, S.F., (2014). Measurement of radioactivity levels and assessment of radioactivity hazards of soil samples in Karaman, Turkey. *Radiation Protection Dosimetry*, 162:4, 630–637.

Ahmad, F., (2007). Impact of fertilizers on background radioactivity level in two newly developed desert areas, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 162:1, 31-42.

Al-Hamarneh, İ.F., Alkhomashi, N., and Almasoud F.I., (2016). Study on the radioactivity and soil-to-plant transfer factor of ^{226}Ra, ^{234}U and ^{238}U radionuclides in irrigated farms from the Northwestern Saudi Arabia.. *Journal of Environmental Radioactivity*, 160, 1-7.

Asaduzzaman, K., Khandaker, M.U., Amin, Y.M., Bradley, D.A., Mahat, R.H., Nor, R.M., (2014). Soil-to-root vegetable transfer factors for ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K, and ^{88}Y in Malaysia, *Journal of Environmental Radioactivity*, 135: 120–127.

Baker, A.J.M. and Brooks, R.R., (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology and phytochemistry, *Biorecovery*, 1, 81–126.

Bal, S.Ş., Kursat, M., Kuluöztürk, M.F., Çelik Ş.K., Yılmaz, E., (2023). Soil to plant transfer of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{137}Cs to some medicinal and aromatic plants growing in Bitlis (Turkey). *Journal of Environmental Radioactivity* 257, 107089.

Cengiz, G.B., (2019). Transfer factors of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K from soil to pasture-grass in the northeastern of Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 319, 83-89.

Chakraborty, S.R., Azim, R., Rahman, A.K.M.R., Rashmi, S., (2013). Radioactivity concentrations in soil and transfer factors of radionuclides from soil to grass and plants in the Chittagong city of Bangladesh. *J. Phys. Sci.* 24, 95–113.

Eisenbud, M., (1987). Environmental Radioactivity: from Natural, Industrial, and Military Sources, Academic Pres, San Diego.

FAO/IAEA/IUR (1998). Protocol for Experimental Studies on the Uptake of Radionuclides from Soil by Plants. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna.

Gaffer, S., Ferdous, M.J., Begum, A., Ullah, S.M., (2014). Transfer of natural radionuclides from soil to plants in North Western parts of Dhaka. Malaysian *J. Soil Sc* 18, 61–74.

Güven, A., Cengiz, B.C., Çağlar, İ., Çağlar, Ateş, S., (2023). Evaluation of radioactivity levels and radiological hazards of some endemic plants used as medicine in Ankara, Turkey. *Applied Radiation and Isotopes,* 200, 110939.

Harb, S., Michel, R., (2009). Uptake of U-and Th-series radionuclides by cereal crops in Upper Egypt. *Nucl. Sci. Tech.* 20, 99–105.

Hu, N., Ding, D., Li, G., Zheng, J., Li, L., Zhao, W. ve Wang, Y., (2014). Vegetation composition and ^{226}Ra uptake by native plant species at a uranium mill tailings impoundment in South China, *Journal of Environmental Radioactivity,* 129, 100-106.

IAEA (1989). Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. IAEA, Austria. Technical Reports Series No. 295. IAEA, 1400 Vienna.

IAEA (2010). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments (Vol. 364). Technical Reports Series No.472, p.79.

ICRP (1990) Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60, 21, 1–3.

Keser, R., Görür, F.K., Akçay, N. and Okumuşoğlu, N.T., (2011). Radionuclide concentration in tea, cabbage, orange, kiwi and soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Rize, Turkey. *J. Sci. Food Agric.,* 91: 987-991.

Khandaker, M.U., Nasir, N.L.M., Asaduzzaman, K., Olatunji, M.A., Amin, Y.M., Kassim, H.A., Bradley, D.A., Jojo, P.J., Alrefaed, T., (2016). Evaluation of radionuclides transfer from soil-to-edible flora and estimation of radiological dose to the Malaysian populace, *Chemosphere*, 154: 528–536.

Kırış, E., (2019). Radiological evaluation of fruit and soil samples of cherry laurel plant (Prunus laurocerasus L.) growing in the Eastern Black Sea Region of Turkey. *GUSTIJ,* 2, 229-238.

Makki, A.A., Hajjar, D., Bagais, O., Soliman, M., (2024). Soil-to-plant transfer factor of natural radionuclides and associated health risk in some vegetable species in arid area. *J Radioanal. Nucl. Chem.*

Nadal, M., Casacuberta, N., Garcia-Orellana, J., Ferr´e-Huguet, N., Masqu´e, P., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., (2011). Human health risk assessment of environmental and dietary exposure to natural radionuclides in the Catalan stretch of the Ebro River, Spain. *Environ. Monit. Assess.* 175, 455–468.

Nurtjahya, E., Mellawati, J., Pratama, D., Syahrir, S., (2023). Study of soil–to–plant transfer factors (TFs) of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K on plants cultivated on ex–tin mining land in Bangka Belitung, Indonesia. *Journal of Environmental Radioactivity* 261, 107144.

Otu, D., (2021). Investigation of radionuclides passed from various fertilizers to plants by gamma spectroscopy method. İstanbul University Institute of Graduate Studies in Sciences. M.Sc. Thesis.

Rout, S., Yadav, S., Pulhani, V., (2021). Transfer of radionuclides from soil to selected tropical plants of Indian Subcontinent: A review. *Journal of Environmental Radioactivity,* 235-236, 106652.

Samad, A.I., Ahmed, A.H., Ahmad, S.T., (2024). Radioactivity levels, soil-to-grass and grass-to-milk transfer factor of natural radionuclides from grazing area in Erbil governorate, Iraq. *Applied Radiation and Isotopes.* 205, 111170.

Santos, E., Lauria, D., Amaral, E., Rochedo, E., (2002). Daily ingestion of ^{232}Th, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra and ^{210}Pb in vegetables by inhabitants of Rio de Janeiro City. *J. Environ. Radioact.* 62, 75–86.

Semioshkina, N., Voigt, G., (2021). Soil - plant transfer of radionuclides in arid environments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 237, 106692.

Uchida, S., Tagami, K., Hirai, I., (2007). Soil-to-plant transfer factors of stable elements and naturally occurring radionuclides: 2) rice collected in Japan. *J. Nucl. Sci. Technol.* 44, 779–790.

UNSCEAR (1993). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York.

UNSCEAR (2000). United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation Report to the general assembly, Annex B: exposures from natural radiation sources. United Nations, New York.

UNSCEAR (2008). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Sources and Effects of Ionizing Radiation United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations, New York.

URL1. https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/Raporlar.Kayısı Ürün Raporu 2023-377 TEPGE.pdf (accessed 13 Now, 2024).

Kara, M. A. (2024). TS-FIS Yöntemi Bulanık Çıkarım Sistemi ile Enflasyon Öngörüsü: Türkiye Örneği. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1903-1916.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1903-1916, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1504384

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

TS-FIS Yöntemi Bulanık Çıkarım Sistemi ile Enflasyon Öngörüsü: Türkiye Örneği

Mehmet Akif KARA[1*]

Öz

Ekonomik krizlerin gün geçtikçe etkilerinin daha fazla hissedildiği dönemlerde sıkça konuşulan kavramlardan birisi de enflasyondur. Enflasyon fiyatların genel düzeyindeki artış olarak tanımlanmaktadır. Enflasyon öngörüleri krizle mücadele ve krizin etkilerinin azaltılması açısından önemli bir süreçtir. Bu öngörülerin gerçeğe daha yakın elde edilmeleri kararların da doğru verilmesine fayda sağlamaktadır. Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası her yılın belirli dönemlerinde yayınladığı enflasyon raporlarında enflasyon beklentisi anketi sonuçlarına da yer verilmektedir. Bu çalışmada veri seti olarak 2003-2023 yılları arasında Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası TÜFE oranları kullanılmıştır. Çalışmada yöntem olarak Yolcu, Eğrioğlu ve Baş (2018) tarafından önerilen TS-FIS yöntemi ile enflasyon tahmininde bulunulmaktadır. Bulanık çıkarım sistemleri zaman serisi tahmini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Klasik bulanık çıkarım sistemlerinin makul bir tahmin performansı için çok fazla parametre tahmin etmesi gerekmektedir. Yolcu, Eğrioğlu ve Baş (2018) tarafından önerilen çıkarım sistemi ile daha iyi tahmin sonuçları üretildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar klasik zaman serisi yöntemleri (ARIMA, Holt's, Naive) ile bulanık zaman serisi yöntemleri (Chen, 1996 ve Chen, 2002) ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak TS-FIS yönteminin enflasyon öngörüsü problemi için en başarılı performansı ürettiği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bulanık zaman serisi, Öngörü, TS-FIS, Bulanık çıkarım sistemleri.

Inflation Forecasting With TS-FIS Method Fuzzy Inference System: The Case of Türkiye

Abstract

Inflation is one of the most frequently discussed concepts in times when the effects of economic crises are felt more and more. Inflation is defined as the increase in the general level of prices. Inflation forecasts are an important process in terms of combating the crisis and reducing the effects of the crisis. Obtaining these forecasts closer to reality helps to make the right decisions. The Central Bank of the Republic of Turkey includes the results of the inflation expectations survey in its inflation reports published at certain periods of each year. In this study, CPI rates of the Central Bank of the Republic of Turkey between 2003 and 2023 are used as the data set. As a method in the study, the TS-FIS method proposed by Yolcu, Eğrioğlu and Baş (2018) is used to forecast inflation. Fuzzy inference systems are widely used for time series forecasting. Classical fuzzy inference systems need to estimate too many parameters for a reasonable forecasting performance. The inference system proposed by Yolcu, Eğrioğlu and Baş (2018) produces better forecasting results. The results obtained are compared with classical time series methods (ARIMA, Holt's, Naive) and fuzzy time series methods (Chen, 1996 and Chen, 2002). As a result, it is revealed that the TS-FIS method produces the best performance for the inflation forecasting problem.

Keywords: Fuzzy time series, Forecasting, TS-FIS, Fuzzy inference systems.

[1]Giresun Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi İşletme Bölümü, Giresun, Türkiye, akifkara28@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 24.06.2024 **Kabul/Accepted:** 10.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Kapitalizmin yaşadığı yapısal krizlerin "çevre ülkeler" için farklı sonuçlar ve etkiler ürettiği aşikârdır. Alan yazın incelendiğinde bu sonuçlara ilişkin farklı tespitlerin ve değerlendirmelerin yapıldığı görülmektedir. İktisat, finans ve siyaset bilimi gibi farklı disiplinlerin, farklı söylem setlerini kullanarak konuya ilişkin bilimsel tartışmalar yürüttüğü bilinmektedir (Aytürk, 2011; Erdem, 2011; Guttmann, 2023; Kozanoğlu, 2011; Mehmetçik ve Taşkıran, 2023; Önder, 2011; Şiriner ve Doğru, 2008). Enflasyon oranları da ekonomik büyüme ve kriz ilişkisi açısından çeşitli çalışmalara konu olmaktadır (Aydın, 2023; Levine ve Zervos, 1993; Turan, 2011; Ünvar ve Alemdar, 2023; Zengin, 2023). Hem politika yapıcıların hem de işletmelerin stratejik kararlar alabilmesi için öngörü önemli bir araç haline gelmektedir. Enflasyon, fiyatların genel seviyesindeki artış olarak tanımlanmaktadır (Samuelson ve Nordhaus, 1992: 587). Tabi ki burada kast edilen artış sadece belli mal ve hizmetlerde değil, fiyatlar genel seviyesinde olmaktadır. Enflasyonun yüksek olması paranın alım gücünü azaltmakta ve aynı zamanda yaşanan fiyat değişimlerinin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Buradan hareketle enflasyon öngörüsü önemlidir. Çünkü enflasyon, bir ülkede gelir düzeyini, gelir dağılımını, yatırımcıların karar alma süreçlerini, istihdam düzeyini, işsizlik düzeyini, maaş ve ücretlerin durumu gibi birçok iktisadi kavramı doğrudan etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı da enflasyon öngörüsünde farklı yöntemleri kullanmak ve gerçeğe yakın sonuçları hangi yöntemin ürettiğini ortaya koyabilmektir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde enflasyonun öngörülebilmesi kapitalizmin krizlerinin engellenmesi, aşılması ya da en az toplumsal etkiyle bertaraf edilebilmesi için önemli olmaktadır.

Yapay sinir ağları, bulanık zaman serisi, yüksek dereceli bulanık zaman serisi gibi geliş(tiril)mekte olan yöntemler öngörü problemlerinin çözümünde son yıllarda giderek artan bir biçimde kullanılmaktadır. Keza, zaman serileri problemleri için tahminler üretmek birçok bilim dalı ve reel problemler için önemli bir hedef olmaktadır. Bulanık çıkarım sistemleri zaman serisi tahmini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Klasik bulanık çıkarım sistemlerinin makul bir tahmin performansı için çok fazla parametre tahmin etmesi gerekmektedir. Yolcu, Eğrioğlu ve Baş (2018) tarafından önerilen çıkarım sistemi ile daha iyi tahmin sonuçları üretildiği görülmektedir. Önerilen çıkarım sistemi kümeleme için bulanık c-ortalamalar yöntemini ve bulanık modelleme için pi-sigma sinir ağını kullanmaktadır. Ayrıca önerilen sistemde alt örnekleme blok bootstrap yöntemi lehine tahminler üretebilmektedir. Bu çalışma, Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası 2003:01- 2023:08 dönemi aylık TÜFE verileri kullanılarak bir model ve öngörü ortaya koyma amacı taşımaktadır. Çalışmada Yolcu, Eğrioğlu ve Baş (2018) tarafından önerilen bulanık çıkarım sistemi (TS-FIS) kullanılmaktadır. Çalışmanın uygulamaları MATLAB programı ile gerçekleştirilmiştir.

2. Literatür İncelemesi

Öngörü ve enflasyon öngörüsüne dair farklı yöntemlerin kullandığı çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Uğurlu ve Saraçoğlu (2010) çalışmalarında TCMB 2003:01-2008:02 aylık verilerini kullanarak Türkiye enflasyonunun öngörüsünü araştırmıştır. Çalışmada, klasik zaman serisi yöntemlerinden Naive Model, Üssel Düzetlme Modeli ve ARIMA modeli kullanılmıştır. Bulgular neticesinde ARIMA modelinin uygulama döneminde diğer yöntemlere göre daha iyi performans gösterdiği ortaya koyulmuştur. Uslu vd. (2012) çalışmalarında yüksek dereceli bulanık zaman serisi yöntemi ile enflasyon öngörüsünde bulunmaktadır. Yüksek dereceli bulanık zaman serisi modellerinde ilişkilerin belirlenmesi yapay sinir ağları ile gerçekleştirilmektedir. Çalışmada, yüksek dereceli bulanık zaman serisi ile literatürde yer alan farklı bulanık zaman serisi yaklaşımları ile tüketici fiyat endeksi zaman serisi tahmin edilmiş ve TCMB enflasyon beklentisi anketi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Akdağ ve Yiğit (2016) gerçekleştirdikleri araştırmada Box Jenkins ve Yapay Sinir Ağları yöntemleriyle enflasyon verilerine ait zaman serisi analizi kullanmıştır. Çalışma sonucunda ARIMA modelinin Yapay Sinir Ağı modeline göre daha iyi performans sergilediği ortaya konulmuştur. Al Kadry, Massalesse ve Nur (2022) Endonezya verilerini kullanarak Modifiye Bulanık Zaman Serisi (FTS) Cheng yöntemini ile tahmin gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda belirtilen yöntemin ister aralık ortalamasına dayalı isterse Sturges denklemi kullanılarak tahminlemede kullanılabileceği ortaya koyulmuştur. Hauzenberger, Huber ve Klieber (2023) çalışmalarında doğrusal olmayan boyut azaltma tekniklerini kullanarak gerçek zamanlı enflasyon tahmini yapmıştır. Çalışmada ABD enflasyon verileri üzerinden sofistike boyut azaltma yöntemlerinin temel bileşenlere dayalı doğrusal yaklaşımlarla oldukça rekabetçi enflasyon tahminleri sağladığı vurgulanmaktadır. Almosava ve Andresen (2023) yaptıkları araştırmada enflasyonu verimli bir şekilde tahmin edebilmek ve tahmin performansını artırabilmek için özel bir Yapay Sinir Ağları türü olan tekrarlayan sinir ağını kullanmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'ne ait aylık TÜFE oranlarının tek değişkenli tahminlerini hesaplamıştır. LSTM'nin (uzun kısa dönem hafızalı tekrarlayan sinir ağı) otoregresif model (AR), NN ve Markov-Switching modellerinden biraz daha iyi performans gösterdiği, mevsimsel otoregresif model SARIMA ile eşit sonuçlar ürettiği ortaya koyulmaktadır. Araujo ve Gaglianone (2023) makalelerinde Brezilya'da enflasyon tahminini iyileştirmek için makine öğrenmesi yöntemlerini kullanmıştır. Çalışmalarında makine öğrenmesi yöntemlerinin birçok durumda ortalama karesel hata açısından geleneksel ekonometrik modellerden daha iyi performans gösterdiği ifade edilmektedir. En iyi tahminler kümesi tahmin kombinasyonlarını, ağaç tabanlı yöntemleri (Rastgele orman ve xgboost gibi), başabaş enflasyonu ve ankete dayalı beklentileri içermektedir. Pierdzioch (2023) yayınlanan çalışmasında Almanya için büyüme ve enflasyon tahminlerinin etkinliğini yeniden incelemek için

basit bir bootsrap tabanlı etkinlik testi önermektedir. Bu test ile birlikte bir araştırmacının aday modeller kümesinden örneklem almasını gerektirmesi ve böylece karar problemini izlenebilir hale getirmesi açısından bu tür problemlerin çözümünde kolaylık sağlamaktadır. Theoharidis, Guillen ve Lopes (2023) gerçekleştirdikleri araştırmada enflasyonu tahmin etmek için Varyasyonel Otomatik Kodlayıcıları ve Evrişimli LSTM Ağlarını birleştiren hibrit bir derin öğrenme modeli önermektedir. ABD'ne ait 134 aylık zaman serisini kullanarak, önerdikleri modeli Ridge regresyonu, LASSO regresyonu, Rastgele ormanlar, Bayes yöntemleri, VECM ve çok katmanlı perceptron dâhil olmak üzere çeşitli popüler ekonometrik ve makine öğrenmesi yöntemleriyle karşılaştırmışlardır. Önerdikleri modelin tutarlılık ve örneklem dışı performans açısından diğer modellerden daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

3. TSFIS Yöntemi ve Algoritması

Bulanık teoriye dayalı tahminler elde etmek için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Bulanık çıkarım sitemleri, bulanık fonksiyon yaklaşımları, bulanık regresyon ve bulanık zaman serisi yöntemleri birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bulanık çıkarım sistemleri ve bulanık fonksiyon yaklaşımları, kuralların sonuç parametreleri veya regresyon fonksiyonlarının parametreleri olan çok fazla parametre belirlemeyi gerektirmektedir. Ayrıca, tahmin problemi için tasarlanmamışlardır. Dolayısı ile gözlemlerin bağımlılığı göz ardı edilmektedir.

Bu çalışmada, Yolcu vd. (2018) tarafından TS-FIS literatüründe ilk defa tahminleme amacıyla tasarlanan ilk bulanık çıkarım sistemi olan yeni bir bulanık çıkarım sistemi uygulanmaktadır. TS-FIS, mevcut bulanık zaman serisi yöntemlerinden farklı olarak üyelik değerlerinin yanı sıra gerçek zaman serisi gözlemlerini de girdi olarak kullanmaktadır. Bulanık kümeler ve bu kümeler için gözlemlerin üyelik değerlerini elde etmek için FCM'den yararlanan bu yöntemde ayrıca, girdiler ve çıktılar arasındaki bulanık ilişkiler için bir model belirlemek üzere PS-NN'yi kullanmaktadır.

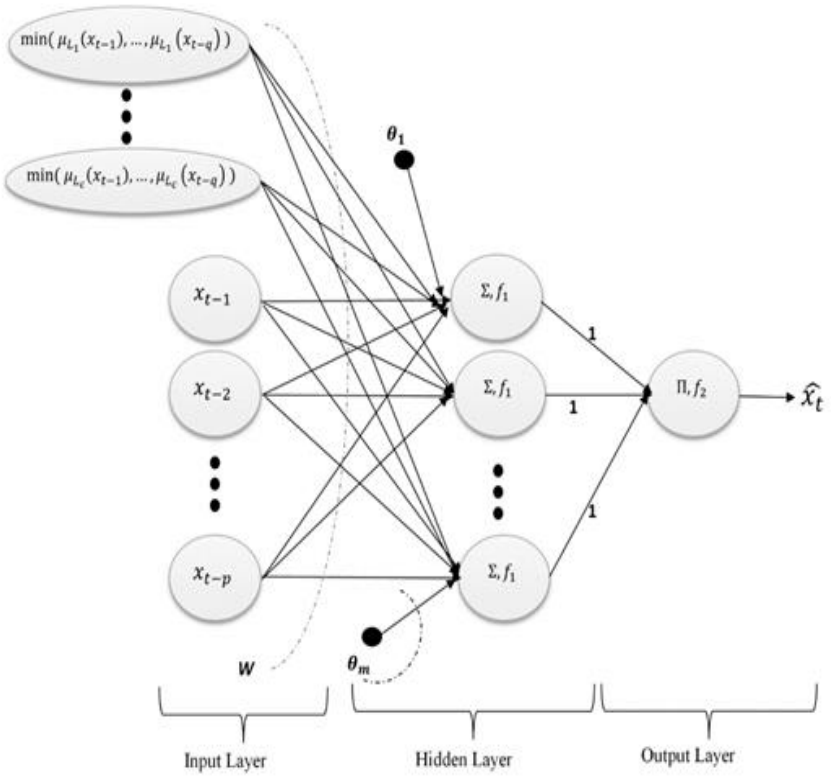
Yolcu vd.(2018) tarafından önerilen bu yöntem bulanık çıkarım sistemleri ve bulanık zaman serilerinden farklı olarak karar vericiye bootsrap örnekleri aracılığıyla olasılıksal tahminler sunmaktadır. Bunun katkısı ise yorumlanabilirlik, bilgi ve fayda içermesi açısından karar vericiler tarafından amaçlanan riskin daha az hale getirilmesidir. Bu bağlamda, TS-FIS'in çeşitli ayırt edici özellikleri Yolcu vd.(2018) tarafından şu şekilde belirtilmektedir:

- TS-FIS, zaman serisi tahmini amacıyla özgün olarak tasarlanmış ilk bulanık çıkarım sistemidir.
- TS-FIS, mevcut bulanık zaman serisi tahmin modellerinin aksine üyelik değerlerinin yanı sıra gerçek gözlemleri de girdi olarak kullanmaktadır.

- Çıktı olarak gerçek değerler üreten TS-FIS, herhangi bir bulanıklaştırma işlemine ihtiyaç duymamaktadır.
- SBB tarafından belirlenen alt örnekler aracılığıyla TS-FIS, aralık tahmini ve tahmin olasılıklarını içeren olasılıksal tahminler üretebilir.

3.1. Nokta Tahmini Elde Etme Süreci

PS-NN'nin girdileri üyelik değerleri ve gecikmeli değişkenler için gerçek gözlemlerdir. Sinir ağının çıktıları ise gerçek gözlemler için tahminlerdir. TS-FIS'in grafiksel gösterimi Şekil 1'te verilmiştir.



Şekil 1. TS-FIS'in grafiksel gösterimi.

TS-FIS'in ana algoritması Algoritma 1'de özetlenmiştir.

Algoritma 1. TS-FIS Ana Algoritması

Adım 1. pn, c_1,c_2 vb. gibi parametreler belirlenir. Bu parametreler aşağıdaki gibidir:

pn : sürünün parçacık sayısı

c_1 : Bilişsel katsayı

c_2 : Sosyal katsayı

$maxt$: Maksimum yineleme sayısı

$w:$ Eylemsizlik ağırlığı

$p:$ Üyelik değerleri kısmı için model derecesi

q: Gecikmeli değişkenler kısmı için model derecesi

$m:$ PS-NN gizli tabaka birim sayısı

$ntest:$ Test setinin uzunluğu

$c:$ Bulanık küme sayısı

$n:$ Gözlem sayısı

Adım 2. Zaman serilerinin eğitim veri seti için FCM kümeleme tekniği uygulanır. Daha sonra küme merkezleri ve eğitim verilerinin bu kümelere üyelik değeri elde edilir. Kümeler L_i , ($i = 1,2, \dots, c$) ile temsil edilir FCM uygulandıktan sonra, üyelik değerleri ve küme merkezleri sırasıyla U matrisi ve V vektörü olarak saklanmaktadır ve aşağıda yer alan eşitlikler ile verilmektedir.

$$U = \left[u_{ij}\right] \ , i = 1,2, \dots, c \ ; j = 1,2, \dots, n - ntest \qquad (1)$$

$$\eta = [\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_c] \qquad (2)$$

Burada U matrisinin elemanları zaman serisi gözlemlerinin L_i bulanık kümesine üyelik ($\mu_{L_i}(X_j)$) değerleridir.

Adım 3. PS-NN'nin girdileri ((M) ve çıktıları (T) aşağıdaki gibi oluşturulmuştur:

$$M = \left[Uq, x_{t-1}, x_{t-2}, \dots, x_{t-p}\right], \ t = p+, \dots, n - ntest \qquad (3)$$

Burada Uq, p model sırasına göre mínimum t-normu kullanılarak birleştirilmiş üyelik değeridir. q = 2, p = 3, c = 3 olsun, sabit bir t zaman noktası için gecikmeli değişkenlerin üyelik değerleri aşağıda verilmiştir:

$$\left[\mu_{L_1}(x_{t-1}), \mu_{L_2}(x_{t-1}), \mu_{L_3}(x_{t-1})\right] = [0.1, 0.2, 0.7]$$

$$\left[\mu_{L_1}(x_{t-2}), \mu_{L_2}(x_{t-2}), \mu_{L_3}(x_{t-2})\right] = [0.5, 0.1, 0.4]$$

Birleştirilmiş üyelik değerleri vektörü aşağıdaki gibi elde edilir:

$$Uq = [\min(0.1,0.5), \min(0.2,0.1), \min(0.7,0.4)] = [0.1,0.1,0.4]$$

Uq matrisinin eleman sayısı c bulanık kümelerinin sayısıdır, Uq matrisinin her bir elemanı bir

L_i bulanık kümesi içi birleştirilmiş üyelik değeridir. TS-FIS'in çıktıları aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$T = [x_t]\ ,\ t = p + 1, \dots, n - ntest \quad (5)$$

Şekil 1'de verilen ağın çıktıları tahminlerdir.

Adım 4. Parçacıkların konumları ve hızları $Uniform(-1,1)$ dağılımından rastgele üretilir. P ve V matrislerinde saklanır:

$$P = [p_{ij}]; i = 1,2.,,,.pn; j = 1,2, \dots, d \quad (6)$$

$$V = [v_{ij}]; i = 1,2.,,,.pn; j = 1,2, \dots, d \quad (7)$$

Adım 5. Parçacıkların konum değerlerine göre, her parçacık için uygunluk fonksiyonu değerleri hesaplanır. Bir parçacığın pozisyonu PS-NN'nin girdilerine ve derecesine bağlıdır. PS-NN için girdi sayısı $(p + c)m + m$'dir. Bir parçacık için pozisyon sayısı $(p + c)m + m$'dir. Bir parçacığın pozisyonları PS-NN'nin ağırlıkları ve yanlarıdır. Bir parçacığın pi-sigma sinir ağındaki konumları Tablo 1'de verilmiştir. Uygunluk fonksiyonu, eğitim hedefleri için ortalama karesel hatanın köküdür (RMSE) ve formülü eşitlik 8'de verilmiştir.

Tablo 1. PS-NN'deki bir parçacığın konumları

$\boldsymbol{P_{i,1}}$	$\boldsymbol{P_{i,2}}$	$\boldsymbol{P_{i,m}}$
$w_{1,1}$	$w_{1,2}$	$w_{1,m}$
$\boldsymbol{P_{i,m+1}}$	$\boldsymbol{P_{i,m+2}}$	$\boldsymbol{P_{i,2m}}$
$w_{2,1}$	$w_{2,2}$	$w_{2,m}$
$\boldsymbol{P_{i,(p+c)(m-1)+1}}$	$\boldsymbol{P_{i,(p+c)(m-1)+2}}$	$\boldsymbol{P_{i,(p+c)m}}$
$w_{(p+c),1}$	$w_{(p+c),2}$	$w_{(p+c),m}$
$\boldsymbol{P_{i,(p+c)m+1}}$	$\boldsymbol{P_{i,(p+c)m+2}}$	$\boldsymbol{P_{i,(p+c)m+m}}$
θ_1	θ_2	θ_m

$$RMSE_i = \sqrt{\sum_{t=p+1}^{n-ntest}(x_t - \hat{x}_t)^2}\ i = 1, \dots, pn \quad (8)$$

Adım 6. RMSE değerlerine göre Pbest ve gbest oluşturulur. Pbest ve gbest Eşitlik (9) ve (10)'da verilmiştir.

$$Pbest = [Pb_{i,j}];\ i = 1,2.,,,.pn; j = 1,2, \dots, d \quad (9)$$

$$gbest = [Pg_j];\ j = 1,2, \dots, d \quad (10)$$

Adım 7. P ve V kullanılarak iterasyonlar başlatılır.

Adım 7.1. Konumlar ve hızlar Eşitlik (11)'de verilen formül kullanılarak güncellenir.

$$v_{ij}^{k+1} = w.v_{ij}^{k} + c_1.rand_1^k.\left(Pbest_{ij}^{k} - P_{ij}^{k}\right) + c_2.rand_2^k.\left(gbest_j^k - P_{ij}^{k}\right) \quad (11)$$

Bilişsel (c_1), sosyal (c_2) katsayıları ve w sırasıyla Eşitlik (12), (13), (14)'te verilen denklemler kullanılarak güncellenir (Shi, & Eberhart, 1999).

$$c_1 = \left(c_{1f} - c_{1i}\right)\frac{k}{maxt} + c_{1i} \quad (12)$$

$$c_2 = \left(c_{2f} - c_{2i}\right)\frac{k}{maxt} + c_{2i} \quad (13)$$

$$w = (w_2 - w_1)\frac{maxt-k}{maxt} + w_1 \quad (14)$$

Burada, $maxt$ iterasyon sayısını ve k geçerli iterasyon sayısını tanımlar.

$\left(c_{1f}, c_{1i}\right)$, $\left(c_{2f}, c_{2i}\right)$ ve (w_1, w_2) sırasıyla c_1, c_2 ve w için olası aralıklardır. Parçacığın yeni konumu Eşitlik (15) kullanılarak hesaplanır.

$$p_{i,j}^{k+1} = p_{i,j}^{k} + v_{i,j}^{k+1} \quad (15)$$

Adım 7.2. Parçacıkların güncellenmiş konumları kullanılarak RMSE değerleri hesaplanır.

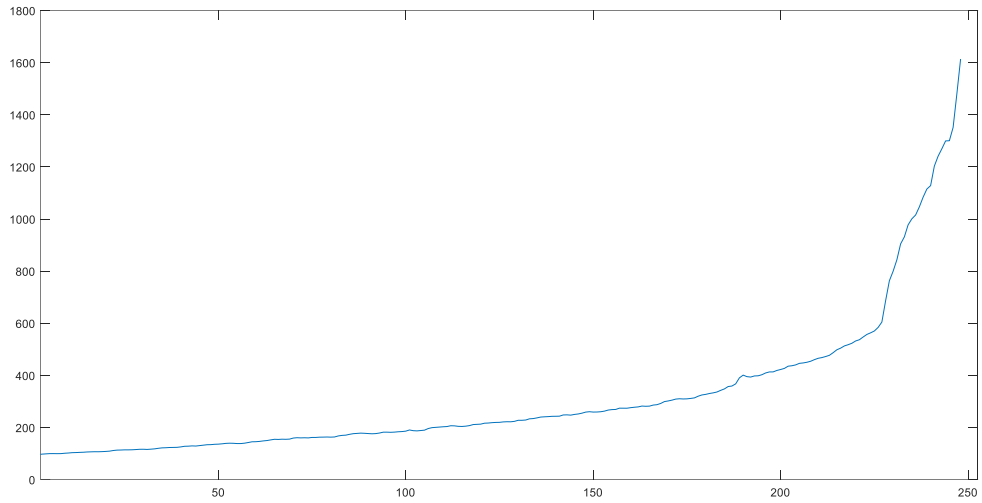
Adım 7.3. RMSE değerlerine göre Pbest ve gbest güncellenir.

Adım 7.4. Durdurma kuralları kontrol edilir. Koşullar karşılanırsa Adım 8'e, aksi takdirde Adım 7.1'e gidin.

Adım 8. PS-NN'nin son konumları olarak son gbest kullanılarak, test verileri için ağın çıktıları olarak tahminler elde edilir.

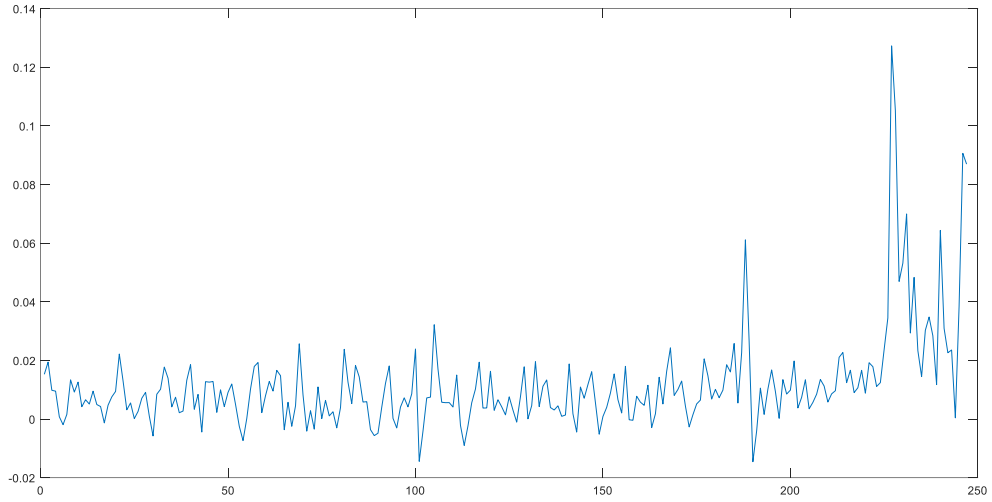
4. Bulgular

Çalışmanın veri setini TCMB 2003:01 – 2023:08 tarihleri aylık TÜFE oranlarından oluşturulan zaman serisidir. Şekil 2'te TÜFE oranları zaman serisi gösterilmektedir.



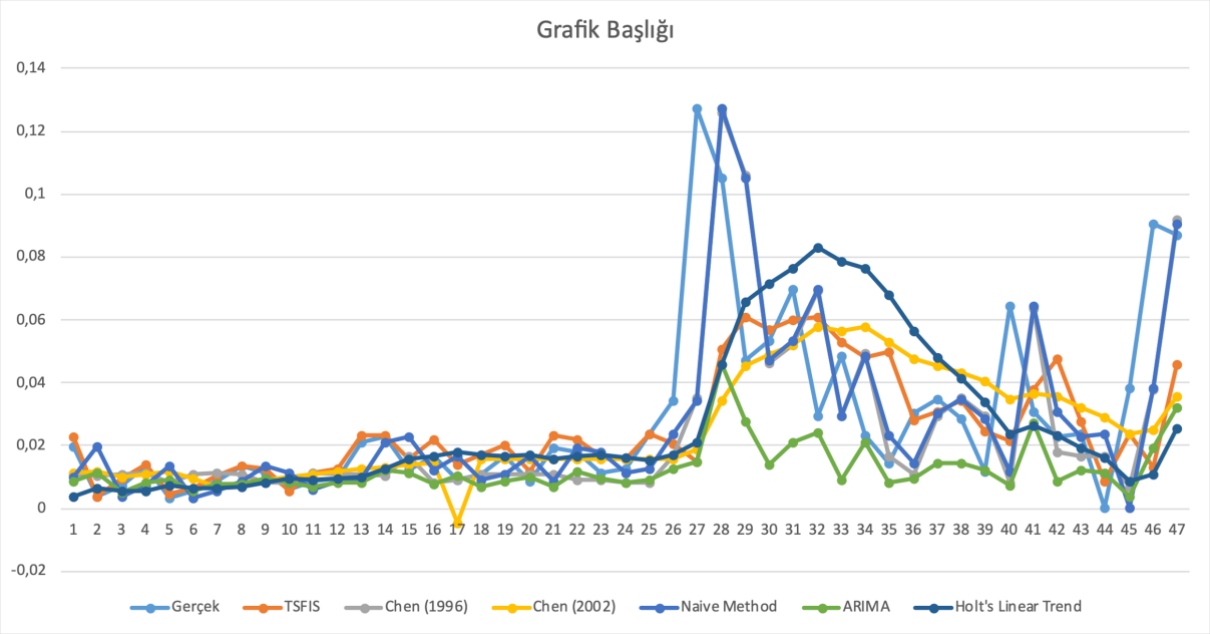
Şekil 2. TÜFE oranları zaman serisi (aylık/2003-2023)

Seri durağan olmadığı için varyansda durağanlık için logaritması ve düzeyde durağanlık için birinci dereceden farkı alınarak yeni bir seri oluşturulmuştur. Şekil 3'de logaritmik birinci fark serisinin grafiği gösterilmektedir.



Şekil 3. Logaritmik 1.fark serisi grafiği

Verinin çözümlenmesinde TS-FIS, Chen (1996), Chen (2002), Naive Metod, ARIMA ve Holt's Linear Trend yöntemleri kullanılmıştır. Zaman serisinin son 47 gözlemi test kümesi olarak ayrılmış ve bir adım öngörü performansı araştırılmıştır. Yapılan analiz sonucunda tüm yöntemlere ilişkin tahmin değerleri elde edilmiştir. Gerçek değerler ve öngörülerin değerlerine Şekil 4'te yer verilmiştir.



Şekil 4. Yöntemlerin karşılaştırılması

TS-FIS, Chen (1996), Chen (2002), Naive Metod, ARIMA ve Holt's Linear Trend yöntemlerine ilişkin tahmin öngörüleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'de ayrıca mutlak hata ortalaması (MAE), mutlak yüzdelik hata ortalaması (MAPE) ve mutlak yüzdelik hata medyanı (MdAPE) hata ölçütlerinin değerleri de gösterilmektedir.

Tablo 2. Aylık olarak hesaplanan öngörü değerleri

Test Verisi	TS-FIS	Chen (1996)	Chen (2002)	Naive Method	ARIMA	Holt's Linear Trend
0,01982	0,02267	0,01071	0,01118	0,00988	0,00853	0,00384
0,00380	0,00390	0,01052	0,01196	0,01982	0,01137	0,00636
0,00741	0,00975	0,01100	0,00988	0,00380	0,00490	0,00559
0,01342	0,01390	0,01112	0,01092	0,00741	0,00836	0,00566
0,00351	0,00448	0,00836	0,01170	0,01342	0,00924	0,00715
0,00570	0,00652	0,01100	0,00936	0,00351	0,00553	0,00651
0,00851	0,01051	0,01112	0,00703	0,00570	0,00756	0,00631
0,01353	0,01348	0,01071	0,00807	0,00851	0,00783	0,00674
0,01127	0,01256	0,00836	0,00910	0,01353	0,00946	0,00830

0,00582	0,00536	0,00836	0,01014	0,01127	0,00812	0,00937
0,00861	0,01145	0,01112	0,01092	0,00582	0,00671	0,00915
0,00969	0,01262	0,01071	0,01170	0,00861	0,00815	0,00941
0,02109	0,02312	0,01071	0,01248	0,00969	0,00803	0,00982
0,02272	0,02309	0,01052	0,01326	0,02109	0,01198	0,01269
0,01242	0,01592	0,01667	0,01404	0,02272	0,01118	0,01588
0,01668	0,02182	0,00836	0,01456	0,01242	0,00792	0,01660
0,00904	0,01383	0,00910	-0,00440	0,01668	0,01050	0,01792
0,01070	0,01711	0,01071	0,01560	0,00904	0,00700	0,01726
0,01665	0,02018	0,01071	0,01586	0,01070	0,00877	0,01664
0,00885	0,01179	0,01100	0,01586	0,01665	0,01020	0,01714
0,01924	0,02349	0,01071	0,01586	0,00885	0,00703	0,01579
0,01789	0,02213	0,00910	0,01586	0,01923	0,01169	0,01662
0,01113	0,01685	0,00910	0,01586	0,01789	0,00963	0,01714
0,01245	0,01556	0,00836	0,01586	0,01113	0,00802	0,01611
0,02366	0,02374	0,00836	0,01586	0,01245	0,00902	0,01529
0,03452	0,02081	0,01667	0,01586	0,02366	0,01252	0,01695
0,12730	0,01498	0,03511	0,01898	0,03452	0,01505	0,02109
0,10530	0,05080	0,12588	0,03430	0,12730	0,04603	0,04587
0,04697	0,06107	0,10602	0,04521	0,10530	0,02784	0,06585
0,05320	0,05688	0,04645	0,04885	0,04696	0,01406	0,07154
0,06998	0,06007	0,05213	0,05197	0,05320	0,02093	0,07636
0,02937	0,06099	0,06915	0,05768	0,06998	0,02433	0,08287
0,04833	0,05274	0,02943	0,05638	0,02937	0,00923	0,07857
0,02338	0,04821	0,04929	0,05794	0,04833	0,02092	0,07662
0,01450	0,05000	0,01667	0,05274	0,02338	0,00834	0,06797
0,03030	0,02822	0,01100	0,04755	0,01450	0,00961	0,05645
0,03483	0,03095	0,02943	0,04547	0,03030	0,01460	0,04820
0,02843	0,03434	0,03511	0,04313	0,03483	0,01445	0,04141

0,01176	0,02452	0,02943	0,04054	0,02843	0,01230	0,03400
0,06437	0,02129	0,00836	0,03482	0,01176	0,00731	0,02385
0,03097	0,03800	0,06347	0,03664	0,06437	0,02709	0,02648
0,02264	0,04754	0,01809	0,03586	0,03097	0,00883	0,02323
0,02358	0,02790	0,01667	0,03222	0,02264	0,01224	0,01909
0,00043	0,00879	0,01667	0,02911	0,02358	0,01139	0,01605
0,03846	0,02382	0,00674	0,02365	0,00043	0,00374	0,00878
0,09065	0,01308	0,03794	0,02495	0,03846	0,01942	0,01075
0,08697	0,04599	0,09184	0,03586	0,09065	0,03195	0,02546
MAE	0,01305	0,01455	0,01576	0,01500	0,01704	0,01806
MAPE	0,79520	1,30982	2,01397	1,76847	1,03096	1,37906
MdAPE	0,27662	0,43619	0,41635	0,47374	0,47336	0,50899

5. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan analiz sonucunda Yolcu vd. (2018) tarafından önerilen TS FIS yöntemi ile Chen (1996) ve Chen (2002) gibi bulanık zaman serisi yöntemleri ve Naive Method, ARIMA, Holt's Linear Trend gibi klasik zaman serisi yöntemleri ile enflasyon öngörüsü gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 2003:01-2023:08 dönemi arası aylık TÜFE verileri kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, Yolcu vd. (2018) tarafından önerilen TS-FIS yönteminin MAE, MAPE ve MdAPE değerleri açısından hem diğer bulanık zaman serisi hem de klasik zaman serisi yöntemlerinden daha iyi performans gösterdiği görülmektedir.

Bir yanıyla yapısal hale gelen kriz süreçleri ile mücadele etmek, bir yanıyla bu süreçle ilişkili olarak ekonomik ve sosyal gelişmeyi sürdürülebilir kılmak için fiyat istikrarını sağlamak önemlidir. Fiyat istikrarı bireylere ve firmalara tüketim, tasarruf ve yatırım kararlarında ve uzun vadeli planlamada gerek duymadıkları ölçüde düşük bir enflasyon oranını ifade etmektedir. Bu minvalde değerlendirildiğinde enflasyon oranı, fiyat istikrarını sağlamak için politika uygulayıcılara yol göstermektedir. Keza enflasyon oranının öngörülmesine yönelik çalışmalar ile alternatif yollar üretilmektedir.

Bulanık zaman serisi yöntemlerinin yöneylem, istatistik ve ekonomi çalışmalarında son yıllarda kullanımının arttığı görülmektedir. Bu çalışma ile birlikte tahmin ve öngörü problemlerinde gerçeğe yakın sonuçlar üretmesi açısından geliştirilen yeni modellerin de kullanılabileceği gösterilmektedir.

Bu minvalde konuya ilişkin çalışma yapması muhtemel araştırmacıların bu yöntemleri de kullanarak karşılaştırma yapmaları önerilmektedir.

Teşekkür

Bu kısımda çalışmada yardımları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların Katkısı

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.)

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Akdağ, M., ve Yiğit, V. (2016). Box-Jenkins ve yapay sinir ağı modelleri ile enflasyon Tahmini, *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, *30*(2), 269-283.

Al Kadry, I. R., Massalesse, J., & Nur, M. (2022). Forecasting inflation in Indonesia using the modified fuzzy time series Cheng, *Jurnal Matematika, Statistika dan Komputasi, 19*(1), 210-222.

Almosova, A., & Andresen, N. (2023). Nonlinear inflation forecasting with recurrent neural networks, *Journal of Forecasting*, *42*(2), 240-259.

Araujo, G. S., & Gaglianone, W. P. (2023). Machine learning methods for inflation forecasting in Brazil: New contenders versus classical models, *Latin American Journal of Central Banking*, *4*(2), 100087.

Aydın, A. (2023). Türkiye ekonomisi için 1980 sonrasında enflasyon ve büyümenin işsizlik üzerindeki etkileri: ARDL yaklaşımı, *Sosyal Bilimlerde Nicel Araştırmalar Dergisi*, *3*(1), 1-22.

Aytürk, Y. (2011). Finansallaşma ve reel ekonomi, Derleyen Hayri Kozanoğlu içinde *Uç(ur)amayan Balon: Finans*, 60-90, Ayrıntı Yayınları, İstanbul.

Chen, S.M. (1996). Forecasting enrolment based on fuzzy time series, *Fuzzy Sets Systems*, 81, 311-319.

Erdem, N. (2011). Türkiye ekonomisinde dışa bağımlılığın değişen "bilançosu". Hazırlayan Erkin Başer, Nihal Koçyiğit, Mustafa Öziş içinde, *Bugüne Bakmak: 1980 Sonrası Türkiye'de Yaşanan Toplumsal Dönüşüm Süreçleri*, s. 65-93, Dipnot Yayınları, Ankara

Guttmann, R. (2023). Can we reform capitalism for its own good? A roadmap to sustainability., *PSL Quarterly Review*, *76*(304).

Hauzenberger, N., Huber, F., & Klieber, K. (2023). Real-time inflation forecasting using non-linear dimension reduction techniques, *International Journal of Forecasting*, *39*(2), 901-921.

Kozanoğlu, H. (2011). Finansallaşma ve Türkiye, Derleyen Hayri Kozanoğlu içinde *Uç(ur)amayan Balon: Finans,* s.11-59, Ayrıntı Yayınları, İstanbul.

Levine, R. Ve Zervos, S. (1993). Looking at the facts: What we know about policy and growth from cross-country analysis, *WorlBank Policy Research Working Papers*, No: 1115, March, 1-51.

Mehmetcik, H., & Taskiran, D. (2023). Political crises of capitalism. In *Capitalism at a Crossroads: A New Reset?*, pp. 181-194, Springer International Publishing.

Önder, İ. (2011). Emperyalizmin Türkiye'yi dönüştürme etkisi: 1980 sonrası politikalar, Hazırlayan Erkin Başer, Nihal Koçyiğit, Mustafa Öziş içinde, *Bugüne Bakmak: 1980 Sonrası Türkiye'de Yaşanan Toplumsal Dönüşüm Süreçleri,* s. 31-58, Dipnot Yayınları, Ankara.

Pierdzioch, C. (2023). A bootstrap-based efficiency test of growth and inflation forecasts for Germany, *Economics Letters*, *224*, 111029.

Samuelson, P.A. & Nordhaus, W.D.(1992). *Economics*. McGraw-Hill: Int. Editions..

Shi, Y. & Eberhart, R.C. (1999). Empirical study of particle swarm optimization, *Proceedings of the 1999 Congress on Evolutionary Computation- CEC99,* 3, 1945-1950, IEEE.

Şiriner, İ. ve Doğru, Y. (2008). *Türkiye'de büyümenin ekonomi politiği: 1980 sonrası Türkiye ekonomisi üzerine bir inceleme,* Dipnot Yayınları, Ankara.

Theoharidis, A. F., Guillén, D. A., & Lopes, H. (2023). Deep learning models for inflation forecasting. *Applied Stochastic Models in Business and Industry*, 39, 447-470.

Turan, Z. (2011). Dünyadaki ve Türkiye'deki krizlerin ortaya çıkış nedenleri ve ekonomik kalkınmaya etkisi, *Niğde Üniversitesi İİBF Dergisi*, 4(1), 56-80.

Uğurlu, E. & Saraçoğlu, B. (2010). Türkiye'de enflasyon hedeflemesi ve enflasyonun öngörüsü, *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 25(2), 57-72 .

Uslu, V. R. , Yolcu, U. , Eğrioğlu, E. , Aladağ, Ç. & Başaran, M. A. (2012). Yüksek dereceli bulanık zaman serisi yaklaşımı ile Türkiye enflasyon öngörüsü . *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 27 (1) , 85-95.

Ünüvar, İ., & Alemdar, H. (2023). 2001-2020 yılları arasında enflasyon ve ekonomik büyüme ilişkisinin genel bir yorumu. *Sosyal Beşeri Ve İdari Bilimler Alanında Uluslararası Araştırmalar XII*, 39.

Yolcu, U., Baş, E. ve Eğrioğlu, E. (2018). A new fuzzy inference system for time series forecasting and obtaining the probabilistic forecasts via subsampling block bootstrap. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems,* 35(1), 1-10.

Zengin, B. (2023). Finansal gelişmenin ekonomik büyümeye etkisi: Türkiye ekonomisinin toda-yamamoto yaklaşımıyla analizi. *İşletme Araştırmaları Dergisi*, *15*(3), 2331-2346.

Güdümen, H., Aksoy, C., Tıraşoğlu, E. (2024). Evaluation on K shell Fluorescence Parameters of Lead-Free Superconducting Alloys. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1917-1928.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1917-1928, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1483591

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation on K shell Fluorescence Parameters of Lead-Free Superconducting Alloys

Hüseyin GÜDÜMEN[1], Canan AKSOY[2]*, Engin TIRAŞOĞLU[3]

Abstract

The fluorescence parameters of the K-shell such as X-ray intensity ratios (K_i/K_j,) the production cross-sections ($\sigma_{Ki,}$) the fluorescence yields (w_K) of the superconducting solder alloys SnIn (20:80,35:65;45:55,65:30,75:25) wt%+Bi(6)wt% were investigated by using Ultra-Low Ge detector. The samples were irradiated by 59.5 keV γ-rays from an ^{241}Am annular radioactive source. The obtained results were compared to theoretical values. The observed data showed that alloying effect and charge transfer between the elemental composition induce the deviations with the theoretical values.

Keywords: X-ray, Cross-Sections, Solder.

Kurşunsuz Süperiletken Alaşımların K Kabuğu Floresans Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Öz

Süperiletken lehim alaşımları SnIn (20:80, 35:65; 45:55, 65:30, 75:25) ağırlık%+Bi(%6 ağırlık)'nin K-kabuğu floresans parametreleri, X-ışını yoğunluk oranları (K_i/K_j), üretim tesir kesitleri (σ_{Ki}) ve floresans verimleri (w_K), Ultra-Düşük Ge dedektörü kullanılarak incelenmiştir. Numuneler, ^{241}Am halka şeklinde radyoaktif bir kaynaktan gelen 59.5 keV γ-ışınları ile uyarılmıştır. Elde edilen sonuçlar teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Gözlenen veriler, alaşım etkisinin ve element bileşimi arasındaki yük transferinin teorik değerlerden sapmalara neden olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, Tesir Kesitleri, Lehim.

[1]National Defence University, Turkish Military Academy, Department of Basic Science, Ankara, Turkiye, hsyngdmn@gmail.com
[2]Karadeniz Technical University, Technology Faculty, Department of Department of Electronics and Communication Engineering, Trabzon, Türkiye, cananaksoy@ktu.edu.tr
[3]Karadeniz Technical University, Department of Physics, Trabzon, Turkiye, engint@ktu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 16.05.2024 **Kabul/Accepted:** 18.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Some lead-based alloys have been used for superconducting applications such as superconducting power lines, high-field magnets for MRI machines, nuclear fusion reactors and particle accelerators. However, the solder technology has been moved away to prefer lead free solders due to harmful effect of lead on environmental and human health with the restriction of ROHS and WHEE directives [Directive 2002/96/EC, Directive 2002/96/EC]. The researchers have focused on to discover novel lead-free solders. Tin based solders can be alternative to replace of lead solders since Tin has high ductility, low melting point and adequate superconducting properties [Mousavi et al., 2016]. SnIn and SnInBi solders can be new candidate for superconducting technology, although the critical current of the solders is lower than the lead-based solders.

Lead-based superconducting alloys are generally used in MRI magnets and large magnets. However, the toxic nature of lead harms the environment and human health. Therefore, recently, researchers have been trying to produce alternative lead-free solders as efficient as the lead included solders such as PbBi, PbSn in terms of physical, electrical and magnetic properties. The current studies (Aksoy et al.., 2023, Mousavi et al., 2016; Mousavi et al, 2016; Aksoy vd., 2016; Mousavi vd., 2016; Brittles et al., 2016) claimed that SnInBi alloys in different composition may be used to replacement for soldering in the superconducting and aerospace applications.

X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is one of the most effective spectroscopic technique in the field used to determine the physical and chemical structures of atoms and molecules. This method is suitable for fast and multi-element analysis without causing damage. In addition, it enables simultaneous measurement of elements with high detection sensitivity in a liquid or solid, even in very small quantities (Cengiz, 2011). The XRF gives accurate results with the parameters which have been used in atomic, molecular and radiation physics, material science, environmental science, agriculture, forensic science, dosimetric computations for health physics, cancer therapy, elemental analysis. The chemical environment of the alloys are also important for many disciplines. The concentration variety in the alloys induce to change the sample properties including fluorescence parameters which can be explained by the chemical effect such as charge transfer

In this study, XRF parameters of five different alloys consisting of a mixture of Sn, In and Bi in different proportions have been studied. As a result of X-ray excitation of the chemical properties of these elements in the alloy, the changes in cross section, fluorescence efficiency and intensity ratios were investigated.

2. Experimental Procedure

In this study, samples were excited by using a 50 mCi ^{241}Am radioactive ring source emitting a 59.5 keV energy photon and the fluorescence cross section, fluorescence yields and X-ray intensity ratios of Sn, In and Bi mixed alloys were calculated. The pure Sn, In, Bi elements were weighted, cleaned in the ultrasonic cleaner, melted in the crucible, waited for 30 minutes up to 350 ºC and casted in the 13 mm radius disc shape mould. The composition was chosen as $Sn_{35}In_{65}Bi_6$, $Sn_{45}In_{55}Bi_6$, $Sn_{65}In_{30}Bi_6$, $Sn_{20}In_{80}Bi_6$, $Sn_{75}In_{25}Bi_6$.

The prepared samples for the measurement were measured with the Ultra-LEGe semiconductor detector. They were excited by photons with an energy of 59.5 keV emitted from a 50 mCi ^{241}Am ring source. The schematic geometry set up of the detector is seen in Figure 1. The angles of the incident photons and the emitted X-rays with respect to the surface of samples, θ1 and θ2, were equal to 45° and 90°, respectively. The actual counting time for K X-ray counts were 10000 seconds. The obtained spectra were analysed using the Nucleus program (Genie 2000).

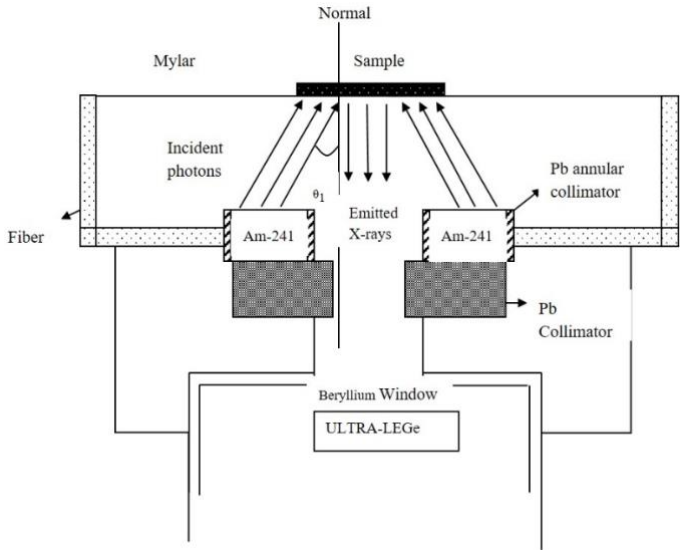


Figure 1: Geometry of Experimental set up of the Ultra-Low Germanium Detector.

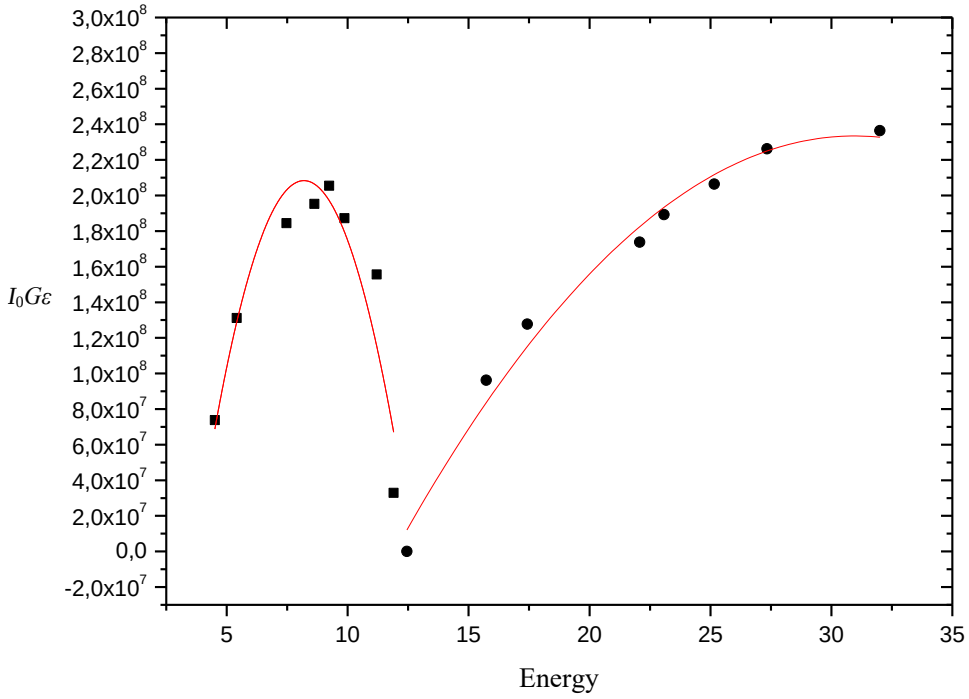


Figure 2. The factor $I_0G\varepsilon$ as a function of energy.

$I_0G\varepsilon$ yield curve were created for the experiment to calibrate the system as shown in Figure 2. In the efficiency for energies less than the Ge K absorption shore energy was calculated with the Equation (1).

$$Y = A + B_1.X + B_2.X^2 + B_3.X^3 \quad (1)$$

And the efficiency for energies greater than the Ge K absorption shore energy was calculated with the Equation (2).

$$Y = A + B_1.X + B_2.X^2 \quad (2)$$

Where the A, B_1, B_2 and $B_3$are constant.

The characteristic X-rays generated by the excitation of the samples are absorbed by the atoms in the sample as they pass through the sample. Therefore, the X-ray intensity measured by the detector will differ from that emitted. In the studies based on intensity measurements, this difference disappears by dividing the measured X-ray intensity by the absorption correction factor. There is a relation between the emitted and measured X-ray intensity as following in Equation (3).

$$N_{measure} = N_{emit}\beta \quad (3)$$

Where β is the absorption factor and depends on the energy, sample atoms, incidence and exit angles of X-rays and sample thickness. Therefore, to find the characteristic X-rays emitted from the sample, the measured X-ray intensity β must be divided by the absorption factor. For this reason, β is called the absorption correction factor. It is given as in Equation (4):

$$\beta_{(i)} = \frac{1-\exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\mathrm{Cos}\theta_1}+\frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\mathrm{Cos}\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\mathrm{Cos}\theta_1}+\frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\mathrm{Cos}\theta_2}\right)\rho D} \quad (4)$$

In this Eq. 4, (μ/ρ) (γ) and (μ/ρ) (i) are the total mass reduction coefficients of the sample for the radiation from the source and the characteristic X-rays emitted, respectively. θ_1 and θ_2 are the mean angles of the radiation from the source and the characteristic X-rays emitted with the normal to the sample surface, respectively. According to the experimental geometry used in our study, the angle of incidence of θ_1 45° was kept constant, and the angle of X-rays coming out of the sample with the sample surface was 90°. If the amount of substance per unit area is ρ_D (g/cm^2), it is found by dividing the weighted sample amount by the sample area. As shown in Equation (5):

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (5)$$

In there, w_i is weight percent of the element ith, and $(\mu/\rho)_i$ is the mass reduction coefficient of the ith element at E energy.

The WinXCOM program was developed by Berger and Hubbel (Berger et al., 1998). It is used to calculate the total mass reduction coefficients at the respective energies of the elements.

2.1. The Fluorescence Parameters

The characteristic X-ray intensity is given as follows in Equation (6).

$$I = \frac{N}{\varepsilon.\beta} \quad (6)$$

Where, N, the area of corresponding X-ray peak, ε is detector efficiency of the characteristic X-ray and β self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic X-rays.

The experimental K-shell X-ray intensity ratios I_{Ki}/I_{Kj} were evaluated using the Equation (7).

$$\frac{I_{Kj}}{I_{Ki}} = \frac{N_{Kj}}{N_{Ki}} \cdot \frac{\varepsilon_{Ki}}{\varepsilon_{Kj}} \cdot \frac{\beta_{Ki}}{\beta_{Kj}} \tag{7}$$

where N_{Ki}/N_{Kj} (i,j=α, β) represents the ratio of the counting rates under the *Ki* and *Kj* peaks, β_{Kj}/β_{Ki} is the ratio of self-absorption correction factors of the target that accounts for the absorption of incident photons and emitted K X-ray photons, and $I_0 G\varepsilon K_j / I_0 G\varepsilon K_i$ is the ratio of the detector efficiency values for K_i and K_j X-rays which is calculated from the fitted peak of the studied energy.

The following equations (8-10) are used to evaluate the fluorescence yield and fluorescence cross section data of the K shell,

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K . \omega_K . f_{Ki} \qquad (i= \alpha, \beta) \tag{8}$$

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \qquad (i= \alpha, \beta) \tag{9}$$

$$\omega_K = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} {\sigma_K}^P \beta_{Ki} t_i} = \frac{\sum \sigma_{Ki}}{{\sigma_K}^P} \qquad (i= \alpha, \beta) \tag{10}$$

σ_K^P, where σ_K is the K-shell photo ionization cross-section of the given element for the excitation energy E (Scofield, 1973), ω_K is the K-shell fluorescence yield (Krause, 1979), and f_{Ki} is the emission rate of the fractional X-ray for K_i X-rays (Scofield, 1974), t_i ($g.cm^{-1}$) is the sample thickness.

3. Results

Fgure 3. shows Kα and Kβ shell peaks for the pure Sn and In in the examined SnInBi alloys. The plot shows the X-ray intensity (counts) as a function of the channel number, which is proportional to the energy of the emitted X-rays. Distinct peaks corresponding to the Kα and Kβ transitions for both Sn and In are clearly visible, allowing for their identification and quantification within the alloy samples. This data likely serves as a reference for comparing and analyzing the X-ray spectra obtained from the actual SnInBi alloys to determine their fluorescence parameters.

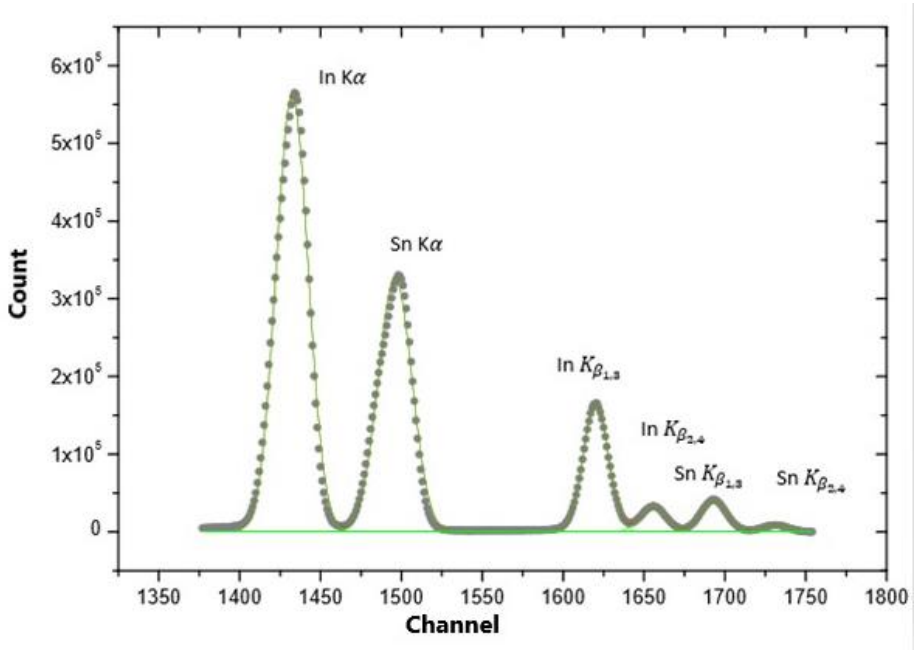
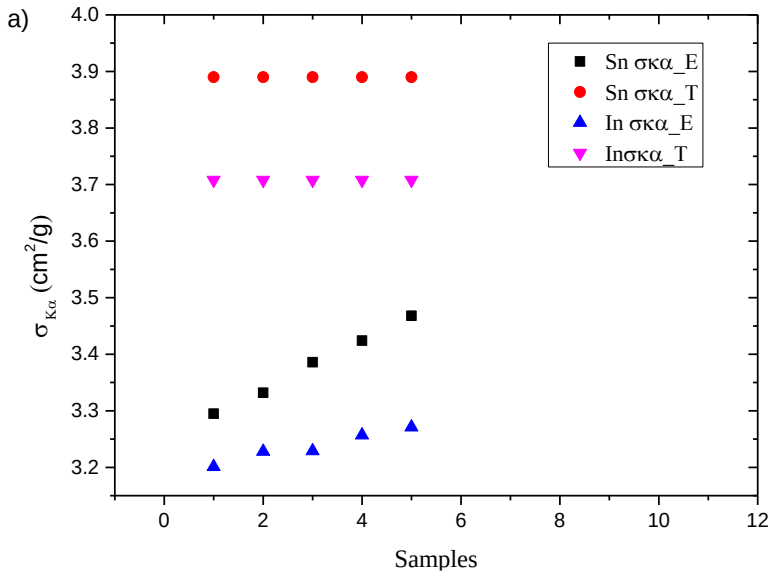


Figure 3. The K shell X-ray spectra of pure Sn and In elements

3.1. Fluorescence Cross-Section

K X-ray intensity ratios, fluorescence cross sections and fluorescence efficiency values for pure Sn, In and examined solders including Sn and In were experimentally measured by using an ^{241}Am radioactive ring source that emits 59.5 keV photons.

K shell fluorescence cross sections for pure Sn, In and alloys are given in Table 1 in comparison with their theoretical values.



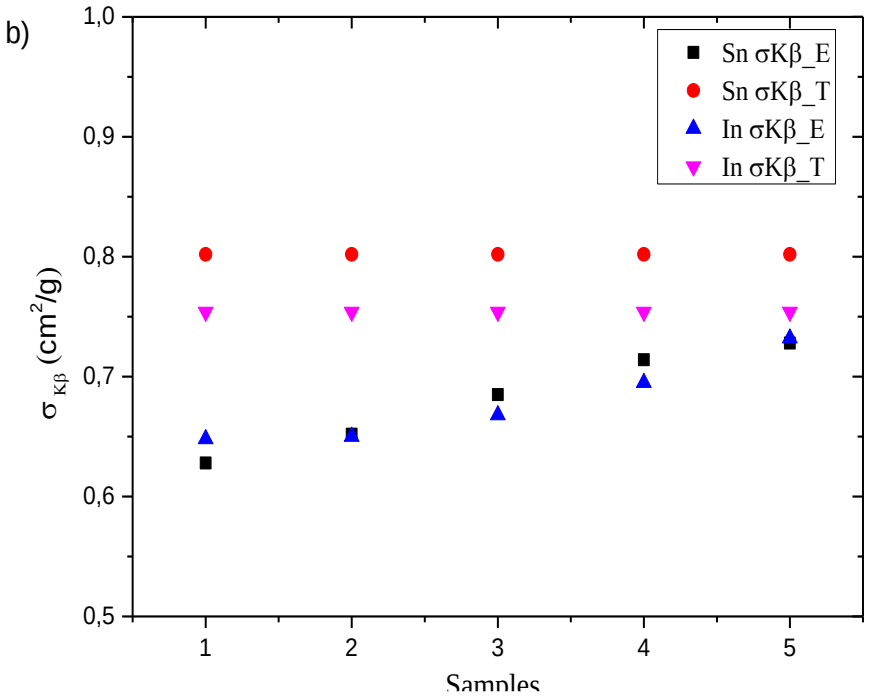


Figure 4: The plots show the comparison the of on the theoretical and experimental values of Sn and In the K-shell fluorescence cross- section a) $\sigma_{K\alpha}$ b) $\sigma_{K\beta}$ of the studied samples.

Table 1. The experimental and calculated K_α cross section values of the Sn and In in the studied alloys

Samples	*Sn* $\sigma_{K\alpha}$ *Exp* (cm^2/g)	*Sn* $\sigma_{K\alpha}$ *Theo.*(cm^2/g)	*In* $\sigma_{K\alpha}$ *Exp.* (cm^2/g)	*In* $\sigma_{K\alpha}$ *Theo.* (cm^2/g)
$Sn_{20}In_{80}Bi_6$	3.295±0.165	3.890	3.201±0.160	3.708
$Sn_{35}In_{65}Bi_6$	3.332±0.167	3.890	3.228±0.161	3.708
$Sn_{45}In_{55}Bi_6$	3.386±0.169	3.890	3.229±0.161	3.708
$Sn_{65}In_{30}Bi_6$	3.424±0.171	3.890	3.257±0.162	3.708
$Sn_{75}In_{25}Bi_6$	3.468±0.173	3.890	3.271±0.164	3.708

Table 2. The experimental and calculated K_β cross section values of the Sn and In elements in the studied alloys

Samples	Sn $\sigma_{K\beta}$ *Exp* (cm^2/g)	Sn $\sigma_{K\beta}$ *Theo.*(cm^2/g)	In $\sigma_{K\beta}$ Exp (gr/cm^2)	In $\sigma_{K\beta}$ *Theo.*(cm^2/g)
$Sn_{20}In_{80}Bi_6$	0.628±0.030	0.802	0.648±0.032	0.754
$Sn_{35}In_{65}Bi_6$	0.652±0.032	-	0.650±0.032	-
$Sn_{45}In_{55}Bi_6$	0.685±0.034	-	0.668±0.033	-
$Sn_{65}In_{30}Bi_6$	0.714±0.035	-	0.695±0.034	-
$Sn_{75}In_{25}Bi_6$	0.728±0.036	-	0.732±0.036	-

3.2. The Fluorescence Intensity Ratio

Table 3. The K shell intensity ratios K_β/K_α of Sn and In elements in the SnInBi alloys

Samples	Sn IK_β/IK_α Exp	Sn IK_β/IK_α Theo.	In IK_β/IK_α Exp	In IK_β/IK_α Theo.
1. $Sn_{20}In_{80}Bi_6$	0.1906±0.009	0.2061	0.2025±0.010	0.2027
2. $Sn_{35}In_{65}Bi_6$	0.1956±0.009	-	0.2013±0.010	-
3. $Sn_{45}In_{55}Bi_6$	0.2024±0.010	-	0.2068±0.010	-
4. $Sn_{65}In_{30}Bi_6$	0.2084±0.010	-	0.2133±0.011	-
5. $Sn_{75}In_{25}Bi_6$	0.2098±0.010	-	0.2247±0.012	

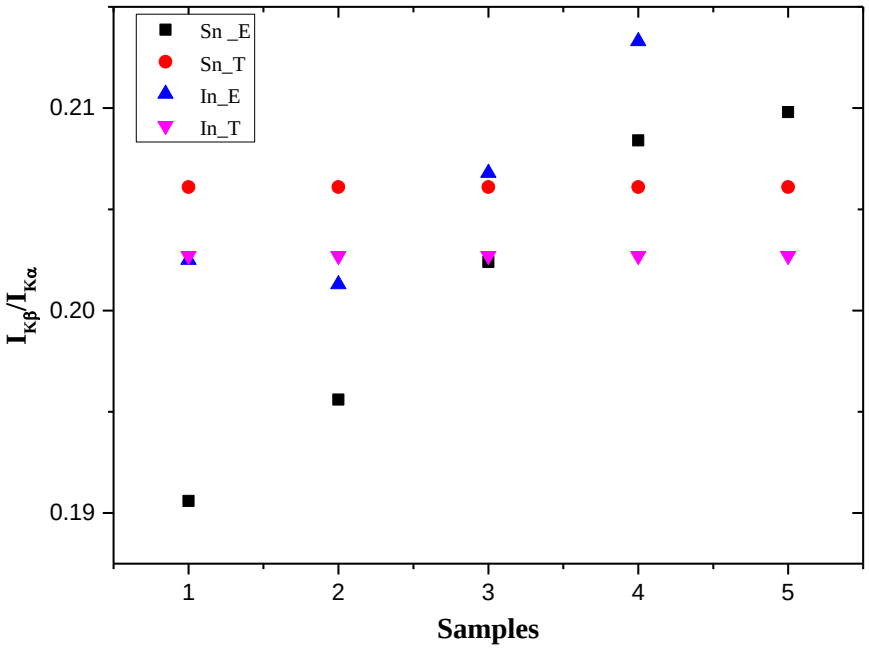


Figure 5. The comparison plot of the intensity ratio in terms of Sn and In elements in the SnInBi alloy samles.

Table 4. The K shell fluorescence efficiency of Sn and In alloys of the current study

Samples	Sn ω_K	Sn ω_K^*	In ω_K	In ω_K^*
	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.
$Sn_{20}In_{80}Bi_6$	0.719±0.036	0.860	0.734±0.037	0.851
$Sn_{35}In_{65}Bi_6$	0.730±0.037	-	0.740±0.037	-
$Sn_{45}In_{55}Bi_6$	0.746±0.037	-	0.743±0.037	-
$Sn_{65}In_{30}Bi_6$	0.758±0.038	-	0.754±0.038	-
$Sn_{75}In_{25}Bi_6$	0.769±0.038	-	0.744±0.037	-

4. Discussion

In the current study, the alloying effect of Sn and In elements in $Sn_xIn_yBi_6$ alloys on K shell fluorescence cross section and fluorescence yields, K_β/K_α X-ray intensity ratios were investigated. The experimental results obtained are given both tables and the plots with comparison with the theoretical values.

The obtained and theoretical data shows the difference for K shell X-ray fluorescence parameters. The main differences come from considered one is the transfer of valence electrons from one element in atoms to the other elements, and the second is the rearrangement of valence electrons with individual metal atoms (Aylıkcı, 2010).

It is known that X-ray emission spectra are affected by the chemical combination and physical properties of X-ray emitting atoms. Changes of X-ray fluorescence parameters for elements in chemical compounds or alloys are explained not only a result of changes in valence electronic configurations or the charge transfer effect, but also by changing in non-radiation transitions such as Auger, Coster-Kronig, or super Coster-Kronig, as radiative transitions are governed by non-radiation transitions. (Aylıkcı et al., 2010, Cengiz, et al. 2017, Güdümen,2017).

K-shell fluorescence parameters depend on the concentrations of the alloying elements. (Cengiz et al.,2014; Alım et al., 2018, Aylıkçı et al.,2010). The K shell cross sections of the studied samples were given in Table 1 and Table 2 that showed the differences of the theoretical and the experimental data of Sn and In element in the SnInBi alloys. According to the pure Sn element, in the Kα cross-sections decreasing were observed as 14.3% in the $Sn_{35}In_{65}Bi_6$, 12.9% in the $Sn_{45}In_{55}Bi_6$, 11.9% in the $Sn_{65}In_{30}Bi_6$, 15.3% in the $Sn_{20}In_{80}Bi_6$ and 10.8 % in the $Sn_{75}In_{25}Bi_6$, respectively. It can be said that the increasing Sn content in the SnInBi alloys caused an enhancing in the Kα cross sections of both Sn and In as seen in the Table 1.

In the Table 2, The K_β cross sections were given. According to the data, with the increasing Sn content in the SnInBi alloy, In terms of Sn element, the decrease was observed in the Kβ cross sections as 18.7% in the $Sn_{35}In_{65}Bi_6$ a, 14.6% in the $Sn_{45}In_{55}Bi_6$, 11.1% in the $Sn_{65}In_{30}Bi_6$, 21.7% in the $Sn_{20}In_{80}Bi_6$ alloy and 29% in the $Sn_{75}In_{25}Bi_6$ alloy.

As similar comparison with the K_α for In element in the SnInBi alloy, it was observed that increasing Sn content induce enhancement by increasing K_β cross sections for In and Sn. The ratios of K_β cross section 13.8% in $Sn_{35}In_{65}Bi_6$, 11,4 % in $Sn_{45}In_{55}Bi_6$, 7.8 % $Sn_{65}In_{30}Bi_6$, 14,1% in $Sn_{20}In_{80}Bi_6$, %16,2 in $Sn_{75}In_{25}Bi_6$. This situation can be explained by the population change in the valence state electrons by the rearrangement of the single atom with atoms between the valence energy levels. Besides, the plots in the Figure 4a and 4b show the comparison on the theoretical and experimental values of Sn and In the K-shell fluorescence cross- section of the studied samples that explains the phase changing cause the difference between the theoretical and experimental values.

In the current study, the intensity ratios were given in Table 3 and seen that there was not much difference between the alloys. It remained within the experimental error rate as 0-1 %. In the Figure 5 the comparison plot of the experimental and theoretical values of intensity ratios for Sn and In elements in the SnInBi alloys.

In table 4 and Figure 6, the K shell fluorescence yield $\boldsymbol{\omega_K}$ values of the studied alloys, comparison with theoretical pure Sn and experimental Sn values of fluorescence yield for each samples are as 15% in $Sn_{35}In_{65}Bi_6$, 13.2% in $Sn_{45}In_{55}Bi_6$, 16.3% in $Sn_{20}In_{80}Bi_6$, 11.8% in $Sn_{65}In_{30}Bi_6$, 12,5% in $Sn_{75}In_{25}Bi_6$ alloy samples.

The overall error in this study was estimated to be 6%. This error is the result of adding together the uncertainties in the different parameters used to evaluate sub-shell fluorescence yield and cross sections, namely target thickness (1%), peak area evaluation (1.5%), $I_0G\varepsilon$ product (2%), and the absorption correction factor (1.5%).

5. Conclusion

In this study, the fluorescence parameters of SnInBi alloys in different compositions were investigated. The obtained results were compared to the theoretical values. The results are in agreement with the theoretical values, and they showed that increasing Sn content in the SnInBi alloy enhances the fluorescence parameters. These findings may be useful for determining alloy compositions for various applications with solder systems. Specifically, the increase in fluorescence cross-sections, yields, and intensity ratios observed with increasing Sn content may affect the X-ray emission properties of the alloy and, consequently, its behaviour in applications. This data can provide important information for X-ray analysis of the alloy in soldering processes, for example, or for X-

ray characterization of the alloy in superconducting applications. In future work, the effect of varying Sn content in SnInBi alloys on fluorescence parameters could be investigated in more detail, and this data could be used to design new alloy compositions with better performance and suitability for various applications.

References

Aksoy, C., Çakır, B., Koparan, E. T., Şimşek, C., Tıraşoğlu, E., Speller, S., Grovenor, C. R. M., Küçükömeroğlu, T., & Yanmaz, E. (2023). Lead-free superconducting alloys for superconducting applications. *Superconductor Science and Technology*, *36*(1), 015007. https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac902f

Aksoy, C., Mousavi, T., Brittles, G., Grovenor, C. R. M., & Speller, S. C. (2016). Lead-free solders for superconducting applications. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, *26*(3), https://doi.org/10.1109/TASC.2015.2511494

Alım, B., Han, I., & Demir, L. (2018). Alloying effect on K shell X-ray fluorescence cross-sections and yields in Ti-Ni based shape memory alloys. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *11*(2), 150-156. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.09.003

Aylikci, N. K., Tiraşoğlu, E., Karahan, I. H., Aylikci, V., Cengiz, E., & Apaydin, G. (2010). Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in ZnxCo1− x alloys. *Chemical Physics Letters*, *484*(4-6), 368-373. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.016

Berger, M. J., & Hubbell, J. H. (1999). *XCOM: Photon cross-sections on a personal computer* (National Bureau of Standards Report NBSIR 87-3597). XCOM version 3.1.

Cengiz, E., Dogan, M., Biyiklioglu, Z., Cakir, D., Tirasoglu, E., & Apaydin, G. (2017). K X-ray fluorescence parameters of peripherally and non-peripherally tetra-substituted zinc (II) phthalocyanines. *Canadian Journal of Physics*, *95*(2), 125-129. https://doi.org/10.1139/cjp-2016-0378

Cengiz, E., Ozkendir, O. M., Kaya, M., Tirasoglu, E., Karahan, I. H., Kimura, S., & Hajiri, T. (2014). Alloying effect on K-shell fluorescence parameters of porous NiTi shape memory alloys. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *192*, 55-60. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.11.003

Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. (2003, January 27). *Official Journal of the European Union*, *L 37*, 19.

Directive 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment. (2003, January 27). *Official Journal of the European Union*, *L 37*, 24.

Dogan, M., Tirasoglu, E., Karahan, I. H., Aylikci, N. K., Aylikci, V., Kahoul, A., Cetinkara, H. A., & Serifoglu, O. (2013). Alloying effect on K X-ray intensity ratio and production cross section values of Zn and Cr in Zn Cr alloys. *Radiation Physics and Chemistry*, *87*, 130-134. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.013

Güdümen, H. (2017). *Sn ve In elementlerinin oluşturduğu alaşımların X-ışını flouresans parametreleri üzerine alaşım etkisi* (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı).

Krause, M. O. (1979). Atomic radiative and radiotionless yields for K and L shells. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *8*, 307-327. https://doi.org/10.1063/1.555581

Mousavi, T., Aksoy, C., Grovenor, C., & Speller, S. (2016). Phase evolution of superconducting Sn–In–Bi solder alloys. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, *26*(3), 1-4. https://doi.org/10.1109/TASC.2015.2511497

Mousavi, T., Aksoy, C., Grovenor, C. R. M., & Speller, S. C. (2015). Microstructure and superconducting properties of Sn–In and Sn–In–Bi alloys as Pb-free superconducting solders. *Superconductor Science and Technology*, *29*(1), 015012. https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/1/015012

Scofield, J. H. (1973). *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 kev*. *Lawrence Livermore Laboratory (UCRL)*, *51326*.

Scofield, J. H. (1974). Hartree-Slater calculations of electron binding energies and x-ray energies in neutral atoms. *Physical Review A*, *9*, 1041-1053. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.9.1041

Çavdar, F., Günen, A. (2024). Inconel 718 Malzemenin Borlanmasında İşlem Parametrelerinin Kaplama ve Aşınma Özelliklerine Etkisinin Makine Öğrenmesi Yöntemleri Kullanılarak Araştırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1929-1954.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1929-1954, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1505889

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Inconel 718 Malzemenin Borlanmasında İşlem Parametrelerinin Kaplama ve Aşınma Özelliklerine Etkisinin Makine Öğrenmesi Yöntemleri Kullanılarak Araştırılması

Faruk ÇAVDAR[1*], Ali GÜNEN[2]

Öz

Borlama, nikel esaslı süper alaşımların yüzey ve aşınma özelliklerini iyileştiren etkili bir işlemdir. Ancak, bu işlemin optimize edilmesi ve kaplama kalitesinin arttırılması için detaylı bir anlayışın gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çalışmanın temel amacı, borlama işlem parametrelerinin optimize edilmesi ve kaplama kalitesinin arttırılması için makine öğrenmesi kullanımını ortaya koymaktır. Çalışma kapsamında, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, mikrosertlik gibi özellikler yanında 25, 400 ve 750 °C sıcaklık şartlarındaki ortalama sürtünme katsayısı ve aşınma hacim kaybının borlama sıcaklığı ve süresine bağlı değişimi incelenmiştir. Çalışmada öncelikle her bağımlı değişken için en uygun makine öğrenmesi algoritması belirlenmiş ve bu algoritmalar kullanılarak oluşturulan üç boyutlu yüzey grafikleri yardımıyla bağımlı değişkenlerin borlama sıcaklığı ve süresi ile değişimi görselleştirilmiştir. Grafikler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda işlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla kaplama kalınlığı ve sertliğiyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün de arttığı görülmüştür. Oda sıcaklığında ve 750 C'de yapılan aşınma deneylerinde sürtünme katsayısının en düşük değerinin (0,26) 1000-1050 °C arasında 5-6 saat aralığındaki işlem süresinde 0,26 elde edileceği saptanmıştır. Aşınma testlerinin 400 °C'de yapılması durumunda ise en düşük sürtünme katsayısının 900-1000 °C sıcaklık ve 3-5 saat işlem süresi aralığında (0,31) olacağı tespit edilmiştir. Ek olarak borlama sıcaklığın aşınma hacim kaybı üzerindeki etkisinin borlama işlem süresinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Inconel 718, Borlama, Makine öğrenmesi, Aşınma, Sürtünme katsayısı.

Investigation of Effects of Process Parameters on Coating and Wear Properties in Boriding of Inconel 718 Through Machine Learning Methods

Abstract

Boronizing is an effective process that enhances the surface and wear properties of nickel-based superalloys. However, there is a need for a detailed understanding to optimize this process and improve coating quality. The primary objective of this study is to demonstrate the use of machine learning for optimizing boronizing process parameters and enhancing coating quality. Within the scope of the study, variations in coating thickness, surface roughness, microhardness, as well as the average coefficient of friction and wear volume loss at temperatures of 25, 400, and 750 °C were investigated in relation to boronizing temperature and duration. Initially, the most suitable machine learning algorithm was determined for each dependent variable, and three-dimensional surface graphs were generated using these algorithms to visualize the variations of dependent variables with boronizing temperature and duration. Upon examination of the graphs, it was observed that an increase in process temperature and duration led to an increase in coating thickness and hardness, along with an increase in surface roughness. The lowest coefficient of friction value (0.26) in friction tests conducted at room temperature and 750°C was found to be achieved within the 1000-1050 °C range with a process duration of 5-6 hours. When friction tests were conducted at 400°C, the lowest coefficient of friction (0.31) was determined to occur within the temperature range of 900-1000 °C and a process duration of 3-5 hours. Additionally, it was found that the effect of boronizing temperature on wear volume loss is more significant than that of the boronizing process duration.

Keywords: Inconel 718, Boriding, Machine learning, wear, Coefficient of friction.

[1]Osmaniye Korkutata Üniversitesi, Osmaniye Meslek Yüksekokulu, Osmaniye, Türkiye, farukcavdar@osmaniye.edu.tr
[2]İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İskenderun-Hatay-Türkiye, ali.gunen@iste.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 27.06.2024 **Kabul/Accepted:** 09.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Süper alaşımlar, özellikle aşındırıcı ve oksidatif ortamlar için geliştirilmiş metalik malzemelerdir; yüksek sıcaklık ve mekanik stresin zorlayıcı koşullarında etkili bir şekilde çalışacak şekilde tasarlanmışlardır. Süper alaşımların geliştirilmesi, jet motorları, gaz türbinleri ve diğer yüksek performanslı uygulamalarda karşılaşılan zorlayıcı koşullara dayanabilecek malzemelere duyulan ihtiyaçla 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Süper alaşımların ilk geliştirilmesi östenitik paslanmaz çeliklere dayanırken, sonraki ilerlemeler nikel esaslı alaşımların geliştirilmesine yol açmış, bu daha sonra kobalt esaslı ve demir esaslı alaşımları da içerecek şekilde genişletilmiştir (Donachie ve Donachie, 2002; Reed, 2008). Bu bağlamda, süper alaşımların ana bileşimlerine dayalı olarak sınıflandırılması nikel esaslı süper alaşımlar, kobalt esaslı süper alaşımlar ve demir esaslı süper alaşımlar olarak adlandırılmıştır (Çavdar ve ark., 2022).

Nikel esaslı süper alaşımlar en yaygın kullanılan ve araştırılan süper alaşım grubudur. Bunlar nikelin yanı sıra önemli miktarda krom, kobalt, alüminyum, titanyum ve molibden içerirler. Nikel esaslı süper alaşımlar, mükemmel yüksek sıcaklık dayanımı, oksidasyon direnci ve termal yorulma direncine sahiptir. Bu özellikler, bu alaşımların havacılık, enerji üretimi ve kimyasal işleme endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmalarını sağlar (Satyanarayana ve Eswara Prasad, 2017). Öte yandan kobalt esaslı süper alaşımlar, yüksek sıcaklık dayanımı ve korozyon direncinin kritik olduğu ortamlarda uygulama bulmaktadırlar. Genellikle baz metal olarak kobalt bulundurmalarına ilaveten krom, tungsten ve bazen nikel içerirler. Bu alaşımlar, gaz türbinlerinde türbin kanatları ve yanma odaları gibi bileşenlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Girisken ve Çam, 2023; Günen ve Ergin, 2023; Sato ve ark., 2006). Fe-Ni-Cr alaşımları olarak da bilinen demir esaslı süper alaşımlar, nikel ve kobalt esaslı süper alaşımlara göre daha az yaygın olmalarına rağmen, endüstriyel fırınlar ve ısı işlem ekipmanları gibi iyi oksidasyon direnci gerektiren özelleşmiş uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Ganji ve Rajyalakshmi, 2020; Günen ve ark., 2022). Maliyet açısından değerlendirildiğinde, demir esaslı süper alaşımlar, bileşen elementlerinin göreceli düşük maliyetleri nedeniyle süper alaşım grupları içerisinde en ucuz olanlardır. Kobalt esaslı alaşımlar, benzer performansı sağlarken nikel esaslı alaşımlardan daha maliyet etkili olabilir. Ancak yüksek maliyetlerine rağmen, nikel esaslı süper alaşımlar, üstün performansları nedeniyle kritik uygulamalar için tercih edilmektedir (Satyanarayana ve Eswara Prasad, 2017; Selvaraj ve ark., 2021). Bu nedenle, nikel esaslı süper alaşımların kullanım alanları daha geniş olup, havacılık uygulamaları, uçak motorları, gaz türbinleri ve roket itme sistemleri gibi alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Satyanarayana ve Eswara Prasad, 2017). Ayrıca, endüstriyel gaz türbinleri, nükleer reaktörler ve kimya ve petrokimya endüstrilerinde yüksek sıcaklık işleme ekipmanlarında da bu nikel esaslı alaşımların kullanımına rastlamak mümkündür. Nikel esaslı süper alaşımların birçok üstün özelliğe

sahip olmalarına rağmen, düşük yüzey sertliği, aşındırıcı ortamlardaki kullanımları konusunda endişelere yol açmıştır (Günen ve Kanca, 2017; Kayalı ve ark., 2022). Bu sorunu çözmek için, nitrürleme, alüminyumlama ve borlama gibi yüzey sertleştirme yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemler bu malzemelerin ayrıca yüksek sıcaklık aşınma koşullarındaki performansları üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir (Bölükbaşı ve ark., 2023; Döleker ve ark., 2021; Eliasen ve ark., 2010; Günen ve Kanca, 2017; Kayalı ve ark., 2022; Tuncay Turan ve ark., 2019).

Borlama, nitrürleme ve alüminyumlama, nikel esaslı süper alaşımların yüzey özelliklerini, yüzey sertliği, aşınma direnci ve yüksek sıcaklık performansı iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan termo-kimyasal işlemlerdir. Bu işlemler, süper alaşımın yüzey katmanlarına belirli elementlerin (bor, azot ve alüminyum) difüzyonu ve yüzeydeki metalik elementlerle sert borür, nitrür veya alüminid bileşenli katmalar (kaplamalar) oluşturulmasını sağlarlar. Bu kaplamaların, sert ve stabil olmaları nikel esaslı alaşımların aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı daha iyi direnç göstermelerine olanak sağlar. Bu katmanların kalınlığı, yüzey sertliği ve yüzey pürüzlülüğü gibi karakteristik özellikleri, nikel esaslı süper alaşımların çeşitli uygulamalardaki genel performansını ve dayanıklılığını belirlemede kritik bir rol oynar.

Borlama, yüksek sıcaklık ve sürenin etkisi ile bor atomlarının süper alaşımın yüzeyine difüze olarak borür katmanları oluşturması olarak tanımlanabilir. Borlama ile elde edilen kaplama tabakası kalınlığı, borlama ortamındaki bor içeriği, borlama sıcaklığı ve işlem süresi gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Tipik olarak, borlama, nitrürleme ile karşılaştırıldığında daha kalın bir kaplama tabakası oluştururken alüminyumlamaya göre ise daha ince bir tabaka oluşturur. Bununla birlikte, inceliğine rağmen, borür bileşiklerinin alüminid ve nitrür bileşiklere göre daha sert olması sebebiyle aşınmaya dayanıklılığı bakımından borlama daha iyi bir performans sağlar (Günen ve Kanca, 2017; Kayalı ve ark., 2022). Borlama sonrası nikel esaslı süper alaşımların yüzey sertliği önemli ölçüde artar, bu da aşınma direncinin kritik olduğu uygulamalar için onları kullanım ömrünü iyileştirir. Ayrıca, borlanmış yüzeylerin inaktifliği, sürtünmeyi azaltma, tribolojik özellikleri iyileştirme ve oksidasyon dirençlerine katkıda bulunur.

Öte yandan, nitrürleme, süper alaşımın yüzey katmanlarına nitrojen atomlarının difüzyonunu içerir. Kullanılan nitrürleme yöntemine bağlı olarak, gaz nitrürleme veya plazma nitrürleme gibi, nitrürleme ile orta kalınlıkta veya kalın bir kaplama tabakası oluşturabilir. Gaz nitrürleme yöntemiyle genellikle plazma nitrürlemeye göre daha kalın kaplamaların eldesi mümkündür. Çünkü gaz nitrürleme işlemi daha yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde uygulanır. Nikel esaslı süper alaşımların yüzey sertliği, nitrür bileşenlerin oluşumu nedeniyle nitrürleme sonrası önemli ölçüde artar. Bu nitrürler, özellikle yorulma ve yüksek sıcaklıklarda aşınma direncine katkıda bulunur (Eliasen ve ark., 2010; Tuncay Turan ve ark., 2019). Ancak, özellikle işlem parametreleri dikkatlice kontrol edilmediğinde nitrürleme yüzey pürüzlülüğünde ciddi bir artışa neden olabilir.

Alüminyumlama, yüksek sıcaklıklarda alüminyumun süper alaşımın yüzeyine difüze ettirilerek koruyucu bir alüminit tabakası oluşturma işlemidir. Bu tabaka, oksidasyon ve korozyona karşı dayanıklılığı artırır. Alüminyumlama ile elde edilen kaplama tabakası kalınlığı, paket sementasyonu, çamur kaplama veya buhar fazı alüminyumlama gibi kullanılan alüminyumlama yöntemine bağlı olarak değişebilir. Paket sementasyonu ve çamur kaplama yöntemleri, genellikle buhar fazı alüminyumlamaya göre daha kalın kaplamalarla sonuçlanır. Alüminyumlama sırasında nikel alüminitler gibi metal arası fazların oluşumu, nikel esaslı süper alaşımların yüzey sertliğinde ve oksidasyon direncinde önemli bir artışa katkıda bulunur. Alüminyumlama yüzeyleri, mükemmel korozyon direnci ve oksidasyon direncine sahiptir bu da onları yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun hale getirir. Ancak, boridlere göre alüminit fazların daha düşük sertliği ve daha kırılgan yapısı, yüksek sıcaklık uygulamaları için zorluklar oluşturabilir (Bölükbaşı ve ark., 2023; Döleker ve ark., 2021). Bu nedenle, borlama, diğer iki yönteme göre nikel esaslı süper alaşımların yüksek sıcaklık uygulamaları için tercih edilen bir yöntem olarak öne çıkmaktadır ve literatürde birçok çalışmanın konusu olmuştur.

Literatürdeki çalışmalar, borlama işleminin süperalaşımların aşınma dayanımını artırdığını net bir şekilde ortaya koymaktadır (Campos-Silva ve ark. 2019; Günen,2020; Kayalı ve ark. 2022; Girisken, ve Çam 2023; Kanca ve ark. 2023; Tang ve ark. 2024). Literatürdeki çalışmaların büyük bir kısmında aşınma direncindeki artışı borür tabakası sertlik değerlerinin yüksekliğine atfetmiştir. Campos-Silva ve ark. (2019) ise sertlik artışıyla birlikte kaplama tabakası kalınlığının artışıyla yapıda daha derin iç kısımlara kadar oluşturulan kalıntı gerilmelerinin aşınma dirençlerini daha da iyileştirdiği sonucuna varmışlardır. Diğer bir çalışmada ise Wu ve ark. (2025) borlanmış Inconel 718'in aşınma direncindeki iyileşmenin daha çok oluşan borür faz yapısı ile ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır. Rai ve ark. (2021) ise yüksek yüzey pürüzlülüğünün borlanmış malzemenin genel performansı üzerinde olumsuz etkilere yol açabileceğini belirtmişlerdir. Literatürdeki çalışmalar, borlanmış süper alaşımların aşınma direncindeki artışın, borlama parametrelerine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu parametreler, borlama yöntemi, borlama sıcaklığı, borlama süresi ve kullanılan bor tozlarının içeriğini içerir. Aşınma direnci, bu faktörlerin sinerjik etkisiyle oluşan borür tabakasının kaplama kalınlığı, faz yapısı, sertlik değerleri ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Literatürdeki çalışmaların deneysel sonuçlara dayalıdır ve genellikle borlama parametrelerinin biri veya ikisi üzerine odaklanmışlardır. Bu nedenle aşınma direncini etkileyen parametrelerin tamamının tek bir yayında incelemesini yapan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Borlanmış süper alaşımların aşınma direnci büyük oranda, kaplama tabakasının kalınlığı, sertliği, yüzey pürüzlülüğü ve kırılma tokluğu gibi özelliklerin bir kombinasyonundan etkilenmektedir. Bu çalışma, bu bağlamda literatürdeki bir boşluğu doldurarak, kaplama sıcaklığı ve işlem süresi prametrelerinin Inconel 718'in yüzey yüzeyinde oluşan borür kaplama katmanlarının, sürtünme ve aşınma direnci üzerindeki etkilerini

makine öğrenimi yöntemleri kullanarak modellemeyi amaçlamaktadır; böylece literatürde eksik olan borlama sonucu birçok parametrenin etkisinin aynı anda modellenerek sinerjik etkilerinin belirlenmesi çalışılmıştır.

Bu bağlamda Inconel 718'in borlanması ile ilgili bir çalışmada elde edilen veriler kullanılarak elde edilen kaplamanın kalınlığı (T_h), mikrosertliği (H), Ra ve Rz pürüzlülük değerleri, 25 °C, 400 °C ve 750 °C'deki ortalama sürtünme katsayısı (COF25, COF400 ve COF750) ile aşınma hacim kaybı (V25, V400 ve V750) bağımlı değişkenleri için değişik makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak modeller geliştirilmiştir. Geliştirilen makine öğrenmesi modelleri değerlendirilerek en uygun makine öğrenmesi modeli kullanılarak bağımlı değişkenlerin işlem süresi ve sıcaklığına bağlı değişimleri 3 boyutlu yüzey grafiği oluşturularak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Veri Seti

Bu çalışmada kullanılan veri seti daha önce yayınlanmış olan Inconel 718 nikel esaslı süper alaşımın borlanmasında sıcaklık ve işlem süresi parametrelerinin yüksek sıcaklık aşınma dayanımına etkisi ile ilgili çalışmasındaki deney sonuçlarından oluşturulmuştur (Günen, 2020). Kullanılan altlık malzemesinin temin edildiği Birçelik A.Ş (Türkiye) tarafından raporlanan kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Numunelerin yüzeyinde oluşturulan bor kaplama tabakası için bor kaynağı olarak %90 nano boyutlu B_4C ve aktivatör olarak ağırlıkça %10 KBF_4 tozundan oluşan borlama toz karışımı kullanılmıştır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan Inconel 718'in kimyasal bileşimi (%ağ.) (Günen, 2020)

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Diğer elementler
54.5	20.1	12.5	5.5	2.8	1.05	0.5	Kalan

Kaplama işlemleri için Ni esaslı Inconel 718 numuneleri nano boyutlu B_4C borlama tozları kullanılarak 850, 950 ve 1050 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle paket borlama tekniği ile borlanmıştır. İşlem sıcaklığı ve süresinin Tablo 2'de belirtilen değerlerine bağlı olarak elde edilen borür katmanlarının kaplama tabakası kalınlığı, mikrosertlik değerleri ve Ra ve Rz yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla optik mikroskop, mikrosertlik cihazı ve 2D yüzey profilometresi ile tespit edilmiştir. Sonrasında, borlanmış nikel esaslı Inconel 718 numunelerin sürtünme ve aşınma dirençlerinin belirlenmesi için ball-on disk aşınma cihazında (TURK-YUS-TÜRKİYE) 6 mm çapındaki WC karbür bilya kullanılarak, 5N yük, 0,6 m/s kayma hızı, 1800 m kayma mesafesinde,

oda sıcaklığı, 400 °C ve 750 °C'de aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Her test üç kez tekrarlanmış ve sürtünme katsayısı (COF25, COF400, COF750) ve aşınma hacim kayıpları (V25, V400, V750) değerlerinin her biri, üç ölçümün ortalaması olarak rapor edilmiştir. Her numune için uygulanan aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme ve aşınma hacim kayıpları değerleri ölçüm sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Çalışma kapsamında borlama sıcaklığı ve borlama süresi bağımsız değişkenlerinin kombinasyonlarından ve kaplama kalınlığı, mikro-sertlik, yüzey pürüzlülüğü, sürtünme katsayısı ve aşınma hacim kayıpları bağımlı değişkenlerinin ölçülen değerlerinden oluşan 9 satırlık veri seti elde edilmiştir. Veri seti çok küçük olduğu için verilerin tümü eğitim seti olarak kullanılmıştır.

Tablo 2. Bağımsız işleme parametreleri ve bunlarla elde edilen kaplamanın kalınlık, mikrosertlik, Ra ve Rz ölçüm değerleri (Günen, 2020).

Numune No	Borlama sıcaklığı (°C)	Süre (h)	Kaplama tabakası kalınlığı (μm)	Mikrosertlik ($HV_{0.1}$)	Ortamala Yüzey pürüzlülüğü Ra (μm)	Yüzey pürüzlülüğü Rz (μm)
S1	850	2	20.7±0,2	2330,4±112	0,45	1,25
S2	850	4	21.6±0.2	2342,5±105	0,59	1,57
S3	850	6	26.5±0.3	2354,6±72	0,74	2,03
S4	950	2	36.2±0,4	2378,5±75	0,65	1,98
S5	950	4	69.2±0.9	2392,1±58	0,85	2,47
S6	950	6	72.1±2.0	2395,8±50	1,01	3,02
S7	1050	2	53.1±1.2	2405,6±63	0,89	2,58
S8	1050	4	105.6±2.1	2481,7±61	1,02	3,18
S9	1050	6	130.1±2.8	2587,9±79	1,07	3,21

Tablo 3. Her bir deney seti için ölçülen ortalama sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi kayıpları (Günen,2020).

Numune	**Ortalama COF**			**Aşınma hacim kaybı (μm³)**		
No	25 °C	400 °C	750 °C	25 °C	400 °C	750 °C
S1	0,399±0.09	0,631±0,09	0,716±0,09	728±6,54	819±8,55	950±9,85
S2	0,439±0,08	0,321±0,08	0,593±0,13	700±7,82	649±7,32	740±6,55
S3	0,326±0,08	0,437±0,08	0,512±0,11	582±4,54	600±7,05	530±7,04
S4	0,323±0,09	0,373±0,09	0,443±0,12	465±4,58	549±6,10	600±6,46
S5	0,375±0,09	0,302±0,07	0,532±0,10	412±4,24	530±5,08	575±6,88
S6	0,280±0,09	0,446±0,14	0,515±0,14	373±3,54	415±4,08	550±5,55
S7	0,302±0,08	0,308±0,09	0,515±0,09	334±3,82	300±3,92	500±4,78
S8	0,328±0,07	0,401±0,15	0,413±0,12	250±5,20	286±3,91	533±6,02
S9	0,258±0,08	0,398±0,15	0,400±0,07	228±2,32	276±2,96	498±4,87

Veri setindeki borlama sıcaklığı ve borlama süresi değerlerinin büyüklük farkı oldukça fazladır. Bu gibi durumlarda bir değişkenin diğerini baskılamasının önüne geçmek için standartlaştırma işlemi

uygulanır. Bu çalışmada da sıcaklık ve süre verileri denklem 1'e göre ölçeklendirme yapan ScikitLearn kütüphanesi StandardScaler metodu kullanılarak standartlaştırılmıştır.

$$z = \frac{x-u}{s} \quad (1)$$

Denklemde z, x numunesinin standartlaştırılmış değerini, u numunelerin ortalamasını, s de numunelerin standart sapmasını ifade etmektedir

2.2. Makine Öğrenmesi Modellemeleri

Bu çalışmada veri işleme ve analiz için Pandas, matematiksel işlemler için Numpy, makine öğrenmesi modellerinin uygulanmasında ScikitLearn kütüphaneleri kullanılmıştır. Tablo 2'de listelenen deney parametreleri kullanılarak kaplama kalınlığı, mikrosertlik, Ra ve Rz yüzey pürüzlülüğü değerleri ile 25 °C, 400 °C ve 750 °C'de yapılan aşınma testlerinden elde edilen ortalama sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi bağımlı değişkenlerinin her biri için aşağıda belirtilen makine öğrenmesi algoritmaları uygulanmıştır.

2.2.1 Çoklu doğrusal regresyon

Çoklu doğrusal regresyon (MLR), birden fazla bağımsız değişkenin, bu değişkenlere bağlı olarak değişen çıktılarla doğrusal bir ilişkiye sahip olduğunu varsayan bir istatistiksel yaklaşımdır. Çoklu lineer regresyon modeli, bu ilişkiyi en iyi şekilde yansıtmak için veri setinden regresyon katsayılarını tahmin eder (James ve ark., 2021).

Çoklu doğrusal regresyon modeli matematiksel olarak denklem 2 ile formüle edilir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (2)$$

Denklemde, Y bağımlı değişkeni, X_1, X_2,..X_k bağımlı değişkenleri, β_0, β_1, β_2,… β_k regresyon katsayılarını ve ε hata terimini ifade eder.

2.2.2 Polinom regresyon

Polinom regresyon (PL), bir bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi ifade etmek için bir polinom kullanır. Bu regresyon yöntemi, veri setinin doğrusal olmayan ilişkilerini modellemek için kullanılır ve genellikle basit doğrusal regresyonun yetersiz kaldığı durumlarda tercih edilir. Birden fazla bağımsız değişken olduğunda, çok değişkenli polinom regresyonu için genel bir formül kullanılır. Bu formül, her bir bağımsız değişkenin farklı

derecelerdeki polinom terimlerini içerebilir. Örneğin, iki bağımsız değişken $x_1$ve x_2 için bir ikinci dereceden çok değişkenli polinom regresyonu şu şekilde ifade edilebilir:

$$y=\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2x_2+\beta_3x_1^2+\beta_4x_2^2+\beta_5x_1x_2+\epsilon \quad (3)$$

Burada, y bağımlı değişkeni, x_1 ve x_2 bağımsız değişkenleri, β_0, β_1,…,β_5 regresyon katsayılarını ve ϵ hata terimini temsil eder. Bu formülde, x_1^2 ve x_2^2 gibi çapraz terimler ve x_1x_2 gibi etkileşim terimleri de bulunur. Çok değişkenli polinom regresyonunda, dereceler ve etkileşim terimleri modelin karmaşıklığını artırır ve veri setine daha iyi uymasını sağlar. Ancak, bu da modelin daha fazla parametreye ve dolayısıyla daha fazla aşırı uyuma eğilimli olmasına neden olabilir.

Polinom regresyonu, karmaşık ilişkileri modellemek için esnek bir yaklaşım sağlar ve birçok bilimsel ve mühendislik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2.3. k en yakın komşu regresyonu (kNN)

Bu regresyon modeli, yeni bir veri noktasının tahminini yaparken, çevresindeki k en yakın veri noktasının değerlerinin bir türü olan ortalama veya medyan gibi bir istatistiksel ölçü kullanır. Bu yöntem, benzer örneklerin veri setindeki yapısal özelliklerini dikkate alarak tahmin yapar.

Tahmin yapılırken, öncelikle veri noktasının etrafındaki en yakın k sayıda veri noktası belirlenir. Bu komşuların bağımlı değişken değerleri kullanılarak bir tahmin yapılır. Tahmin, bu komşuların değerlerinin bir özetine dayanır ve genellikle ortalama veya medyan gibi istatistiksel bir değerdir.

Modelin k değeri, kullanıcı tarafından belirlenir ve tahminin hassasiyetini etkiler. Daha küçük k değerleri modelin karmaşıklığını artırırken, daha büyük k değerleri daha pürüzsüz bir tahmin yapılmasına olanak tanır. Bu, tahminin daha az aşırı uç değerlere ve gürültülü verilere duyarlı olmasını sağlar (Müller ve Guido, 2016).

2.2.4. Destek vektör makinesi regresyonu

Destek vektör makinesi regresyonu (SVR), veri noktalarını bir hiperdüzlem etrafında bir regresyon çizgisi ile uyumlu hale getirmeye çalışır. Bu çizgi, veri noktalarına olan uzaklıkların toplamını minimize ederken, bir tolerans parametresi (ε) kullanılarak belirli bir hata payına izin verir.

Destek vektör makineleri (SVM), regresyon problemleri için önce bir hiperdüzlem oluşturur. Bu hiperdüzlem, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini temsil eden bir regresyon çizgisini ifade eder. Algoritma, hiperdüzleme yakın olan noktalara daha az ağırlık verir ve

belirli bir hata payına (ε) izin verir. Bu şekilde, modelin veri setindeki gürültülü noktalara daha az hassas olması sağlanır.

SVM, hiperdüzlemi çevreleyen destek vektörler arasındaki mesafenin maksimize edilmesini hedefler. Bu, maksimum margin prensibi olarak adlandırılır ve modelin genelleme yeteneğini artırırken aşırı uyum riskini azaltır (Géron, 2019).

2.2.5. Karar ağacı regresyonu (DT)

Karar ağacı regresyonu (DT), esasen, veri setini belirli koşullar altında bölen ve bu bölmelerdeki ortalamaları veya medyanları kullanarak bağımlı değişkeni tahmin eden bir ağaç yapısı kurar. Her bir yaprak düğümü, bir regresyon değerini içerir (Géron, 2019).

Karar ağacı regresyonu, veri setini belirli koşullar altında böler ve homojen alt gruplara ayırır. Bu bölünmeler, her bir düğümde belirli bir özellik (değişken) ve bir eşik (threshold) kullanılarak gerçekleştirilir. Veri noktaları, ağacın dallarında ilerlerken belirli koşullar altında çeşitli düğümlere yönlendirilir. Her bir düğüm, belirli bir alt kümeyle ilişkilidir. Ağacın yaprak düğümlerine ulaşıldığında, bu düğümlerdeki alt kümelerin bağımlı değişken değerlerinin ortalaması veya medyanı, o düğümün regresyon tahmin değerini belirler (Müller ve Guido, 2016).

2.2.6. Rastgele orman regresyonu

Rastgele orman regresyonu (RF), ağaçlardan meydana gelen bir toplu modeldir. Her bir ağaç, veri setinin rastgele alt kümeleri üzerinde eğitilir ve bu ağaçların tahminleri birleştirilerek genel bir tahmin elde edilir (Breiman, 2001; Müller ve Guido, 2016).

Rastgele orman regresyonu, veri setinin rastgele alt kümeleri üzerinde birden fazla karar ağacı eğitir. Bu alt kümeler, veri setinden rastgele örnekleme yaparak oluşturulur. Her bir alt küme üzerinde ağaçlar eğitilir. Ağaçlar, belirli özelliklere ve hedef değişkenine göre bölünerek eğitilir. Bu bölünmeler, ağaçların belirli koşullar altında veriyi ayırmasını sağlar. Tüm ağaçlar eğitildikten sonra, her biri bağımsız olarak tahminlerde bulunur. Rastgele orman, bu tahminleri birleştirerek genel bir regresyon tahmini oluşturur. Bu birleştirme genellikle ağaçların tahminlerinin ortalaması alınarak gerçekleştirilir (Breiman, 2001; Géron, 2019).

2.2.7. Ekstrem eğim arttırma

Ekstrem eğim arttırma (XGBoost), son yıllarda makine öğrenimi alanında popülerlik kazanan bir yöntemdir. Bu yöntem, gradient boosting framework'ünü kullanarak karar ağaçları oluşturur ve

bu ağaçların tahminlerini bir araya getirerek güçlü bir tahmin modeli oluşturur. XGBoost'un başarısının arkasındaki anahtar özelliklerden biri, ağaçların oluşturulması sırasında kullanılan özel bir hata fonksiyonu ve ağaçların karmaşıklığını kontrol etmek için düzenleme terimlerinin eklenmesidir (Chen ve Guestrin, 2016; Wade ve Glynn, 2020).

XGBoost, birçok makine öğrenimi yarışmasında ve endüstriyel uygulamada etkileyici sonuçlar elde etmiştir. Bu yöntem, hızlı eğitim süreleri ve yüksek tahmin doğruluğu ile bilinir. Ayrıca, büyük veri setlerinde ve yüksek boyutlu özellik uzaylarında etkili bir şekilde çalışabilir. XGBoost'un esnek parametre ayarları, modelin belirli veri setlerine uyum sağlamasını ve overfitting riskini azaltmasını sağlar. Bu nedenle, XGBoost, çeşitli endüstriyel ve akademik alanlarda yaygın bir şekilde kullanılan bir regresyon yöntemidir (Wade ve Glynn, 2020).

2.3. Model Başarı Ölçütleri

Herhangi bir bağımlı değişkenin matematiksel modelinin başarısının değerlendirilmesi için değişik ölçütler tanımlanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen makine öğrenmesi modellerinin başarıları, Belirleme Katsayısı (R2), Ortalama Kare Hatası (MSE), mutlak hata ortalaması (MAE) ile belirlenecek ve birbirleri ile kıyaslanacaktır.

Belirleme katsayısı (R2), tahmin edilen değerlerin gerçek değerlere olan uyumunu ölçer. 1'e yaklaşan bir R2 değeri, modelin veri setindeki değişkenliğin büyük bir kısmını açıkladığını, 0'a yaklaşan bir değer ise açıklamanın daha düşük olduğunu gösterir. R2, eşitlik 4 ile hesaplanır:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

Ortalama Mutlak Hata (MAE), bir regresyon modelinin tahminlerinin ne kadar doğru veya yanlış olduğunu ölçen bir metriktir. MAE, tahmin edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki mutlak farkların ortalamasını ifade eder.

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |y_i - \hat{y}_i| \quad (5)$$

Ortalama Kare Hatası (MSE) ise tahmin edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki farkların karelerinin ortalamasını ifade eder ve denklem 6 ile hesaplanır.

$$MSE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (6)$$

Denklem 5 ve 6'da n veri setindeki gözlem sayısını, yi gerçek değerleri, ȳ veri setindeki y'lerin ortalamasını, ŷi model tahminini ifade etmektedir.

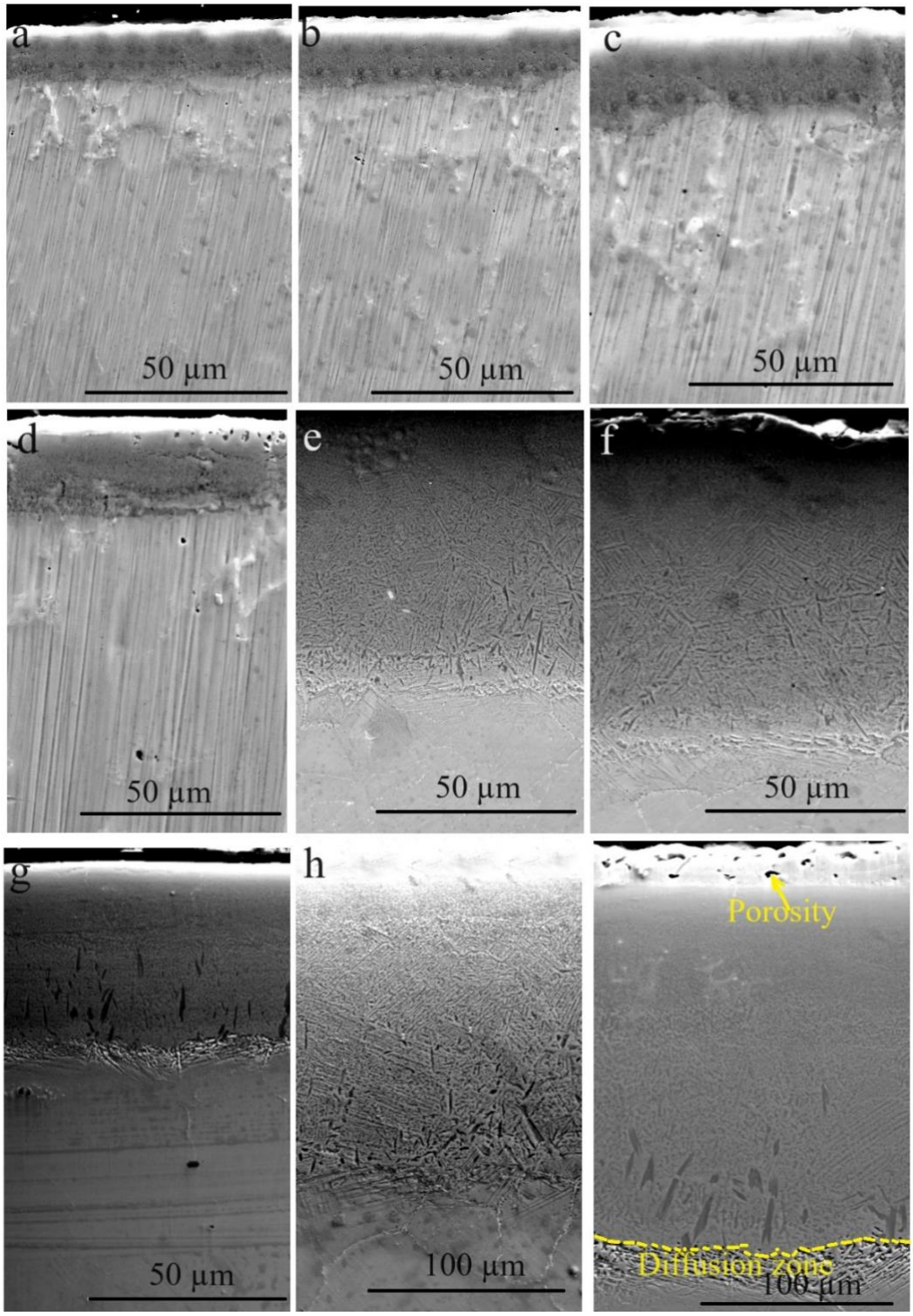
3. Sonuçlar ve Tartışma

Nikel esaslı Inconel 718 alaşımı üzerinde oluşturulan borür kaplamaların SEM görünümleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

Ni esaslı Inconel 718 süperalaşımı üzerinde tüm işlem sıcaklıklarında borür kaplama tabakalarının elde edildiği Şekil 1'de görülmektedir. Şekilde, 850 °C'de 2 ve 4 saat süre ile edilen borür kaplama kalınlıklarının 20 µm'nin altında olduğu, diğer işlem parametrelerinde bunun belirgin şekilde arttığı, özellikle 1050 °C'de 6 saat işlem gören numunede neredeyse 150 µm'ye ulaştığı görülmektedir.

Borlama sıcaklığı ve süresi artışı ile kaplama kalınlıklarında artış gözlemlenmiştir. Ancak, borlama sıcaklığının borlama süresine göre kaplama tabakası kalınlıklarında daha etkili bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Şöyle ki 850 °C'de 6 saat süre ile 26 µm kaplama kalınlığı elde edilmişken 950 °C'de 2 saat süre ile borlanan numunede ise 36 µm kaplama kalınlığı elde edilmiştir.

Elde edilen kaplama tabakaları morfoloji bakımından incelendiğinde ise borlama sıcaklığı ve süresindeki artış ile daha yoğun ve homojen kaplamalaların elde edildiği görülmektedir. Bu durum aktivasyon enerjisi yüksek olan CrB faznın NiB fazı içerisindeki oluşumu için belirli bir süre ve sıcaklık gerektiğini göstermektedir. İşlem sıcaklığının1050 °C olduğu kaplama tabakaları içerisindeki dikey siyah çizgilerin CrB fazı olduğu daha önceki çalışmamızda EDS analizleri ile belirlenmiştir (Günen, 2020). Ancak, 1050 °C'de 6 saatlik süre sonunda kaplamaların yüzeyinde porozite oluşumlarının başlamadığı görülmüştür. Bu durumun kaplama ortamında bor'un konsantrasyonun azalmasına bağlı olarak kaplamaların yüzeyine O_2 difuzyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Daha önceki çalışmamızda mekanik özellikleri ve yüksek sıcaklık aşınma davranışlarını incelediğimiz çalışmamızda faz yapısının Ni_4B_3, Cr_2B_3, Cr_2B, Fe_2B ve FeB'den oluştuğu tespit edilmiştir (Günen, 2020). Çalışmada oluşan faz yapısının literatürde silisid içermeyen borür tozlarının kullanıldığı çalışmalarda oluşan faz yapısı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Campos-Silva ve ark 2019; Kayalı ve ark. 2022; Tang ve ark. 2024). Silisid fazı içermesi kaplamaların sertliği ve aşınma direnci bakımından önemlidir. Çünkü Deng ve ark. (2015) Nikel esaslı Inconel 718 alaşımının en üst kısmında oluşan silisid tabakasının 500 K sertlik değerinde olduğu ve kırılgan olması sebebiyle aşınma dirençlerinin olumsuz etkileyebileceğinden aşınma dirençleri öncesi kaldırılması gerektiğini bildirmişlerdir.



Şekil 1. Inconel 718 üzerinde a) 850 °C'de 2 saat, b) 850 °C'de 4 saat, c) 850 °C'de 6 saat, d) 950 °C'de 2 saat, e) 950 °C'de 4 saat, f) 950 °C'de 6 saat, g) 1050 °C'de 2 saat, h) 1050 °C'de 4 saat ve i) 1050 °C'de 6 saat ile oluşturulmuş borit kaplamanın kesitinden alınan SEM görüntüleri.

3.1. Makine öğrenmesi modelleme sonuçları

Tablo 1'de verilen işlem sıcaklığı ve süresi parametreleri ile elde edilen bağımlı değişken değerleri kullanılarak makine öğrenmesi modelleri eğitilmiştir. Elde edilen modellerin gerçeği

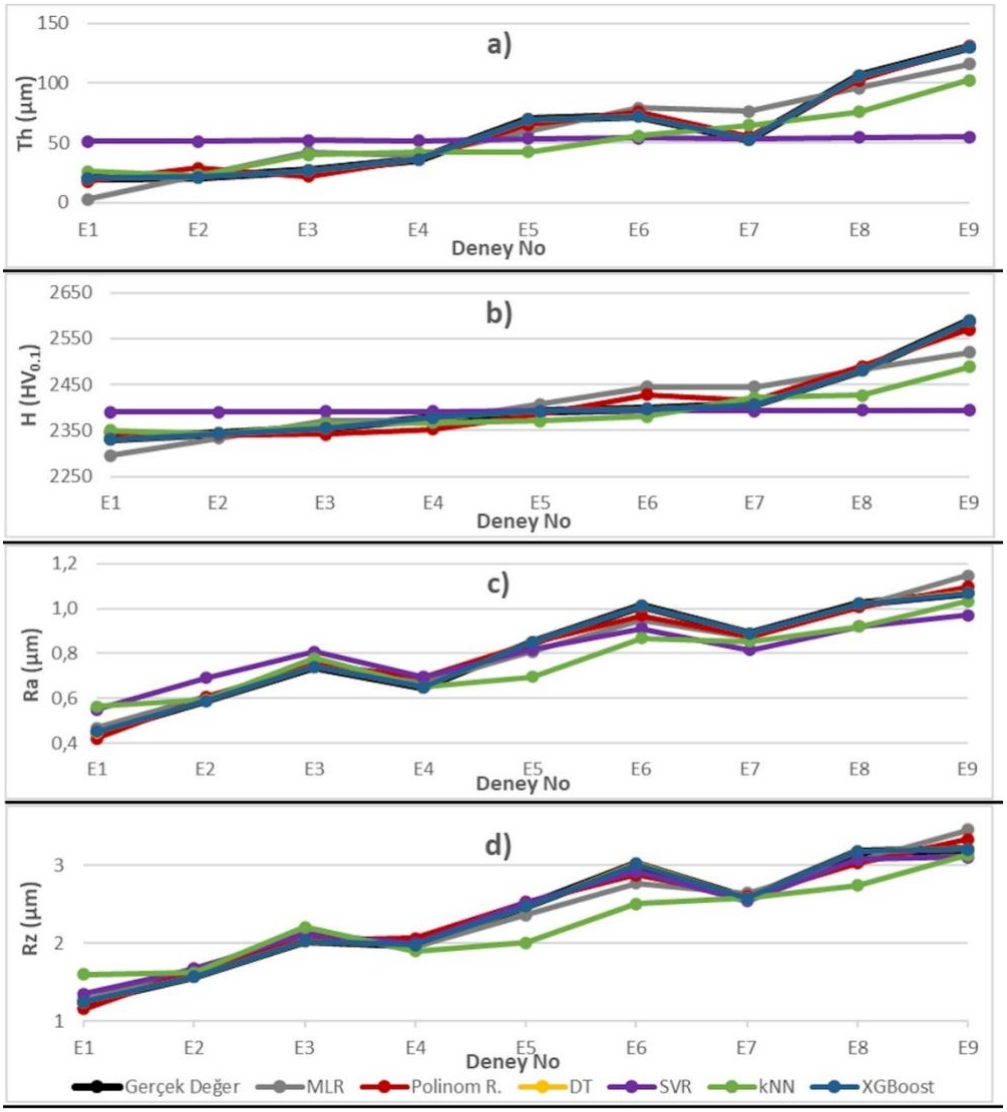
yansıtma kabiliyetinin ortaya konabilmesi için her bir ML modelinin R^2, MAE ve MSE ölçütleri hesaplanarak Tablo 4'de listelenmiştir. Buna ek olarak yüzey özellikleri ve aşınma karakteristikleri ile ilgili gerçek değerler ve tahmin değerleri sırası ile Şekil 2 ve şekil 3'te görsel olarak karşılaştırılmıştır.

Tablo 4. Geliştirilen makine öğrenmesi modellerinin performans değerleri.

Bağımlı Değişken	**Algoritma**	**R^2**	**MAE**	**MSE**	**Bağımlı Değişken**	**Algoritma**	**R^2**	**MAE**	**MSE**
Kaplama Kalınlığı	DT	1	0	0	Cof250	DT	1	0	0
	MLR	0,870	11,358	173,573		MLR	0,164	0,071	0,008
	PR	0,989	3,264	14,646		PR	0,656	0,049	0,003
	SVR	0,038	29,007	1279,830		SVR	0,384	0,066	0,006
	XGBoost	1,000	0,001	0,000		XGBoost	0,999	0,002	0,000
	kNN	0,749	15,359	334,236		kNN	0,123	0,072	0,008
Mikrosertlik	DT	1	0	0	Cof450	DT	1	0	0
	MLR	0,799	26,779	1164,708		MLR	0,670	0,041	0,003
	PR	0,950	14,464	289,682		PR	0,718	0,043	0,002
	SVR	-,011	50,402	5868,077		SVR	0,451	0,052	0,005
	XGBoost	1,000	0,001	0,000		XGBoost	1,000	0,001	0,000
	kNN	0,722	27,589	1611,256		kNN	0,422	0,054	0,005
Ra	DT	1	0	0	V25	DT	1	0	0
	MLR	0,964	0,031	0,001		MLR	0,968	27,309	952,099
	PR	0,984	0,022	0,001		PR	0,991	14,469	266,420
	SVR	0,828	0,080	0,007		SVR	-,039	142,069	30889,32
	XGBoost	1,000	0,001	0,000		XGBoost	1,000	0,001	0,000
	kNN	0,807	0,070	0,008		kNN	0,828	64,111	5105,691
Rz	DT	1	0	0	V400	DT	1	0	0
	MLR	0,957	0,111	0,019		MLR	0,951	33,407	1524,895
	PR	0,978	0,087	0,010		PR	0,986	16,747	442,688
	SVR	0,984	0,079	0,007		SVR	-,032	147,624	32098,31
	XGBoost	1,000	0,001	0,000		XGBoost	1,000	0,002	0,000
	kNN	0,791	0,238	0,093		kNN	0,784	75,111	6700,889
Cof25	DT	1	0	0	V750	DT	1	0	0
	MLR	0,633	0,029	0,001		MLR	0,667	68,321	6458,377
	PR	0,985	0,006	0,000		PR	0,948	27,210	1017,123
	SVR	-0,047	0,049	0,003		SVR	-0,158	88,261	22443,52
	XGBoost	1,000	0,001	0,000		XGBoost	1,000	0,001	0,000
	kNN	0,682	0,026	0,001		kNN	0,660	57,000	6587,519

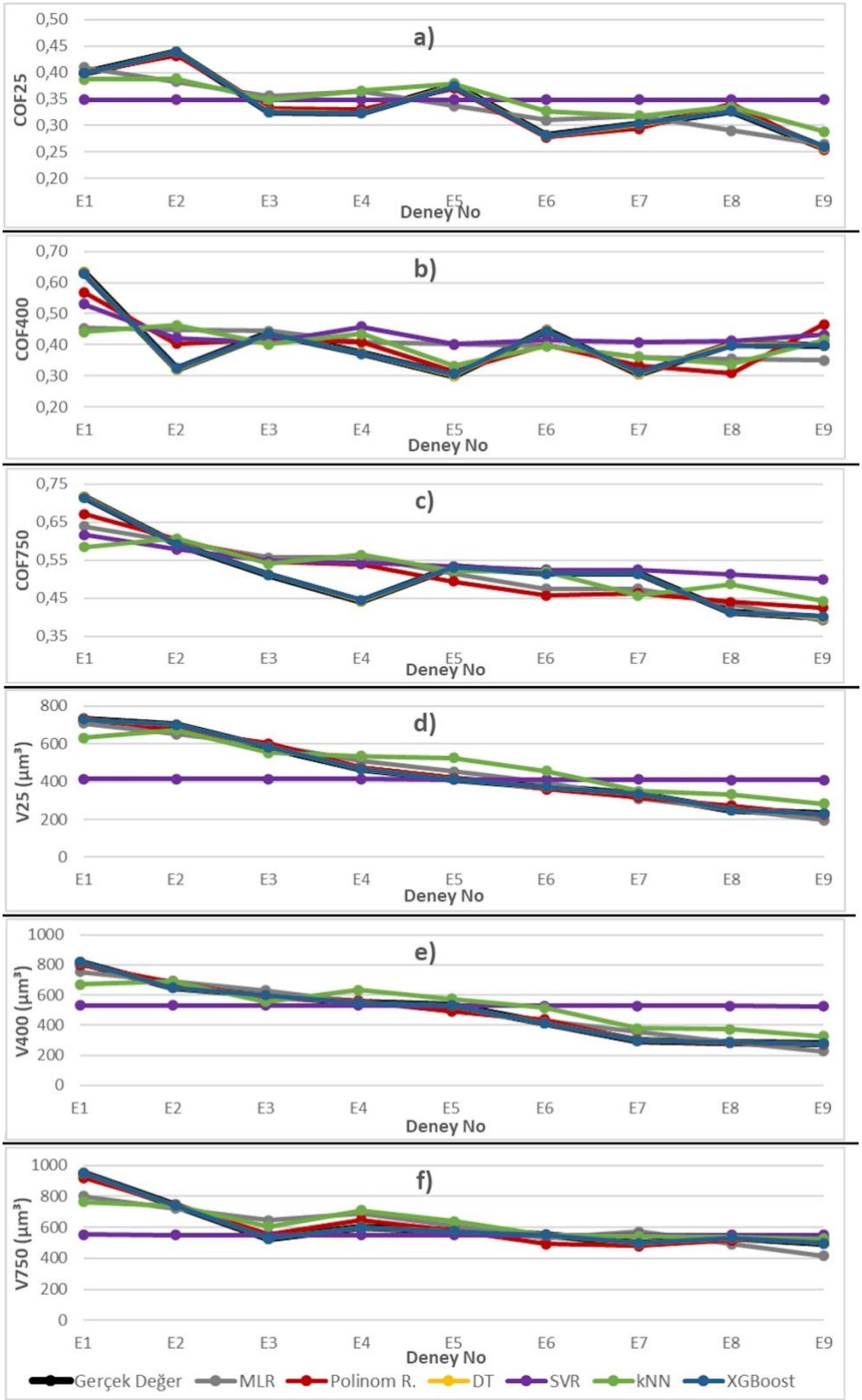
Kaplama kalınlığı için eğitilen regresyon modellerin arasında DT ve XGBoost algoritması R^2 değerlerinin 1 olduğu ve MAE ve MSE'nin ya 0 ya da 0'a çok yakın değer aldığı Tablo 4'te görülmektedir. Polinom regresyon modeli R^2, MAE ve MSE değerleri ise sırası ile 0.989, 3.264 ve 14,646'dir. Öte yandan Şekil 2 a'da DT ve XGBoost algoritması tahminlerin gerçek değerlerle birebir örtüştüğü PR tahminlerinin ise grafiğin her noktasında çok yakın olduğu görülmektedir. Bu

sebeplerden DT ve XGBoost algoritmasının diğerlerine göre karmaşık yapıda olduğu ve aşırı öğrenme ihtimalinin yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Polinom regresyon performans göstergelerinin de oldukça tatmin edici olduğu göz önünde bulundurularak kaplama kalınlığı ile ilgili analizlerde bu modelin sonuçlarının kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 2. a) kaplama kalınlığı, b) yüzey pürüzlülüğü, c) mikrosertlik ve d) korozyon oranı için oluşturulan değişik makine öğrenmesi modeli tahminleri ve bunlara karşılık ölçülen değerler.

Benzer bir durum mikrosertlik için geliştirilen modeller için de geçerlidir. DT ve XGBoost algoritmalarının R^2 değerleri 1 iken polinom regresyon modelinin R^2 değeri 0,950 MAE ve MSE değerleri 14,464 ve 289,682'dir. En düşük ve en yüksek mikrosertlik değerlerinin 2330 ve 2588 olduğu dikkate alındığında bu başarı metriklerinin tatmin edici olduğu düşünülmektedir. Mikrosertlik modelleri için oluşturulan gerçek değer tahmin karşılaştırması grafiği (Şekil 2b) de kaplama kalınlığınınkine benzer bir durum göstermektedir. Diğer modeller ile ilgili başarı metriklerinin yetersiz olduğu Tablo 4'te görülmektedir.



Şekil 3. a) 25 °C'deki COF, b) 400 °C'deki COF, c) 755 °C'deki COF, d) 25 °C'deki V, e) 400 °C'deki V ve f) 750 °C'deki V için oluşturulan değişik makine öğrenmesi modeli tahminleri ve bunlara karşılık ölçülen değerler

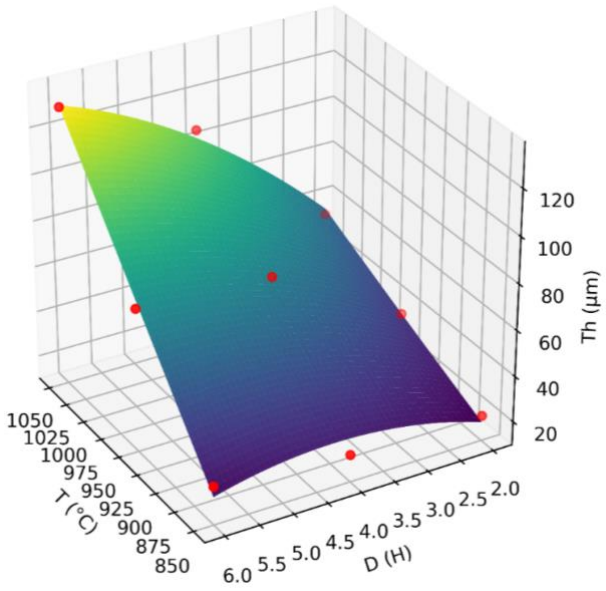
Ra ve Rz değişkenlerinin borlama sıcaklığı ve borlama işlem süresinden nasıl etkilendiğinin bir arada değerlendirilebilmesi için aynı tür regresyon modelinin seçilmesi değerlendirilmiştir. Tablo 4'ten Ra ve Rz'ye ait DT, MLR, polinom regresyon ve XGBoost algoritmalarının R^2 değerlerinin 0,95'ten büyük olduğu, MAE ve MSE değerlerinin ise ölçülen Ra ve Rz değerlerine göre yeterince küçük olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 2c ve d'deki grafiklerin genelinde DT, MLR polinom regresyon ve XGBoost regresyon tahminlerinin gerçek değerlerle çok yakın bulunduğu görülmektedir. Modeller arasında en basit olanın ve aşırı öğrenme ihtimali en düşük seçeneğin MLR olması nedeniyle sonraki çalışmalara bu regresyon model sonuçları ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Aşınmayla ilgili model sonuçlarının değerlendirilmesinde de aşınma sıcaklığının etkisinin de anlaşılması için COF ve V çalışmaları için de kendi aralarında aynı tür algoritmaların kullanılması düşünülmüştür.

Tablo 4 incelendiğinde COF25, COF250 ve COF400 modelleri R^2 değerleri içinde 0,95 üzerinde olanların DT ve XGBoost olduğu görülmektedir. Bu modellerin MAE ve MSE değerleri de oldukça düşüktür. Ayrıca Şekil 3a, 3b ve 3c incelendiğinde DT ve tahminlerinin gerçek değerlerle çakıştığı görülmektedir. Ölçeklenebilirlik özelliğinden dolayı bunlar arasında XGBoost algoritmasının kullanılmasına karar verilmiştir. V25, V400 ve V250 performans metrikleri bir arada incelendiğinde DT, Polinom regresyon ve XGBoost modellerinin R^2 değerlerinin 1'e yakın olduğu görülmektedir. V25 ve V400 için geliştirilen ML regresyon R^2 değerleri 0,95'in üzerinde olmasına rağmen bu değer V750 için 0,667'dir. Bu faktörler göz önünde bulundurularak aşınma hacmiyle ilgili analizlere polinom regresyon algoritmasıyla devam etmeye karar verilmiştir.

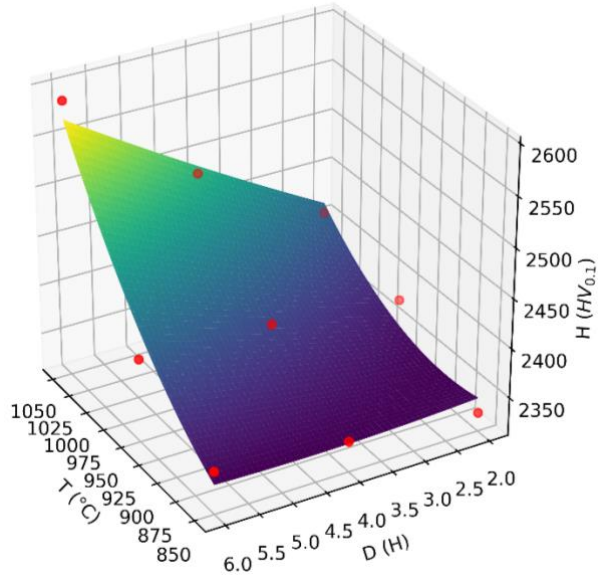
4. Tartışmalar

Şekil 4'te polinom regresyon algoritmasıyla geliştirilen makine öğrenmesi modeline göre kaplama kalınlığının borlama sıcaklığı ve borlama süresine bağlı değişimi görülmektedir. Kaplama kalınlığı, 850 °C işlem sıcaklığında 2 saat işlem süresi için 17,94 µm'den başlayarak tepe noktası 4,5 saat işlem süresinde olacak ve 6 saat işlem süresinde için 2191 µm değerlerine düşecek şekilde ters parabolik olarak değişmektedir. Grafikte borlama sıcaklığı arttıkça borlama süresinin kaplama kalınlığı üzerinde etkisinin arttığı görülmektedir. Bu durum difüzyon için gerekli olan sıcaklık ve sürenin sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 1050 °C'ye ulaştığında kaplama kalınlığı 2 saat süre için 55,56 µm'den 6 saat için 130,84 µm'e ters parabolik olarak artmaktadır. Deney ölçümlerinde ise bu değerler sırasıyla 53,1 µm ve 130,1 µm'dir. Dolayısıyla sıcaklığın bütün sabit süreler için kaplama kalınlığı üzerinde doğrusala yakın bir olumlu etkisi olduğu grafiği deneysel veriler ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4. Polinom regresyon modeline göre kaplama kalınlığının işlem süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi.

Şekil 5'te polinom regresyon modeline göre mikrosertliğin borlama sıcaklığı ve süresine bağlı değişimi görülmektedir. Borlama süresinin 2 saat iken mikrosertlik 850 ile 1050 C arasında 2345 HV'den 2416 HV'ye parabolik olarak yükselmektedir. Öte yandan borlama süresinin artmasıyla sertliğin artış hızı da yükselmekte ve 6 saat işlem süresinde sıcaklığın 850 °C'den 1050 °C'ye çıkmasıyla mikro-sertlik değeri 2341 HV'den 2570 HV'e parabolik olarak yükselmektedir. Diğer yandan 850 °C sıcaklıkta sertlik değerinin işlem süresi ile neredeyse değişmediği 2340 HV ile 2345 HV arasında değer aldığı görülmektedir.

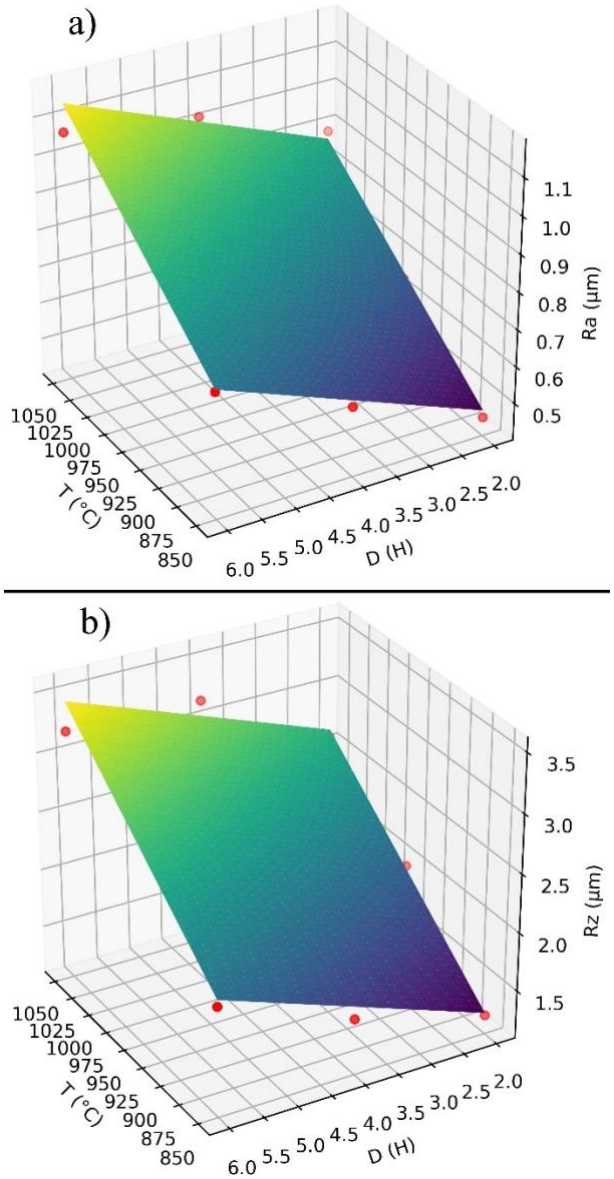


Şekil 5. Polinom regresyon modeline göre mikrosertliğin işlem sıcaklığı ve süresine bağlı değişimi.

Grafik (Şekil 5) genelinde sıcaklık değeri yükseldikçe işlem süresi sertlik üzerinde daha etkili hale gelmektedir. İşlem süresi ve sıcaklığının artmasıyla borür tabakası içerisindeki bor'un atomsal boşlukları doldurarak daha yoğun ve üniform bir kaplama tabakası oluşturmakta bu da sertlik artışı saplamaktadır. Daha düşük sıcaklık ve işlem sürelerinde kaplama tabakası içerisindeki atom boşlukları doldurulamamaktadır (Bourithis ve ark., 2002; Günen ve ark., 2018; Mathew ve Rajendrakumar, 2014).

Şekil 6a ve Şekil 6b'de çoklu lineer regresyon modeline göre Ra ve Rz'nin borlama işlem sıcaklığı ve borür kaplama tabakası kalınlığına bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekil 6a'da Ra pürüzlülük değeri 850 °C işlem sıcaklığında 2 saat işlem süresinde 0,47 µm olarak gerçekleşirken sıcaklık 1050 °C'ye çıktığında 0,87'ye çıkmaktadır. Aynı şekilde 6 saat işlem süresinde aynı sıcaklıklardaki Ra değerleri sırası ile 0,75 ve 1,14 olarak gerçekleşmiştir. Benzer şekilde şekil 6b'de Rz'nin 2 saat işlem süresinde ve 850 °C sıcaklıkta 1,27 olduğu sıcaklık 1050 °C'ye çıktığında Rz'nin de 2,64 µm'ye çıktığı görülmektedir. Diğer yandan 6 saat işlem süresi ve 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kaplama için Rz değerinin 2,09 aynı süre 1050 °C'deki kaplama işleminde ise 3,46 µm olduğu görülmektedir. Dolayısıyla borlama sıcaklığı ve borlama süresindeki artışın yüzey pürüzlülük değerlerinde bir artışa neden olduğu açık bir şekilde tespit edilmiştir. Bunun durum borlama işleminde kaplama tabakası difüzyon kontrollü olarak büyümesinden dolayı kaplamanın büyük ölçüde malzemenin iç kısmına doğru olduğu kabul edilmekle birlikte kısmen de dışarı doğru büyümesinin bir sonucudur (Şahin, 2009; Turgut ve Günen, 2020).

Şekil 7a, b ve c'de sırasıyla 25, 400 ve 750 °C'de gerçekleştirilen aşınma deneylerine ait sürtünme katsayısı (COF) değerlerinin borlama sıcaklığı ve borlama süresi ile değişimini göstermektedir. Şekil 7a'da 25 °C'de gerçekleştirilen aşınma testleri grafiğinde 2 ile 3 saatlik işlem sürelerinde borlama sıcaklığının 850, 950 ve 1050 °C'ye artmasıyla COF değerleri sırasıyla 0,4'ten 0,32'ye, ardından 0,30'a düşmektedir. Borlama sıcaklığının 3-5 saat arasındaki işlem süresi için COF değerleri yine aynı şekilde 850, 950 ve 1050 °C'ye çıkmasıyla 0,44'ten başlayıp 0,37 ve ardından 0,33'e düşmektedir. Borlama süresinin 5 saatten büyük olduğunda ise aynı şekilde COF değerleri 850, 950 ve 1050 °C'ye çıkmasıyla 0,33, 0,28 ve 0,26 değerlerine inmektedir. Şekil 7a'dan borlama süresinin COF'a etkisi açısından değerlendirildiğinde, borlama süre arttıkça COF'un önce yükseldiği, sonra tekrar başlangıç değerinin altına düştüğü görülmektedir. Grafikten, oda sıcaklığında çalışacak kaplamaların 1000 °C'nin üzerindeki işlem sıcaklığında 5 ile 6 saat tutulmasının en düşük sürtünme katsayısı değerleri sağlayacağı tespit edilmiştir.



Şekil 6. a) Ra ve b)Rz yüzey pürüzlülük değerlerinin çoklu doğrusal regresyon modeline göre kaplama sıcaklığı ve süresine bağlı değişimi.

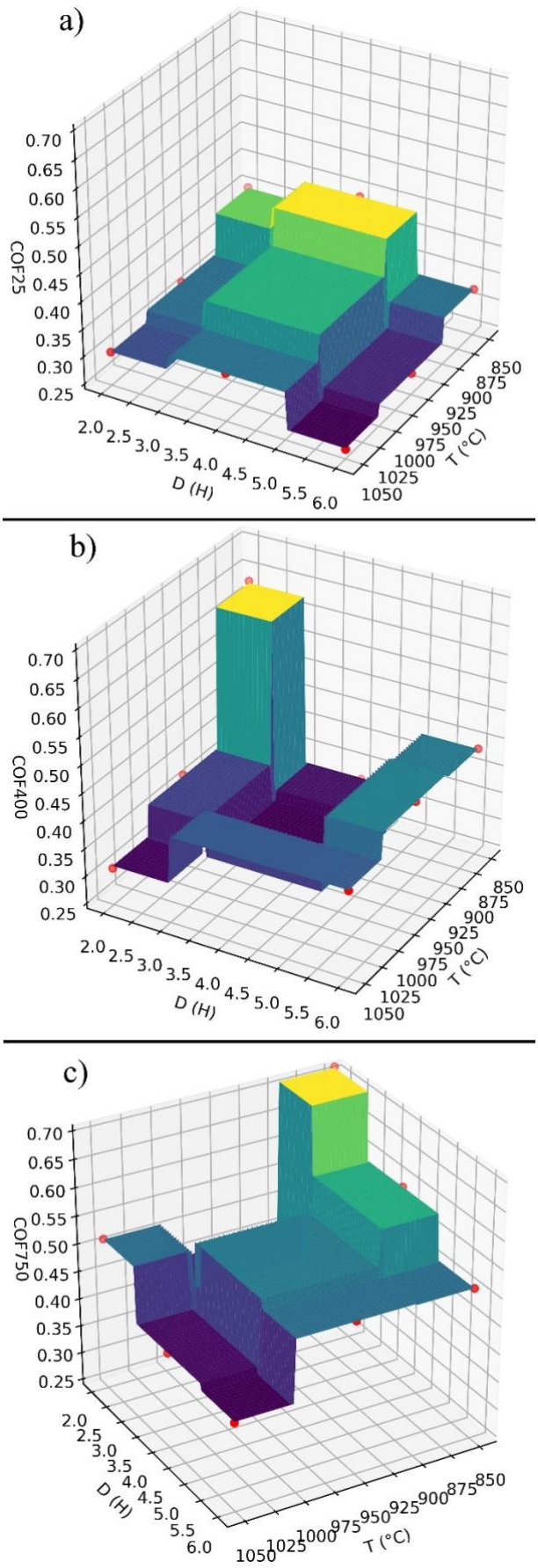
Şekil 7b'de, aşınma deneyi sıcaklığının 400 °C'ye çıkarılması COF üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük borlama sıcaklık ve sürelerde borür tabakasının COF'u 0,63 gibi oldukça yüksek bir değer alırken, kaplama işlem sıcaklığının 900 °C'ye çıkmasıyla COF aniden 0,37'ye düşmektedir. Sıcaklık 1000 °C'ye çıktığında COF 0,31'e kadar düşmektedir. COF değeri, 3 ile 5 saat arasındaki işlem süresinde 0,32 gibi düşük bir değer almıştır. Sıcaklık arttıkça COF değeri biraz daha düşerek 0,31'e ulaşırken, sıcaklık 1000 °C'ye çıktığında birden yükselerek 0,4'e ulaşmaktadır. COF değeri, 5 saatin üzerindeki işlem sürelerinde işlem sıcaklığından daha az etkilenmektedir. COF değeri, 1000 °C'ye kadar olan sıcaklıkta 0,44 olarak belirlenirken, bu değer üzerindeki sıcaklıklarda 0,4'e düşmektedir. Grafikten, 400 °C civarında çalışacak kaplamalar için en düşük sürtünme katsayılarının,

900 ile 1000 °C işlem sıcaklığı ve 3 ile 5 saat işlem süresi arasında gerçekleştiği; alternatif olarak, 1000 °C ile 1050 °C işlem sıcaklıklarının 2 ile 3 saat arasında uygulanabileceği görülmektedir.

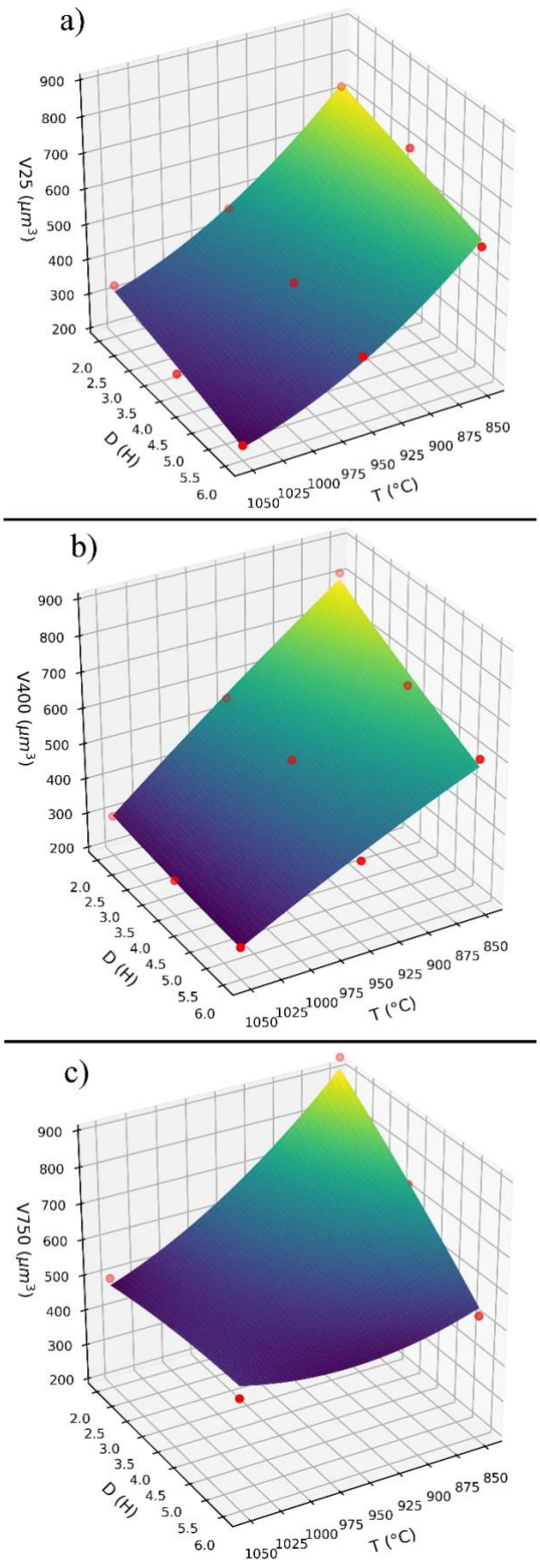
Şekil 7c'de, yüksek sıcaklıkta (750 °C) gerçekleştirilen aşınma deneyinde özellikle 900 °C'ye kadar işlem sıcaklıklarında kaplanan malzemelerde COF'un düşük işlem sürelerinde 0,71 gibi büyük değerlerde olduğu, fakat işlem sıcaklığının 900 °C'yi geçmesiyle COF'un aniden 0,45 gibi değerlere düştüğü ve 1000 °C'den sonra tekrar 0,51'e yükseldiği görülmektedir. Benzer şekilde, 3 ile 5 saat arasındaki işlem süresinde COF, 900 °C'ye kadar 0,59 iken, işlem sıcaklığının artmasıyla 0,53'e, 1000 °C'den sonra ise 0,41'e düşmektedir. İşlem süresi 5 saatin üzerine çıktığında, 850 °C'den 1000 °C'ye kadar COF 0,51 olarak gerçekleşmekte, sonrasında ise 0,40'a düşmektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışması planlanan kaplamalar için en düşük COF değerlerinin 1000 °C'nin altında ve 2 saatin üzerindeki işlem sürelerinde elde edildiği görülmektedir.

Şekil 8a, b ve c'de 25, 400 ve 750 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen aşınma deneylerinin sonuçlarına dayanarak, aşınma hacim kayıplarının kaplama süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi polinom regresyon modellerine göre grafiklenmiştir. Oda sıcaklığındaki aşınma hacim kaybı, Şekil 8a'da, 2 saatlik kaplama süresinde 1050 °C işlem sıcaklığında 317 μm^3 iken sıcaklık 850 °C'ye düştüğünde, parabolik olarak 737 μm^3'e yükselmektedir. Borlama süresi 6 saate çıktığında, işlem sıcaklığı 1050 °C'den 850 °C'ye indiğinde, aşınma hacmi parabolik olarak 223 μm^3'ten 602 μm^3'e yükselmektedir. Grafikten, bütün işlem sıcaklıklarında, işlem süresi arttıkça aşınma hacminin doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum aynı sıcaklıklarda yapılan borlama işlemlerinde borlama süresindeki artış ile daha kalın ve daha sert kaplama tabakalarının elde edilmesi dolayısıyla sert kaplamaların plastik deformasyonlarının daha az olmasına atfedilebilir.

Şekil 8b'de, 400 °C'deki aşınma koşullarında, aşınma hacim kayıplarının borlama sıcaklığının artmasıyla ters parabolik olarak, işlem süresinin artmasıyla ise doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Borlama süresinin 2 saat olduğu bölgede, işlem sıcaklığının 850 °C'den 1050 °C'ye çıkmasıyla aşınma hacmi 803 μm^3'den 303 μm^3'e düşmektedir. Grafikten, işlem süresi arttıkça, işlem sıcaklığının etkisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Bu durum ise işlem süresi artışı ile ortamda düfuze olacak bor atomları konsantrasyonun zaman artışı ile azalmasının bir sonucu olarak uzayan sürelerde daha az difuze olmaları anlamına gelmektedir. Bu durum II. Fick kanunu ile uyumludur. İşlem süresi 6 saate çıktığında, aşınma hacmi aynı sıcaklık aralığında 579 μm^3'ten 275 μm^3'e ters parabolik olarak azalmaktadır.



Şekil 7. a) 25 °C, b) 400 °C ve c) 750 °C'deki COF'un XGBoost modellerine göre işlem süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi.



Şekil 8. a) 25 °C, b) 400 °C ve c) 750 °C'deki V'nin PL modellerine göre işlem süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi.

Aşınma sıcaklığı 750 °C'ye yükseldiğinde, Şekil 8c'de, aşınma hacim kayıplarının genel olarak yükseldiği görülmektedir. Bu durum artan aşınma sıcaklıklarının borür kaplamaların mekanik özelliklerini zayıflattığına işaret etmektedir. Ancak, borlama süresi ve sıcaklığın diğer parametrelerde olduğu artan borlama sıcaklığı ve süresi ile aşınma hacim kayıplarında azalma olduğu görülmektedir. 2 saatlik borlama işlem süresinde, işlem sıcaklığının 850 °C'den 1050 °C'ye çıkmasıyla, aşınma hacmi 919 μm^3'ten 480 μm^3'e parabolik olarak azalmaktadır. Borlama işlem süresi 6 saate çıktığında ise, aşınma hacminin 850 °C sıcaklıkta 553 μm^3 olduğu ve sonrasında sıcaklığın artmasıyla parabolik olarak azaldığı, 975 °C civarında en düşük seviyeye ulaştığı görülmektedir. Aşınma hacmi daha sonra sıcaklıkla birlikte artarak, 1050 °C'de 532 μm^3'e ulaşmaktadır.

Diğer yandan, düşük borlama sıcaklıklarda aşınma hacmi, borlama işlem süresinin artmasıyla hızla azalırken, yüksek borlama sıcaklıklarda neredeyse sabit kalmaktadır.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Çalışma kapsamında Ni esaslı Inconel 718 süper alaşımı %90 B_4C ve %10 $NaBF_4$ ağırlık oranında karıştırılmış nano boyutlu tozlar kullanılarak paket borlama tekniği ile borlanarak işlem sıcaklığı ve süresinin kaplama kalınlığı, Ra ve Rz yüzey pürüzlülüğü, mikrosertlik gibi kaplama özellikleri ile 25, 400 ve 750 °C sıcaklıklardaki sürtünme katsayısı ve aşınma hacim kaybı gibi tribolojik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada kaplama işlem parametrelerinin incelenen özelliklere etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için her bir özellik için MLR, polinom regresyon, SVR, DT, RF ve XGBoost makine öğrenme modelleri geliştirilmiştir. Geliştirilen modellerin başarı metrikleri kıyaslanarak her bir özelliğin detaylı analizi için kullanılacak makine öğrenmesi modeli seçilmiş ve 3 boyutlu yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan çalışmanın sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

1- Inconel 718 süper alaşımının 850 ile 1050 °C sıcaklık 2 ile 6 saat işlem süresi aralıklarında borlanması sonucunda borür kaplama kalınlıklarının 20,7 ile 130,1 µm arasında değişen kompleks borür tabakaları elde edilmiştir.

2- Kaplama kalınlığı ve mikrosertlik değerleri üzerinde borlama sıcaklığının borlama süresine göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

3- Borlama sıcaklığı ve borlama süresinin Ra ve Rz pürüzlülük değeri üzerinde doğrusal bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

4- Kaplama parametrelerinin COF üzerinde oldukça karmaşık bir etkisinin olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığında borlama sıcaklığının artışının COF'u azalttığı, borlama süresinin artması ise COF'u önce arttırdığı daha sonra azalttığı tespit edilmiştir.

5- Aşınma deneyi 400 °C'de yapıldığında en düşük COF 3 ile 5 saat aralığı ve 900 ile 1000 °C işlem süreleri birleşiminde görülmektedir. Aşınma deneyi 750 °C'de yapıldığında ise en düşük COF 1050 °C üzerindeki işlem sıcaklığı ve 5 saatin üzerindeki işlem sürelerinde elde edilmiştir.

6- Oda sıcaklığında ve 400 °C'de yapılan aşınma deneyinde en düşük aşınma hacim kaybı 1050 °C'de 6 saat borlanmış numunede elde edilebileceği tespit edilmiş iken 750 °C de ise en düşük aşınma hacim kayıplarının 975 °C'de 6 saat ile borlanan numunede elde edileceği tespit edilmiştir.

7- Bu çalışma ile aşınma hacim kayıpları bakımından borlama sıcaklığının borlama süresinden daha etki bir parametre olduğu ve aşınma deney sıcaklığı arttıkça borlama süresinin öneminin iyice azaldığı tespit edilmiştir.

Yazarların Katkısı

Faruk ÇAVDAR, çalışma konsepti ve tasarımı, taslağın oluşturulması hususlarında katkıda bulunmuştur. Ayrıca yazar Faruk ÇAVDAR, makine öğrenmesi modellerinin ve 3 boyutlu grafiklerinin oluşturulması ve yorumlanmasını gerçekleştirmiştir. Ali GÜNEN ise çalışma konsepti ve tasarımı, veri toplama, verilerin analizi ve yorumlanması, taslağın oluşturulması ve revizyon hususlarında katkıda bulunmuştur. Bunlara ek olarak Ali GÜNEN verilerin elde edilmesi için deneyleri tasarlamış ve gerçekleştirmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Bölükbaşı, Ö. S., Serindağ, T., Gürol, U., Günen, A., ve Çam, G. (2023). Improving oxidation resistance of wire arc additive manufactured Inconel 625 Ni-based superalloy by pack aluminizing. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 46, 89–97. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2023.07.011

Bourithis, L., Papaefthymiou, S., ve Papadimitriou, G. D. (2002). Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. Applied Surface Science, 200(1–4), 203–218. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00901-7

Breiman, L. (2001). Random Forests. Machine Learning, 45(1), 5–32. https://doi.org/10.1023/A:1010933404324

Campos-Silva, I., Contla-Pacheco, A. D., Figueroa-López, U., Martínez-Trinidad, J., Garduño-Alva, A., & Ortega-Avilés, M. (2019). Sliding wear resistance of nickel boride layers on an Inconel 718

superalloy. Surface and Coatings Technology, 378, 124862. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.099

Chen, T., ve Guestrin, C. (2016). XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining, 785–794. https://doi.org/10.1145/2939672.2939785

Çavdar, F., Günen, A., Kanca, E., Er, Y., Gök, M. S., Campos-Silva, I., ve Olivares-Luna, M. (2022). An Experimental and Statistical Analysis on Dry Sliding Wear Failure Behavior of Incoloy 825 at Elevated Temperatures. Journal of Materials Engineering and Performance, 1–24.

Deng, D. W., Wang, C. G., Liu, Q. Q., & Niu, T. T. (2015). Effect of standard heat treatment on microstructure and properties of borided Inconel 718. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25(2), 437-443. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63621-4

Döleker, K. M., Erdogan, A., Yener, T., Karaoglanlı, A. C., Uzun, O., Gök, M. S., ve Zeytin, S. (2021). Enhancing the wear and oxidation behaviors of the Inconel 718 by low temperature aluminizing. Surface and Coatings Technology, 412, 127069. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127069

Donachie, M. J., ve Donachie, S. J. (2002). Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition. ASM International. https://books.google.com.tr/books?id=vjCJ5pI1QpkC

Eliasen, K. M., Christiansen, T. L., ve Somers, M. A. J. (2010). Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys. Surface Engineering, 26(4), 248–255. https://doi.org/10.1179/026708409X12490360426043

Ganji, D. K., ve Rajyalakshmi, G. (2020). Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review (pp. 537–555). https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7_44

Géron, A. (2019). Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow: Concepts, Tools, and Techniques to Build Intelligent Systems. O'Reilly Media. https://books.google.com.tr/books?id=HHetDwAAQBAJ

Girisken, I., ve Çam, G. (2023). Characterization of microstructure and high-temperature wear behavior of pack-borided Co-based Haynes 25 superalloy. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 45, 82–98. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2023.06.012

Günen, A. (2020). Properties and High Temperature Dry Sliding Wear Behavior of Boronized Inconel 718. Metallurgical and Materials Transactions A, 51(2), 927–939. https://doi.org/10.1007/s11661-019-05577-3

Günen, A., ve Ergin, Ö. (2023). A Comparative Study on Characterization and High-Temperature Wear Behaviors of Thermochemical Coatings Applied to Cobalt-Based Haynes 25 Superalloys. Coatings, 13(7), 1272. https://doi.org/10.3390/coatings13071272

Günen, A., ve Kanca, E. (2017). Characterization of borided Inconel 625 alloy with different boron chemicals. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 23(4), 411–416. https://doi.org/10.5505/pajes.2017.56689

Günen, A., Kanca, Y., Karahan, İ. H., Karakaş, M. S., Gök, M. S., Kanca, E., ve Çürük, A. (2018). A Comparative Study on the Effects of Different Thermochemical Coating Techniques on Corrosion Resistance of STKM-13A Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 49(11), 5833–5847. https://doi.org/10.1007/s11661-018-4862-2

Günen, A., Keddam, M., Alkan, S., Erdoğan, A., ve Çetin, M. (2022). Microstructural characterization, boriding kinetics and tribo-wear behavior of borided Fe-based A286 superalloy. Materials Characterization, 186, 111778. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111778

James, G., Witten, D., Hastie, T., ve Tibshirani, R. (2021). An Introduction to Statistical Learning. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1418-1

Kanca, Y., Uçgun, M. C., & Günen, A. (2023). Microstructural and tribological behavior of pack-borided Ni-based Hastelloy C-276 superalloy. Metallurgical and materials transactions A, 54(2), 671-687. https://doi.org/10.1007/s11661-022-06915-8

Karakaş, M. S., Günen, A., Kanca, E., & Yilmaz, E. (2018). Boride layer growth kinetics of AISI H13 steel borided with nano-sized powders. Archives of Metallurgy and Materials. https://doi.org/10.24425/118923

Kayalı, Y., Kanca, E., ve Günen, A. (2022). Effect of boronizing on microstructure, high-temperature wear and corrosion behavior of additive manufactured Inconel 718. Materials Characterization, 191, 112155. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112155

Mathew, M., ve Rajendrakumar, P. K. (2014). Effect of Precarburization on Growth Kinetics and Mechanical Properties of Borided Low-Carbon Steel. Materials and Manufacturing Processes, 29(9), 1073–1084. https://doi.org/10.1080/10426914.2014.901538

Meriç, C., Sahin, S., & Yilmaz, S. S. (2000). Investigation of the effect on boride layer of powder particle size used in boronizing with solid boron-yielding substances. Materials Research Bulletin, 35(13), 2165-2172. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00427-X

Müller, A. C., ve Guido, S. (2016). Introduction to Machine Learning with Python: A Guide for Data Scientists. O'Reilly Media. https://books.google.com.tr/books?id=1-4lDQAAQBAJ

Rai, A. K., Paul, C. P., Mishra, G. K., Singh, R., Rai, S. K., & Bindra, K. S. (2021). Study of microstructure and wear properties of laser borided Inconel 718. Journal of Materials Processing Technology, 298, 117298. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117298

Reed, R. C. (2008). The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. https://books.google.com.tr/books?id=SgFiPwAACAAJ

Şahin, S. (2009). Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714. Journal of Materials Processing Technology, 209(4), 1736–1741. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.04.040

Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., ve Ishida, K. (2006). Cobalt-Base High-Temperature Alloys. Science, 312(5770), 90–91. https://doi.org/10.1126/science.1121738

Satyanarayana, D. V. V, ve Eswara Prasad, N. (2017). Nickel-Based Superalloys. In N. E. Prasad ve R. J. H. Wanhill (Eds.), Aerospace Materials and Material Technologies : Volume 1: Aerospace Materials (pp. 199–228). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_9

Selvaraj, S. K., Sundaramali, G., Jithin Dev, S., Srii Swathish, R., Karthikeyan, R., Vijay Vishaal, K. E., ve Paramasivam, V. (2021). Recent Advancements in the Field of Ni-Based Superalloys. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 1–60. https://doi.org/10.1155/2021/9723450

Tang, Z., Yang, C., Duan, Y., Ma, L., Zheng, S., Peng, M., & Li, M. (2024). Effects of boriding and aluminizing on the electrochemical and wear behavior of IN-718 nickel-based alloy. Surface and Coatings Technology, 494, 131314. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131314

Tuncay Turan, Hasan Güleryüz, ve Hüseyin Çimenoğlu. (2019). Effect of Nitriding on Surface Characteristics and High Temperature Wear Behaviour of Inconel 718 Superalloy. UDCS'19 Fourth International Iron and Steel Symposium, 379–382.

Turgut, S., ve Günen, A. (2020). Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Borosintered Distaloy Steels. Journal of Materials Engineering and Performance, 29(11), 6997–7010. https://doi.org/10.1007/s11665-020-05186-x

Wade, C., ve Glynn, K. (2020). Hands-On Gradient Boosting with XGBoost and Scikit-learn: Perform Accessible Machine Learning and Extreme Gradient Boosting with Python. Packt Publishing, Limited. https://books.google.com.tr/books?id=jqrRzQEACAAJ

Wu, Z., Liu, Y., Shao, M., Wang, J., Li, Y., Peng, J., ... & Chen, S. (2025). Insights into the microstructure and load-dependent wear characteristics of the boride layer on Inconel 718 alloy. Tribology International, 202, 110298. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110298

Parlak, C. (2024). Konuşma Duygu Tanıma Uygulamalarında Hiper Parametre Optimizasyonu ile Derin Öğrenme Metotlarının Geliştirilmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1955-1975.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1955-1975, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1508578

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Konuşma Duygu Tanıma Uygulamalarında Hiper Parametre Optimizasyonu ile Derin Öğrenme Metotlarının Geliştirilmesi

Cevahir PARLAK[1*]

Öz

Bu çalışmada derin öğrenme uygulamalarında oldukça yeni ve önemli bir aşama olan hiper parametre ayarlama metotlarının bir karşılaştırılması verilecektir. Veriseti olarak yeni duygu verisetlerinden NEMO duygusal konuşma veriseti kullanılacak olup, KerasTuner ile CNN, LSTM ve DNN modelleri Rassal arama, Hiperkomite ve Bayesçi optimizasyon metotları kullanılarak karşılaştırılacaktır. Genel olarak makine öğrenmesi ve özellikle de derin öğrenme uygulamalarında başarılı bir model üretebilmek zaman ve hesaplama gücü açısından oldukça pahalı ve zorlu bir işlem olarak araştırmacıların karşısına çıkmaktadır. Hiper parametre optimizasyonunun genel olarak iki temel aşamadan oluştuğu kabul edilebilir. Birinci aşamada öncelikle değişkenlik gösteren parametrelerin alabilecekleri değerlere dayalı bir arama uzayı belirlenir. Bu parametreler öğrenme katsayısı, nöron sayısı, katman sayısı, aktivasyon fonksiyonu ve benzeri değişkenler olabilir. İkinci aşama ise bu parametreleri kullanarak yapay zekâ modellerini oluşturur ve belirlenen bir başarı kriterine göre test eder. Optimizör bu modelleri çalıştırırken işlemi hızlandırmak için değişik algoritmalar kullanabilir. Hiper parametre optimizasyon uygulamaları bu konuda gün geçtikçe daha iyi çözümler sunmakta ve insan faktörünü kademeli olarak aradan çıkarmaktadırlar. Izgara arama mevcut bütün konfigürasyonları bütün kaynakları sonuna kadar tüketerek çalıştırırken, Rasgele arama ise mevcut kümeden tesadüfi olarak seçilen belli konfigürasyonları dener. Rassal arama her ne kadar bütün olası konfigürasyonları denemese bile genellikle Izgara aramaya yakın sonuçlar üretebilmektedir. Ardışık arama, Asenkron Ardışık arama, Populasyon-Tabanlı Eğitim, Hiperkomite ve Bayesçi yaklaşımlarda diğer hiper parametre optimizasyon metotları arasında sayılabilir. Bu çalışmada NEMO konuşma duygu veriseti 4 duygu ile CNN, LSTM ve DNN derin öğrenme sınıflandırıcılarıyla çalıştırılmış ve KerasTuner'in Rassal Arama, Bayesçi Arama ve Hiperkomite Arama metotlarıyla otomatik üretilen metotların performansları karşılaştırılmıştır. Hiper parametre optimizasyon metotlarından Bayesçi Optimizasyon metodunun diğerlerine göre daha iyi ve hızlı sonuçlar ürettiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Konuşma duygu tanıma, Derin öğrenme, Hiper parametre optimizasyonu.

Improving Deep Learning Models Using Hyper Parameter Optimization in Speech Emotion Recognition

Abstract

In this research article, a comparison of newly introduced hyper parameter optimization methods is presented. We used NEMO emotional speech dataset which is a very novel dataset with 4 emotional classes. KerasTuner is used to compare the performances of CNN, DNN, and LSTM classifiers by running the Random Search, Bayesian Search and HyperBand Search to optimize the model hyper parameters. Broadly speaking, it is a very arduous, expensive, time consuming and formidable task for the researchers to produce a successful model for machine learning applications, namely deep learning applications. Hyper-parameter optimization consists of two main steps. The first step constructs a search space setting the values of available parameters. Learning rate, number of hidden neurons, layers, activation functions are among the most notable hyper parameters. The Second step involves generating the best machine model using these parameters and specified performance metrics. Optimizers may use different algorithms while running these models. Hyper parameter optimization applications are presenting better solutions in this field day by day and are eliminating the human factor in-between gradually. Grid search runs all possible parameter sets consuming all available resources. On the other hand, Random search runs only some randomly selected configurations. Although Random search does not try all possible actions it can reach the same level of performance. Successive Halving, Asynchronous Successive Halving, Population Based Training, Hyperband, Bayesian approaches are among the prominent optimization methods. This study uses NEMO emotional speech dataset with 4 emotions using CNN, DNN, and LSTM models. Models are generated using Random Search, Bayesian Search, and Hyperband Search methods of KerasTuner and the results are compared. Experiments show that Bayesian Search outperforms Random and Hyperband search algorithms.

Keywords: Speech emotion recognition, Deep learning, Hyperparameter optimization.

[1]Fenerbahçe Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, cevahir.parlak@fbu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 01.07.2024 **Kabul/Accepted:** 18.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Makine öğrenmesi, yapay zekâ ve bilhassa son zamanlarda derin öğrenme uygulamaları beklenmedik gelişmelerin önünü açmaktadır. Bu uygulamaların geliştirilmesi oldukça fazla zaman, makine gücü ve insan çabası gerektirmektedir. Zira bu uygulamalar verisetleri, algoritmalar, yapay zekâ modelleri, aktivasyon fonksiyonları ve benzeri pek çok parametreyi içlerinde barındırmaktadırlar. Bu parametreler en genel olarak model parametreleri ve hiper parametreler olarak ikiye ayrılabilir. Model parametreleri modele özgü sabit ve katsayıları (nöron ağırlıkları, sabitler), hiper parametreler ise öğrenme katsayısı, momentum, demet sayısı, nöron sayısı, çevrim sayısı, eğitim ve doğrulama seti oranı, aktivasyon fonksiyonları, katman sayısı, çekirdek boyutu ve nöron seyreltme (dropout) gibi interaktif ve başlangıçta belli bir değer alan değişkenleri içermektedir. Bunun yanı sıra başarım kriteri olarak eğitim kayıp fonksiyonu, doğrulama kayıp fonksiyonu, başarı oranı, eğri altındaki alan (Area Under Curve), F1 skoru veya diğer herhangi bir metrik kullanılabilir. Model parametreleri modele göre çok büyük farklılıklar gösterebilmektedir. ResNet-101'de [He ve ark., 2016] yaklaşık 45 milyon model parametresi olmasına karşın GPT-4'teki [Achiam ve ark., 2023] model parametre sayısı 1,76 trilyon kadardır. Bu parametreler eğitim aşamasında kayıp fonksiyonlarını minimize edecek ve başarı oranlarını maksimize edecek şekilde kalibre edilirler. Yalnız bu noktada dikkat edilmesi gereken nokta şudur ki model hatasının veya kayıp fonksiyonunun küçük olması her zaman en yüksek başarı oranını sağlayacağı anlamına gelmemektedir. Bazı durumlarda kayıp oranı yüksek olan modeller düşük olan modellerden daha yüksek başarı oranlarına ulaşabilmektedirler. Zira modeller eğitildikten sonra daha önce hiç görmedikleri bir test verisi üzerinde denemeye maruz bırakılmaktadırlar ve bu veri üstündeki başarı eğitim ve doğrulama verisi üzerindeki başarıdan çok daha farklı olabilmektedir. Burada aşırı öğrenme veya ezberleme ile yetersiz öğrenme arasındaki ince çizgiye azami dikkat edilmelidir. Model ağırlıkları yapay sinir ağlarındaki bağlantıların önemini ve etkisini gösteren temel parametrelerdir. Eğitim aşamasında ağırlıklar giriş verisi ile çarpım işlemine tabi tutulduktan sonra bir aktivasyon fonksiyonu ile nöronun çıkış verisi ortaya çıkar. Sabitler ise aktivasyon fonksiyonunu orijinden öteleyerek yapay sinir ağının daha esnekleşmesini ve eğitim aşamasında daha karmaşık yapıları öğrenebilmesini sağlar. Ağırlıklar ve sabitler yapay sinir ağlarının temel yapıtaşlarıdır ve modelin başarılı olabilmesi için çok iyi kalibre ve optimize edilmeleri gereklidir.

Hiper parametreler modelin başarısını çok büyük ölçüde etkilediğinden ayarlamalarında azami çaba ve özen gösterilmelidir. Bu parametrelerin seçiminde pek çok faktör etkili olmaktadır ve genel bir kural belirlemek mümkün değildir. Örnek olarak katman sayısını artırmak veya nöron sayısını arttırmak bazen performansı iyileştirebildiği gibi bazen de olumsuz sonuçlar üretebilmektedir. Dahası eğitim aşamasında modelin başarılı olması test aşamasında da benzer başarıyı gösterebileceği

anlamına gelmemektedir. Bu parametreler sadece kendi barındıkları modele değil kullanıldıkları veri setine göre de farklı sonuçlar üretebilmektedirler. Bir verisetinde çok yüksek başarı sergileyen bir model başka bir verisetinde çok düşük sonuçlar üretebilmektedir. Farklı verisetleri üstünde yapılan çapraz deneyler bu konuda hala önemli bir genelleştirme sorunu olarak çözülmeyi beklemektedirler. Optimal parametreleri bulabilmek araştırmacıların çok yoğun, meşakkatli ve uzun çabasını gerektiren bir alan olarak halen devam etmektedir. Araştırmacılar derin öğrenme ağlarını otomatize etme konusunda oldukça istekli ve gayretli olmalarına rağmen bu alanda tamamlanmayı bekleyen hala çok iş bulunmaktadır. Veri toplama, veri işleme, öznitelik bulma ve seçme, deney tasarımı, model tasarımı ve seçimi, model değerlendirme, kaynak ayırma ve hiper parametre optimizasyonu (HPO) otomatize ve optimize edilmesi gereken konular arasındadır. Elbette ki bu konuların tamamının bir anda otomatize edilmesi beklenemez ancak uzun vadeli bir araştırma hedefi olmak üzere bu alanların her birinin kısmen otomatize edilerek zamanla insan katkısını yavaş yavaş aradan çıkarmak hedeflenebilir. Bu sayede derin öğrenme çalışmaları daha düzenli, hızlı ve etkili bir şekilde yürütülebilir. Makine öğreniminin otomatikleştirilmesi başka alanlardaki insanların ve araştırmacıların bu metotları kendi alanlarına uygulayabilmelerini de kolaylaştıracaktır. Makine öğrenmesi veya daha özel bir ifadeyle derin öğrenme konusunda yeterli kaynak ve bilgiye sahip olmayan kişilerde makine öğrenmesini kendi alanlarında uygulayabilecektir. Otomatik makine öğrenmesi herkesin kolayca ulaşıp başarılı sonuçlar elde edebileceği bir araç kutusu haline getirilebilecektir. Böylece insanların hayatını daha da kolaylaştırıyor olacağı gibi yapılan çalışmalarda da daha iyi sonuç ve performans elde etmek mümkün olacaktır. Son zamanlarda büyük şirketler otomatik makine öğrenmesi alanına büyük ilgi göstermekte ve kullanıcılarına bu yönde hizmetler sunarak hem zaman hem işgücü hem de parasal tasarruf sağlamaktadırlar [Hutter ve ark., 2019]. Otomatik makine öğrenmesinin temel hedefleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1- İnsan çabasını mümkün mertebe azaltmak,
2- Makine öğrenme performansını arttırmak,
3- Mümkün olan en basit, en hızlı ve parametre sayısı en az modeli elde etmek,
4- Kaynak kullanımı minimuma indirgemek,
5- Zaman tasarrufu sağlamak,
6- Farklı branşlarda yapay zekâ konusunda yeterli bilgi ve kaynağı olmayanlara da yapay zekayı kullanabilme imkânı sağlamak,
7- Deneysel sonuçların doğruluk, güvenilirlik ve tekrar üretilebilirliğini geliştirmek.

Bu amaçlara ulaşmak için otomatik derin öğrenmenin önünde pek çok engel bulunmaktadır. Bunlar arasında verisetlerindeki düzensizlik ve yetersizlikler, kayıp fonksiyonlarının elverişli olmayışı, konfigürasyon kümesinin aşırı karmaşık ve büyük boyutta oluşu ve geniş aralıklara dağılmış olması, büyük modellerde büyük verisetlerinde fonksiyon değerlendirmelerinin çok

maliyetli oluşu sayılabilir. Hiper parametre optimizasyon işlemi verilen bir veriseti üstünde aşağıdaki gibi formüle edilebilir.

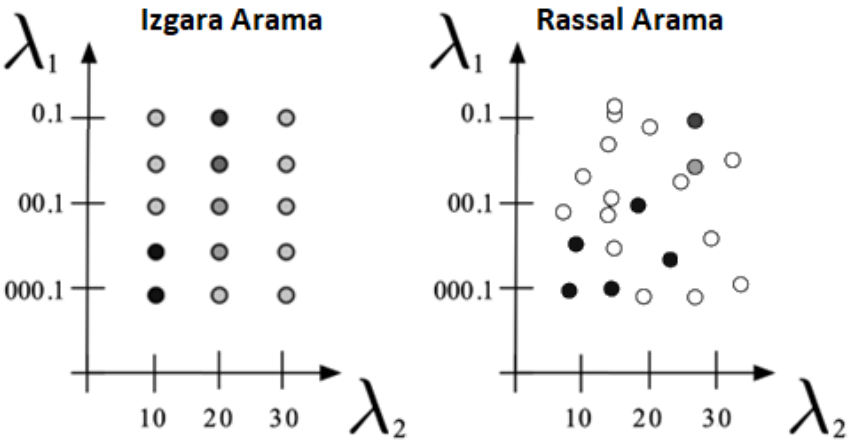
$$\lambda^* = \underset{\lambda \in \mathbb{C}}{argmin}\, \mathbb{E}_{(D_{eğitim} D_{doğrulama}) \sim \mathbb{D}}\, V(\mathcal{L}, \mathrm{A}_\lambda, D_{eğitim} D_{doğrulama})$$

Burada $V(\mathcal{L}, \mathrm{A}_\lambda, D_{eğitim} D_{doğrulama})$ kayıp fonksiyonunu temsil etmektedir. Kayıp fonksiyonu λ parametrelerine sahip A algoritması tarafından üretilmektedir. A algoritması, $D_{eğitim}$ verisi üzerinde eğitilmekte ve $D_{doğrulama}$ verisi üzerinde doğrulanmakta ve eğitim aşamasının sonunda bir D_{test} verisi üzerinde test edilmektedir. $D_{eğitim}$, $D_{doğrulama}$ ve D_{test} verileri, $\mathbb{D}$ verisinden elde edilmektedir. $\mathbb{C}$ ise hiper parametre kümesini temsil etmektedir.

Bu çalışmada hiper kalibrasyon ile ilgili güçlü bir arka plan oluşturulmaya çalışılacaktır. Yapay sinir ağlarında öğrenme oranı ve düzenleme, konvolusyonal yapay sinir ağlarında katman sayısı, nöron sayısı, filtre sayısı, karar ağaçlarında ağaç ayırma kriterleri (Gini indeksi, information gain vb.), rasgele ormanlarda karar ağacı sayısı, özellik uzayı, örnekleme yüzdeleri, SVM'lerde doğrusal, polinomsal veya RBF çekirdek kullanımı gibi pek çok farklı hiper parametre bulunmaktadır. SVM'ler özellikle doğrusal olmayan çekirdek kullanıldığı zaman hiper kalibrasyona oldukça fazla ihtiyaç duyarlar; zira SVM'lerde hem doğru çekirdeği hem de bu çekirdekle ilgili doğru katsayı ve sabitleri (derece ve gamma) bulamazsanız başarı oranınızda ciddi kayıplar yaşamanız doğaldır. Hiper kalibrasyonda çok sık kullanılan metotlardan ikisi Rassal arama ve Izgara arama metotlarıdır. Izgara arama önce mümkün bütün hiper parametrelerin bir kümesini oluşturur ve küme elemanlarının hepsi için bir model çalıştırarak en yüksek başarı oranına sahip modeli seçerken, Rassal arama ise önce bütün hiper parametrelerden oluşan kümeyi oluşturur ancak bunlar içinden sadece rastgele belli bir adedine ait modelleri çalıştırarak en iyi modeli keşfetmeye çalışır. Her ne kadar Rassal arama, Izgara arama gibi bütün olasılıkları deneyen tam kapsamlı bütün kaynakları tüketen bir arama değilse de çok daha hızlıdır ve genellikle tipik olarak benzer başarı oranlarına ulaşmakta zorluk çekmez. Bu durum her ne kadar sağduyuya aykırı gözükse de bunun nedeni herhangi bir yapay zekâ problemi için tek bir altın parametre seti olmamasıdır. En iyi başarı oranını veya oldukça yakın değerleri verebilen genellikle birden çok parametre seti bulunur ve bu setler içindeki parametreler belli bir dağılım içinde olurlar. Bu doğal dağılım ortamının içine girebilmeyi tesadüfi olarak da olsa başarabildiğimizde tam kapsamlı bir Izgara arama olmaksızın da yüksek başarı oranlarına ulaşmak mümkündür. Izgara arama ve Rassal aramanın karşılaştırmasını Şekil 1.'de verilmektedir [Bischl ve ark., 2023; Vincent ve Jidesh, 2023].

Hiper optimizasyonla ilgili çalışmalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır ve araştırmacılar farklı kütüphaneler kullanarak bu alanda başarılı sonuçlar elde etmeye çalışmaktadırlar. Wu [Wu ve ark., 2022] konuşma duygu tanıma için bir yapay sinir ağı arama modeli önermiş ve IEMOCAP veri seti üzerinde 4 duygu ile deneyler gerçekleştirmişlerdir. KYSA, RNN ve Kapsül yapay sinir ağlarıyla

yaptıkları deneylerde hiper kalibrasyonun başarısını sergilemişlerdir. KYSA ve Kapsül network ile %70,54 ağırlıklı başarı oranı, %56,94 ağırlıksız başarı oranlarına ulaşabilmişlerdir.



Şekil 1. Izgara arama ve Rassal arama metotlarının temsili gösterimi. Burada λ_1 ve λ_2 kalibre edilecek hiper parametreleri (öğrenme katsayısı, çevrim sayısı vb.) göstermektedir

Farklı yapay sinir ağlarının bir karşılaştırması Gökalp [Gökalp ve Aydın, 2021] tarafından verilmiştir. Gökalp ve Aydın, RAVDESS [Livingstone ve Russo, 2018] ve TESS [Pichora-Fuller ve ark., 2020] verisetleri üzerinde yaptıkları çalışmada en iyi sonuçları SqueezeNet ile elde ederken en düşük sonuçlar MobileNet ile gelmiştir.

Sun [Sun ve ark., 2022] IEMOCAP veriseti üzerinde iki akışlı bir yapay sinir ağı arama kütüphanesi olan EmotionNAS'ı sunmaktadırlar. IEMOCAP veri setinin doğaçlama kısmındaki kızgın, üzgün, mutlu ve nötr duygu türlerinden oluşan örneklerle CNN-GRU, CTC-RNN, ResNet sınıflandırıcılarıyla yaptıkları deneylerde %69,1 ağırlıksız başarı oranlarına ulaşabilmişlerdir. Bu oran ResNet ile elde edilen %59,1 başarı oranına göre oldukça yüksek bir ilerlemeyi ifade etmektedir. Öznitelik olarak ses sinyallerinden Mel spektrogramlarını ve Wav2Vec akustik öznitelikleri kullanmışlardır. EmotionNAS sadece başarı oranını arttırmakla kalmamış modelin parametre sayısını da oldukça azaltmıştır.

Rajapakshe [Rajapakshe ve ark., 2024] konuşma duygu tanıma uygulamaları için emoDARTS hiper kalibrasyon kütüphanesini önermişler ve IEMOCAP, MSP-IMPROV, MSP-Podcast veri setleri üzerinde deneyler gerçekleştirmişlerdir. Deneylerinde KYSA ve LSTM sınıflandırıcıları birleştirerek bir CNN-SeqNN sinir ağı modeli geliştirmiş ve emoDARTS ile 128 MFCC spektrogramlarını öznitelik olarak kullanarak oldukça yüksek başarı oranlarına sahip sonuçların elde edilebileceğini göstermişlerdir. EmoDARTS, IEMOCAP verisetinde $76{,}55 \mp 4{,}03$, MSP-IMPROV verisetinde $65{,}63 \mp 8{,}85$, MSP-Podcast veri setinde ise $61{,}15 \mp 2{,}41$ ağırlıksız başarı oranları ile en yüksek sonuçları elde edebilmiştir ve taban modelin %53,55 olan başarı oranına göre oldukça büyük bir ilerleme sağlamıştır.

2. Hiper Parametre Optimizasyon Metotları

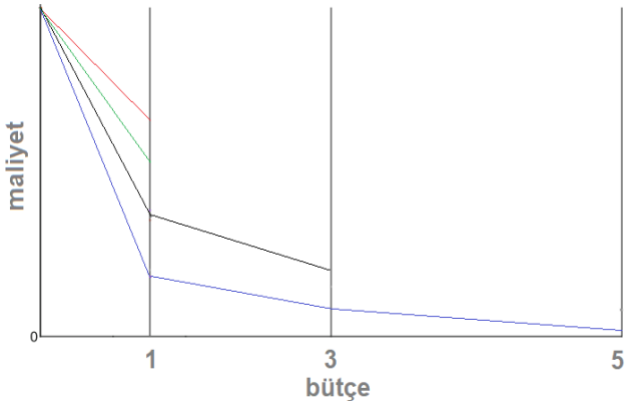
Bu bölümde hiper kalibrasyon metotlarından genel hatlarıyla bahsedilecektir. Hiper ayarlama işlemine başlamadan önce mukayese yapabileceğimiz bir taban metoda ihtiyacımız vardır. Bu taban metodu ölçüt alarak uygulayacağımız hiper ayarlamanın etkisini olumlu veya olumsuz test edebilme imkânımız olacaktır. Izgara arama ve Rassal arama ile hiper ayarlamaya bir başlangıç yapabiliriz. Hiper ayarlama tamamlandıktan sonra bakmamız gereken üç önemli bilgi çıktısı bulunmaktadır. Bunlardan ilki performans, ikincisi zaman ve üçüncüsü de hiper parametrelerdir. Mümkün olan en iyi performans, mümkün olan en az sayıda parametre ile en hızlı bir şekilde elde edilebilmelidir. Hiper ayarlama yaparken parametre aralıklarını belirlemek için kullanılabilecek yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Tahmin
2. Tecrübe
3. Algoritma

Yapay sinir ağlarında hiper ayarlama yapılabilecek parametreler nöron sayısı, katman sayısı, öğrenme oranı, seyreltme oranı, demet sayısı, çevrim sayısı, aktivasyon fonksiyonu, çekirdek sayısı, filtre sayısı, adım sayısı, toplama sayısı olarak sayılabilir. Hiper ayarlama başarı oranlarında %30'a varabilen olağanüstü sıçramalar sağlayabilir. Rassal arama, Izgara aramaya benzer başarı oranlarını yakalayabildiği gibi zaman olarak da oldukça düşük sürelerde tamamlanabilmektedir. Rassal arama ve Izgara aramaya ilave olarak daha yeni ve gelişmiş hiper ayarlama algoritmaları olarak Bayesçi optimizasyon [Brochu ve ark., 2010] ve hiperkomite [Li ve ark., 2018] kullanılabilir. Bu kalibrasyon metotlarında belli bir süre boyunca yeterli ilerleme göstermeyen modeller erken durdurma ile kısa devre sonlandırılarak zaman tasarrufu sağlanabilmektedir.

Yeni hiper ayarlama metotları parametre kümesini daraltmaktan daha çok konfigürasyon çalıştırmanın hızlandırılmasına odaklanarak zayıf ilerleme gösteren metotları hızlı bir şekilde elimine etmek prensibine dayanmaktadırlar. Bu metotlar adaptif hesaplama, ümit verici parametre kümelerine daha fazla kaynak ayırma gibi yaklaşımları kullanmaktadırlar. Kullanılan kaynaklar öznitelik sayısı, eğitim veriseti hacmi gibi farklı formlarda ortaya çıkabilmektedir. Bayesçi optimizasyonu adaptif kaynak ayırma ile buluşturan bazı metotlar bulunduğu gibi hiperkomite optimizasyon metodu da Rassal arama metodunu adaptif kaynak atamayla geliştirmeyi hedeflemektedir. Bayesçi optimizasyon da hedef fonksiyon tahmininin oldukça maliyetli olmasından dolayı buna bir çare olarak çok değişkenli (Multi-Fidelity) optimizasyon metotları önerilmiştir [Li ve Li, 2024]. Çok değişkenli optimizasyon metotları arasında Ardışık Yarılama (Successive Halving, SH) [Jamieson ve Talwalkar, 2016], Hiperkomite (HyperBand) ve Bayesçi Optimizasyon Hiperkomite (Bayesian Optimization HyperBand, BOHB) [Falkner ve ark., 2018] gösterilebilir. Hiperkomite optimizasyon problemleri

genel olarak kara kutu (Blackbox) ve çok değişkenli (Multi-Fidelity) olarak ikiye ayrılabilir. Izgara arama, Rassal arama, Bayesçi optimizasyon, Simülasyonlu kaynaştırma, Genetik algoritmalar karakutu problemlerinde kullanılırken, modern öğrenme eğrileri, komite temelli, ardışık yarılama, hiperkomiteli Bayesçi optimizasyon ise çok değişkenli hiperparametre optimizasyon yöntemleridir. Ardışık yarılama en umut verici metotlara bütçeden en fazla pay vermeyi amaçlar. Ardışık yarılama tüm mümkün parametre konfigürasyonlarının erken sonlandırılabileceğini varsayar ve bütçenin belli aşamalarında mevcut konfigürasyonun en kötü yarısını eler ve bu şekilde tek bir küme kalıncaya kadar devam eder ve en son kalan kümeyi bütçenin sonuna kadar çalıştırır. Ardışık yarılamada başlangıçta seçilecek küme sayısı ve her aşamada ne kadarının elimine edileceği bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Hiperkomite buna bir çözüm olarak sunulmaktadır. Hiperkomite, Ardışık Yarılama metodunu farklı bütçelerle sıklıkla uygulayarak en iyi konfigürasyonu bulmayı amaçlar. Ardışık yarılamanın temsili bir gösterimi Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Ardışık yarılama metodu her adımda model sayısını başarı metriğine bağlı olarak belli bir oranda azaltır ve bütçeden ayrılan payı belli bir oranda arttırır.

Hiper optimizasyon günümüzde paralel çalışmayı çok büyük oranda kullanan yeni bir model olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle de Rassal ve Izgara aramanın paralel hale getirilebilmesi çok basit bir konu olduğu için araştırmacılar bu metotların paralelleştirilmesini geliştirmeye çalışmaktadırlar. Bu bağlamda asenkron erken sonlandırma yaklaşımları olumlu sonuçlar verebilmektedir. Ardışık yarılama ilk başta bütün konfigürasyonlara aynı benzer bütçeler ayırarak başlar. Bütün performanslar değerlendirilir ve en üstteki konfigürasyonları bir sonraki basamağa gönderir ve bir önceki adımdaki bütçeyi belli bir oranda (2 katı vb.) arttırır. Ardışık arama, performans ve zaman açısından Rassal aramayı geride bırakabilir. Asenkron Ardışık arama (Asynchronous Succesive Halving Algorithm, ASHA), senkron ardışık aramanın zayıf taraflarını alttan yukarıya doğru büyüterek ve konfigürasyonları mümkün oldukları zamanda bir üst seviyeye yükselterek çözmeye çalışır. Bunları yaparken de geniş bir set olmadan başlar ve aramayı mümkün olduğunca daraltmayı amaçlar. ASHA algoritmasında her çalışan en alt basamakta yeni bir

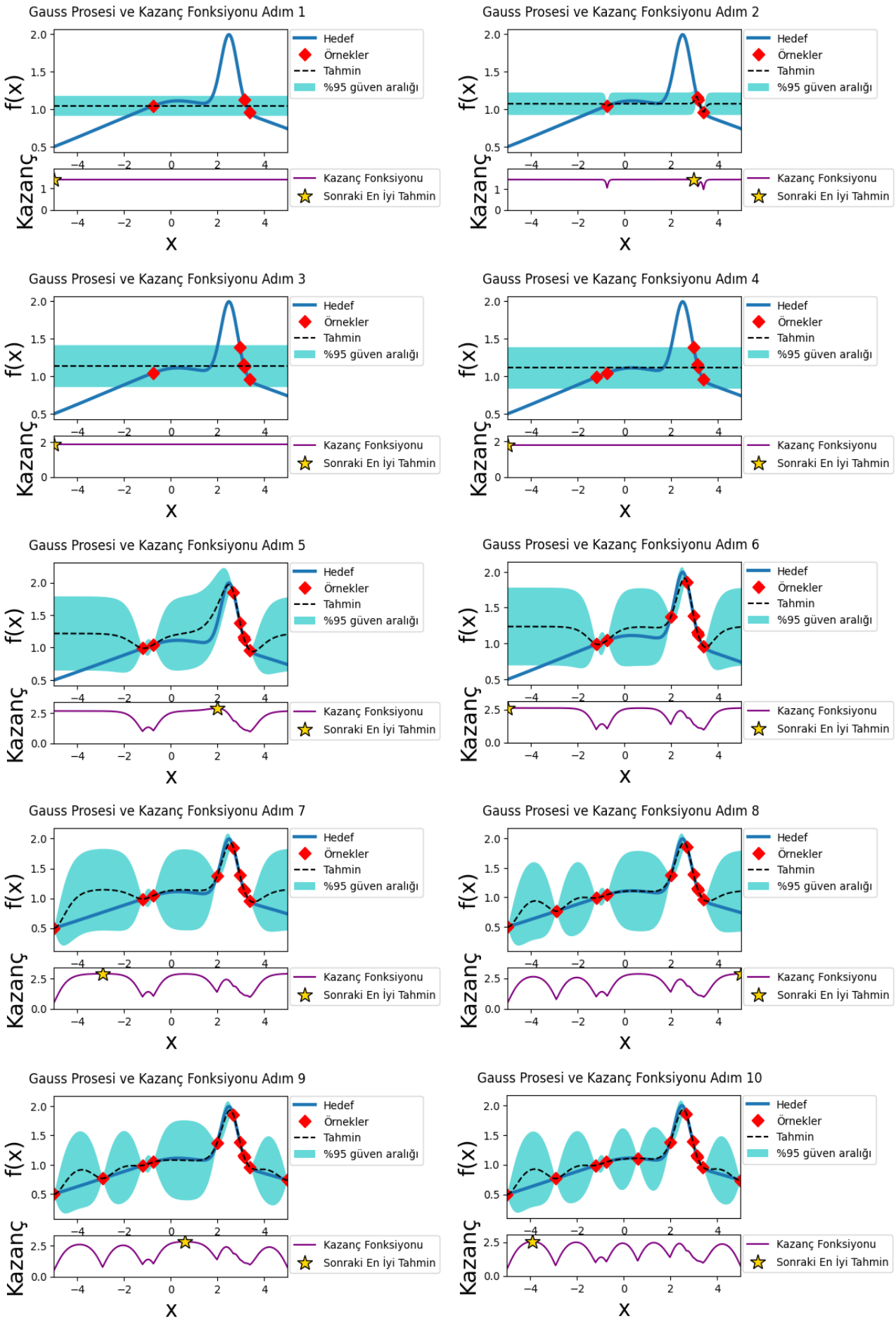
konfigürasyon ekler ve işi bitince yeni bir iş talep eder. Bu esnada yukarıdan aşağıya doğru basamaklara bakılır ve belirli basamaklarda bir üst basamağa eklenebilecek bir konfigürasyonun olup olmadığı kontrol edilir. Eğer yoksa çalışan en alt basamağa yeni bir konfigürasyon ekleyip basamağı genişletir; öyle ki daha fazla konfigürasyon üst basamağa terfi ettirilebilsin [Bischl ve ark., 2023]. ASHA'da denemeler herhangi bir zamanda bir sonraki basamağa ilerleyebilir. Bunun için denemelerin ilerlemesi ve adım tamamlamanın birbirinden ayrıştırılmış olması gerekir. SHA ve ASHA'daki önemli bir varsayım, bir deneme kısa bir süre içinde başarılı oluyorsa daha uzun sürelerde de başarılı olacağı düşüncesidir. Ancak bunu geçersiz kılabilecek bir örnek olarak öğrenme oranındaki ayarlama verilebilir. Genel bir kaide olarak büyük öğrenme oranları küçüklere nazaran daha kısa sürede daha yüksek başarı oranlarına ulaşabilmektedirler. Bu durum küçük öğrenme oranları ile yapılan kalibrasyon denemelerinin hatalı bir şekilde sonlandırılmasına neden olabilmektedir.

Karakutu optimizasyon problemlerinde sıklıkla başvurulan yöntemlerden birisi de Bayesçi yaklaşımlardır ve SMBO (Sequential Model Based Optimization) ile formüle edilir. Bayesçi optimizasyon (BO), optimize edilecek parametre kümesi içinden seçilen bir kısmını çalıştırdıktan sonra elde edilen sonuçları bir sonraki adımdaki denemeleri geliştirmek için kullanır. BO'da hedef fonksiyon bilinmez olduğundan yüksek seviye bir karakutu optimizasyon metodudur. BO'nun iki temel içeriği vekil fonksiyon ve kazanç fonksiyonudur. Vekil fonksiyon genellikle bir Gauss fonksiyondur. BO bilinmeyen hedef fonksiyona bir ön tahmin (prior) ataması yapar ve denemeler sonrası elde edilen sonuçlara bakarak bu ön tahmini güncelleyerek hedef fonksiyonun son tahmin (posterior) dağılımlarını elde etmeye çalışır. Son tahmin dağılımları ile deneme sayısını azaltacak bir kazanç fonksiyonu oluşturulmaya çalışılır. Gauss vekil fonksiyonlarının bazı avantajları olduğu gibi yüksek boyutlu verilerle kullanıldığında ölçeklenebilirlik sorunları bulunmaktadır. Rassal ormanlar ve son yıllarda derin yapay sinir ağları bu soruna bir çözüm olarak önerilmektedir. BO genel olarak basit, gürültüsüz veri, hiper dörtgen gibi bazı varsayımlara dayandığı için zayıf yönleri bulunmaktadır ve daha gelişmiş türleri önerilmektedir. Bunların yanısıra BO paralelleştirmeye uygun değildir. BO kimya, robotik, derin öğrenme, bilgisayarla görme, parçacık fiziği, takviyeli öğrenme ve ilaç geliştirme gibi konularda oldukça yaygın uygulama alanları bulabilmiştir. Şekil 3'te bir fonksiyonun BO ile elde edilme aşamaları gösterilmektedir. BOHB ise Hiperkomite ve BO metotlarının iyi taraflarını birleştiren bir algoritmadır. BO algoritması sürekli değerli fonksiyonlar için kullanılabilmektedir ancak kategorik değerli hiper parametre optimizasyon problemleri için uygun değildir [Garrido-Merchán ve Hernández-Lobato, 2020]. Ağaç yapılı Parzen tahmincileri kategorik değerli hiper parametre problemleri için bir çözüm olarak düşünülebilir. Örnek olarak bir yapay sinir ağındaki gizli katman sayısı ve her katmandaki nöron sayısı bir ağaç yapısı oluşturmaktadır. Çünkü herhangi bir katmanın nöron sayısından bahsedebilmek için öncelikle o katmanın var olması

gereklidir. Parzen tahmincileri değişkenler arasındaki ilişkilerden yeterince yararlanamazlar [Watanabe ve Hutter, 2022].

PBT (Population-Based Training) [Jaderberg ve ark., 2017] optimizasyon işlemini verisetindeki belli örnekler için belli bir zaman aralıklarında çalıştırır ve her zaman aralığından sonra performansları karşılaştırır. İyi performanslı metotların ağırlıklarını ve ayarlarını düşük performanslı çalışmalara aktarır. Böylece onların da çalışma performanslarının iyi olmalarını sağlamaya çalışır ve en kötü performansların da sonlandırılmasını emreder. PBT algoritmasının arkasındaki mantık basit gözükmesine rağmen sıfırdan bunu inşa edebilmek oldukça güçtür. Zira algoritmayı ilerletebilmek ve geliştirmek için oldukça komplike matematiksel optimizasyon işlemlerine ihtiyaç bulunmaktadır. Kötü parametrelerle başlayan işler PBT tarafından parametre mutasyonu denen bir yöntemle optimize edilir. Hiper parametre mutasyonu PBT zamanlayıcısı tarafından yönetilir ve her t zaman aralığı sonrası hiper parametre değerleri mutasyona uğratılarak istenen başarı metriğinin daha da geliştirilmesi sağlanır. PBT bir keşfet (explore) ve kullan (Exploit) metodolojisini temel alır ve önce bir arama uzayı keşfeder, bu uzaydaki iyi parametreleri bulur, onları başka yerlerde kullanarak değerlendirir ve kötü çalışmaları günceller. Hiper parametre optimizasyon algoritmalarının arama algoritması ve planlama algoritması olmak üzere 2 temel içeriği bulunmaktadır. Arama algoritması örnek olarak Rassal arama hiper parametre kümesinin nasıl oluşturulacağı ve optimize edileceği ile ilgilenirken, planlama algoritması ise parametre uzayındaki çalıştırmaların nasıl optimize edilebileceği ile ilgilenir. Örnek olarak kötü performanslı çalışmaların erken durdurulması verilebilir.

Hiperkomite, senkron SHA'nın başlangıç performansı zayıflığını azaltmaya çalışır. Hiperkomite algoritması, SHA üzerinde değişik yarılama oranlarıyla dolaşır ve erken durdurmayı daha fazla kaynak ayırarak başlangıç performansına bakmadan dengelemeye çalışır. Asenkron Hiperkomite, Hiperkomiteye benzerdir ve o da ASHA üzerinde dolaşarak erken durdurmayı dengelemeye çalışır. PBT arama ve planlayıcının işlerini birleştirdiği için hibrit bir metot olarak kabul edilebilir. PBT, Genetik algoritmayla benzerlik gösteren bir algoritmadır. Her bir çalışana bir iş ayrılmıştır ve düşük performanslı konfigürasyonlar yüksek performanslı konfigürasyonlarla değiştirilir (exploitation) ve rastgele olarak seçilir (exploration). HPO'da objektif fonksiyon belirsiz olduğu için bir karakutu optimize işlemi gereklidir. BO'da vekil hedef fonksiyonu modellerken yakalama fonksiyonu yeni örnekler ve yeni hiper parametreleri tespit ve bulma için kullanılır. GPBT (Generalized Population Based Training) [Bai ve Cheng, 2024], PBT'nin yüksek performanslı çalışanlara olan tarafgirliğinden dolayı oluşan eksikliğini gidermek amacıyla önerilmiş bir metottur. Çiftli öğrenme (Pairwise Learning) performans farklılıklarını tespit için çiftli bir strateji kullanan bir öğrenme metodudur. PL, zayıf performanslı çalışanlara rehberlik sağlar. GPBT, PL ile birlikte kullanılınca PBT'ye oranla hesaplama, adaptasyon ve maliyet açısından özellikle takviyeli öğrenmede daha olumlu sonuçlar üretebilmektedir.



Şekil 3. Bilinmeyen bir fonksiyonun Bayes optimizasyon yaklaşımıyla adım adım tahmin edilmesi

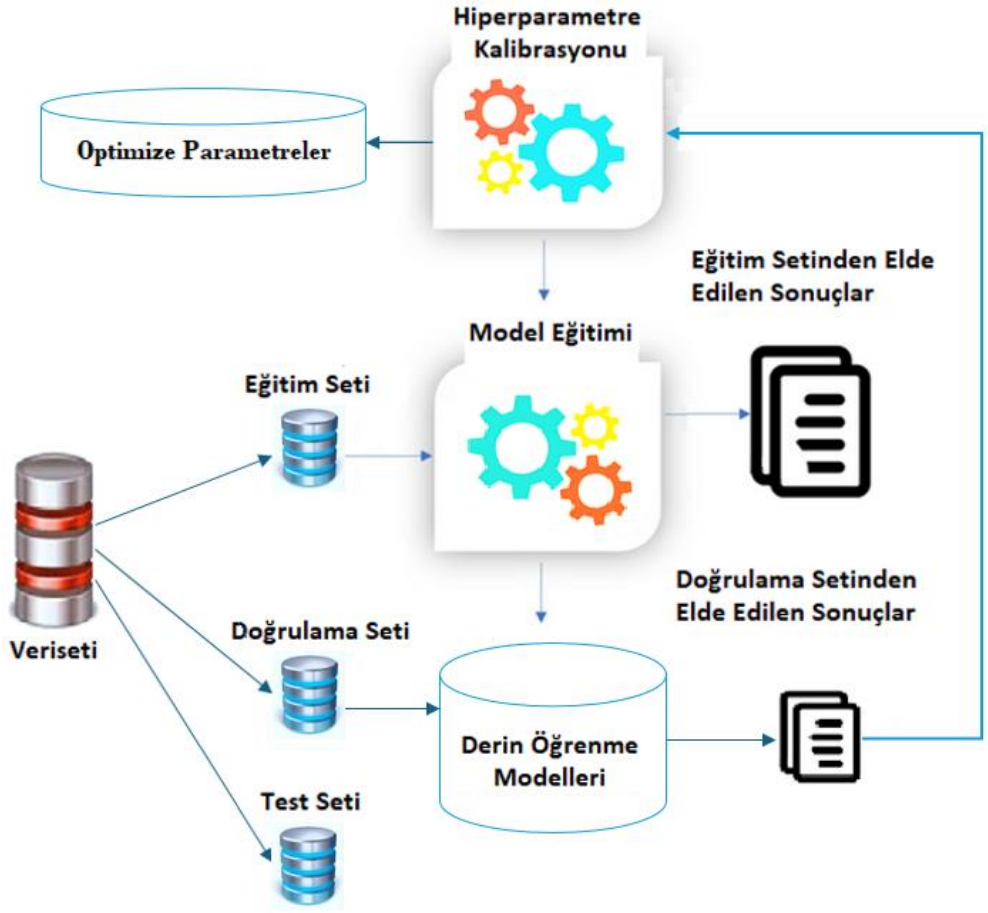
3. Konvolusyonal Sinir Ağları, Çevrimli Sinir Ağları ve Derin Sinir Ağları

Bu bölümde uygulanacak olan derin öğrenme metotlarından bahsedilecektir. Hiper parametre optimizasyonu herhangi bir makine öğrenmesine uygulanabilir. Bunlar arasında karar ağaçları, rassal ormanlar, SVM ve bütün yapay sinir ağları sayılabilir. Konvolusyonal Yapay Sinir Ağları [LeCun ve ark., 1995] günümüzde en yaygın kullanılan yapay zekâ metotlarındandır. KYSA'lar resim görüntüleri için geliştirilmiş olmalarına rağmen konvolüsyon işleminin 1-Boyutlu, 2-Boyutlu veya 3-Boyutlu uygulanabilir olması sayesinde günümüzde zamansal veriler hatta video verileri üzerinde de kullanılmaktadır. Derin öğrenme çalışmaları her ne kadar RBM'lerle [Hinton ve Salakhutdinov, 2006] başlamış ise de günümüzde KYSA'lar RBM'leri tahtından indirmiş ve alanı domine eder hale gelmiştir. Standart yapay sinir ağlarının aksine KYSA'larda giriş verisi konvolusyonal katmanların tamamına bağlantı vermez ve belli noktalara odaklanmaya çalışırlar. KYSA'ların ölçekleme ve ötelemeye karşı dirençli oldukları söylenmesine karşın döndürmeye karşı dirençli değillerdir ve bunun için veri çoğaltma ile döndürülmüş verilerle de eğitilerek direnç kazanmaları sağlanabilir. KYSA'larda konvolusyonal katmanlar esasen bir özellik çıkarma işlemi olarak düşünülebilir ve bu işlem bir veya birden fazla tam bağlantılı yapay sinir ağı ile devam eder ve bir softmax sınıflandırıcı ile sonlandırılır. Aydın [Aydın ve ark., 2022] duygu tanımada konvolusyonal sinir ağlarını uygulamışlardır.

LSTM [Hochreiter ve Schmidhuber, 1996] zaman serisi veriler için geliştirilmiş bir yapay sinir ağı modelidir ve hafızalı bir çevrimsel model olarak ele alınabilir. LSTM'ler patlayan ve yok olan gradyantlara iyi bir çözüm olarak önerilmişlerdir. GRU [Cho ve ark., 2014], LSTM'nin biraz daha basitleştirilmiş halidir ve genel olarak performans açısından yakın hatta bazen daha iyi sonuçlar üretebilmektedir. Genel olarak bir LSTM modelinin yapısı hafıza, giriş kapısı, çıkış kapısı ve unut kapısından oluşur. Bu kapıların her biri ayrı birer yapay sinir ağından oluşmaktadır. LSTM modeller çift yönlü olarak da tasarlanabilmektedirler. LSTM modeller dikkat mekanizması (attention), dönüştürücü (transformer) ve son olarak da xLSTM [Beck ve ark., 2024] ile daha da geliştirilmişlerdir. Donuk [Donuk ve Hanbay, 2022] RAVDESS ve TESS verisetleri üzerinde LSTM tabanlı modelleri deneyerek %88,92 başarı oranlarına ulaşmışlardır.

Derin Yapay Sinir ağları standart tek katmanlı yapay sinir ağlarında birden fazla katman kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır. Birden fazla katmanlarda patlayan ve yok olan gradyantlar sorunu oldukça uzun bir süre araştırmacıları meşgul eden bir problem olarak varlığı sürdürmüş ve sonraları RELU aktivasyon fonksiyonları ve LSTM gibi modellerle üstesinden gelinmiştir. Çok katmanlı sistemler her ne kadar genel olarak performans ve başarı oranlarına olumlu etkide bulunuyor olsa bile bunu her zaman garanti etmediklerini akılda tutmak gereklidir. Daha dar ve daha yüzeysel ağlar bazen geniş ve derin ağlardan daha yüksek performans sergileyebilmektedirler.

Bu çalışmada el ile kendi modelimizi oluşturmak yerine KerasTuner hiper parametre optimizasyon kütüphanesi ile kalibre edilmiş bir model oluşturacağız. KerasTuner genel amaçlı bir model oluşturma kütüphanesidir. KerasTuner ile model geliştirmeden önce basit bir başlangıç modelini taban model olarak seçerek daha sonra geliştireceğimiz modellerle kıyaslayacağız. KerasTuner ayrıca filtre sayısı, adım sayısı, havuzlama sayısı gibi parametrelerin de optimize edilmesine imkân tanımaktadır. Hiper kalibrasyon kütüphaneleriyle model arama ve optimize etme Şekil 4'te tasvir edilmektedir.



Şekil 4. Hiper optimizasyon işleminin genel görünüşü

4. Veriseti ve Özellik Çıkarma

Çalışmamızda konuşma ses duygu tanıma örneklerinden oluşan 2020 yılında hazırlanan çok yeni bir veriseti olan NEMO veriseti [Christop, 2024] kullanılmıştır. NEMO veriseti yapay bir veri setidir ve 5 erkek 4 kadın olmak üzere 9 farklı konuşmacıdan elde edilen 6 kategorik duygu sınıfından (şaşkınlık, öfke, üzüntü, korku, mutluluk, nötr) oluşmaktadır. Verisetinde günlük konuşmalarda sık kullanılan 90 cümle bulunmaktadır ve her cümle Lehçe dilinde az rastlanan bir heceyi içermektedir. Bu şekilde verisetinin mümkün olduğunca dilbilimsel olarak yeterli zenginlik seviyesinde olması

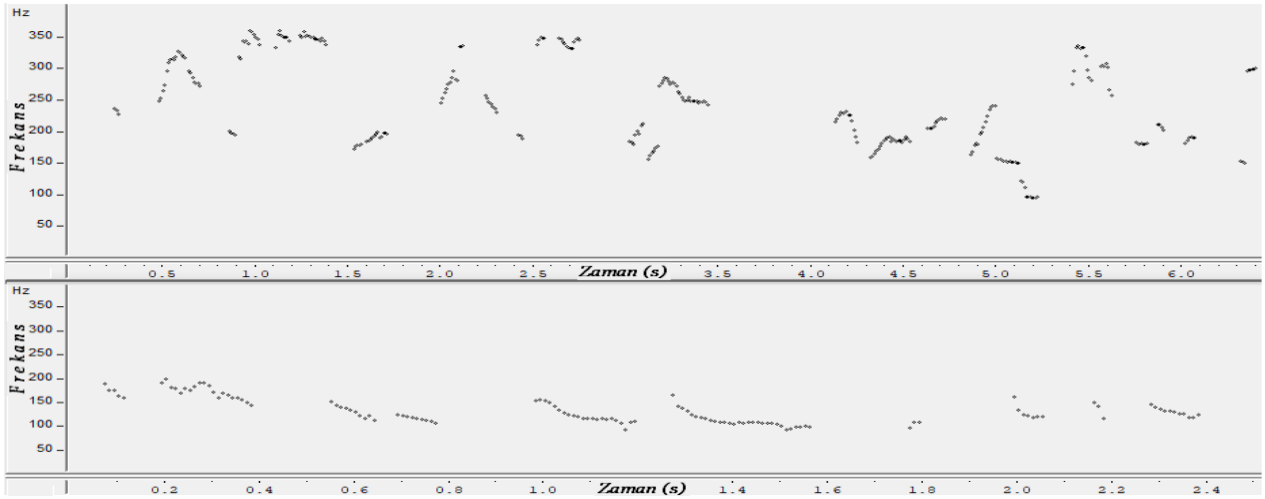
amaçlanmıştır. Veriseti konuşmacı kimliği, yaşı ve cinsiyeti bilgilerini de sağlamaktadır. Duygu sınıflarında 749 mutlu, 749 kızgın, 769 üzgün, 736 korku, 669 sürpriz ve 809 nötr olmak üzere toplam 4481 konuşma ses örneği bulunmaktadır. NEMO veriseti, maksimum uzunluk 5,66 saniye, minimum uzunluk 0,87 saniye, ortalama uzunluk 2,47 saniye, standart sapma 0,65 saniye olan toplam 3,07 saatlik, Lehçe dilinde, 24 kHz örnekleme frekanslı, tek kanallı duygusal konuşma ses örnekleri içerir. Verisetinden özellik çıkarımında ses örnekleri 31,25 milisaniyelik parçalara ayrılarak ve %75 örtüşen adımlarla ilerletilerek işlenmektedir. Her parça için temel frekans ile beraber 13 MFCC katsayısı hesaplanmakta ve bütün parçalara ait maksimum, minimum, standart sapma, aralık, ortalama, maksimum noktası, minimum noktası, 1. ve 2. Doğrusal regresyon katsayıları, doğrusal regresyon aritmetik ve kuadratik hatalar, diklik, yatıklık, 1., 2., ve 3. Çeyrekler arası aralıklar, 90 ve 98'lik yüzdelikler, varyans olmak üzere toplam olarak 22 istatistiksel fonksiyon hesaplanmaktadır. Birinci derece delta parametreleriyle beraber toplam öznitelik sayısı 704'e ulaşmaktadır. NEMO veriseti çok yeni bir veriseti olduğu için üzerinde henüz çalışma yapılmamış farklı dilde bir verisetidir. Bunun yanısıra diğer verisetleriyle kıyaslandığında sınıflar arasında dengeli bir dağılıma sahip olması, örnek sayısı açısından orta ölçekte bir veriseti olması diğer avantajlarıdır. Tablo 1'de NEMO veriseti diğer yaygın kullanılan verisetleriyle değişik yönlerden kızgın, mutlu, üzgün, nötr örnek sayısına göre kıyaslanmaktadır. Tablo 1'den görüleceği gibi IEMOCAP ve MELD [Poria ve ark., 2018] verisetlerinde duygu sınıflarının dağılımlarındaki eşitsizlik oldukça belirgindir. EmoDB [Burkhardt ve ark., 2005] ve EmoSTAR [Parlak ve ark., 2014] verisetlerinde de duygu sınıfları arasında dengesiz bir dağılım mevcuttur ve aynı zamanda bu verisetleri küçük hacimlidirler. TESS veriseti dengeli bir dağılıma sahip olmasına rağmen küçük ölçeklidir ve sadece 2 kadın konuşmacıdan oluşmaktadır. SAVEE [Haq ve Jackson, 2010] veriseti duygu sınıfları arasında nötr hariç eşit bir dağılıma sahip olmasına rağmen hem küçük ölçekli hem de konuşmacı sayısı açısından yeterli değildir ve sadece erkek konuşmacılardan oluşmaktadır. Bu verisetleri arasında NEMO dengeli sınıf dağılımı, orta ölçekli hacmi, nispeten yeterli konuşmacı sayısı ve kadın-erkek konuşmacı dengesi bakımından diğerlerinden üstün yönlere sahiptir.

Tablo 1. NEMO verisetinin sık kullanılan diğer verisetleriyle kızgın, mutlu, nört ve üzgün örnek sayıları için karşılaştırılması

	EmoDB	**EmoSTAR**	**TESS**	**SAVEE**	**MELD**	**IEMOCAP**	**NEMO**
Toplam Örnek Sayısı	339	393	1600	300	11353	4490	**3076**
Uzunluk (saat)	0,26	0,70	0,92	0,32	10,20	5,60	**2,10**
Konuşmacı Sayısı	10 5 Erkek 5 Kadın	106 61 Erkek 45 Kadın	2 0 Erkek 2 Kadın	4 4 Erkek 0 Kadın	407 - -	10 5 Erkek 5 Kadın	**9** **5 Erkek** **4 Kadın**
Kızgın Örnek Sayısı	127	103	400	60	1607	1103	**749**
Üzgün Örnek Sayısı	62	82	400	60	1002	1084	**749**
Mutlu Örnek Sayısı	71	82	400	60	2308	595	**769**
Nötr Örnek Sayısı	79	126	400	120	6436	1708	**809**

Konuşma ses verilerinde yaygın olarak kullanılan öznitelikler Mel filtreleri, MFCC ve Gammatone filtreleri sayılabilir. Mel filtreleri konuşma sinyalinin frekans spektrumunu belli adet (genelde 40) aralıklara bölerek insan kulağındaki modellemeyi taklit etmeye çalışır. Bu aralıklar insan işitme sisteminin yapısı ile uyumlu olarak belli bir frekansa kadar doğrusal aralıklı (1000 Hz veya 1200 Hz), daha ötesinde ise logaritmik olarak artan aralıklıdır. Konuşma ses tanıma uygulamalarında genellikle 16000 Hz örnekleme frekans kullanılır. Daha yüksek örnekleme frekansları ses kalitesini artırsa da konuşma tanıma performansı üstünde etkili değildir ve hesaplama ve hafıza maliyetini büyük oranda arttırdığı için tercih edilmez. Kaynak darlığı olan alanlarda ise bu aralık daraltılarak 4000 Hertz'e kadar düşürülebilir. Televizyon veya bilhassa telefonlarda ise spektrumun başlangıç bölgesi de 300 Hz veya 400 Hz'e kadar bir bant silen (bandstop) filtre ile silinebilir. Zira bu frekans bölgelerinin silinmesi konuşmanın anlaşılabilirliğini pek etkilemez ve bant genişliğinin daha verimli olarak kullanılabilmesine olanak sağlar. MFCC, Mel filtrelerinden Doğrusal Kosinüs Dönüşümü (Discrete Cosine Transform) [Ahmed ve ark., 1974] ile elde edilir ve elde edilen katsayılardan 13 adedini kullanır. MFCC, Mel filtrelerine PCA uygulama gibi de düşünülebilir ve esasen bir özellik dönüştürme ve indirgeme metodudur ve jpg (Joint Photographic Experts Group) resim formatında çok başarılı bir şekilde uygulama alanı bulmuştur. Konuşma duygu tanımada kullanılan öznitelikler, önişleme ve sınıflandırıcılar Özseven [Özseven, 2019] ve Çolakoğlu [Çolakoğlu ve ark., 2021] tarafından ayrıntılı incelenmiştir.

Konuşma sesinden duygu tanıma uygulamalarında özellik çıkartma işlemi genellikle konuşma tanıma uygulamalarındaki özellik çıkarma işleminden biraz daha farklı uygulanır. Zira duygu tespitinde özelliklerin zaman içinde değişimleri de büyük önem taşımaktadır. Kızgın tonda söylenen bir cümleyle nötr tonda söylenen bir cümle arasında özelliklerin zamansal değişimi oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Konuşma tanıma uygulamalarında temel frekans olarak da adlandırılan f_0, konuşma tanıma açısından bir önemi olmadığından kullanılmazken, konuşma duygu tanımada oldukça önemli bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Temel frekansın zaman içindeki değişimi bazı duygu sınıflarında oldukça belirgin ayırt edici bir niteliktir. Şekil 4'te kızgın ve nötr duygulu bir cümlenin temel frekans grafikleri ile buna bir örnek verilmektedir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi kızgın cümledeki temel frekans çizgileri ile nötr cümledeki temel frekans çizgileri arasında büyük fark bulunmaktadır. Kızgın cümlede çok büyük dalgalanmalar meydana gelmesine karşın nötr cümlede temel frekans sabit yatay bir çizgi izlemektedir. Bu nedenle konuşma ses verilerinden özellik çıkarma işlemlerinde MFCC ve Mel filtreleri ses özelliklerinin istatistiksel fonksiyonları (ortalama, maksimum, minimum, standart sapma, varyans, yüzdelikler, çeyreklikler vb.) tercih edilmektedir. Bunun yanında doğrudan MFCC ve Mel filtrelerini veya Mel filtrelerinin spektrogramlarını kullanan çalışmalarda vardır. Duygu tanımada da delta katsayıları 1. derece veya 2. derece olarak kullanılabilmektedir [Dala, 2023; Dikbıyık ve ark., 2022].



Şekil 5. Kızgın bir konuşma ses sinyalinin (üstte) temel frekans (f_0) çizgisi ile nötr bir konuşma ses sinyalinin temel frekans çizgisinin (altta) karşılaştırılması.

5. Sınıflandırma

Bu bölüm mevcut modelleri doğrudan kullanmak yerine hiper parametre optimizasyon kütüphanelerinden KerasTuner ile model geliştirmeye ayrılmıştır. Öncelikle bir taban model olarak basit bir konvolusyonal model seçilmiş ve hiper parametre optimizasyonunun katkısını göstermek için üzerinde herhangi bir iyileştirme çalışması yapılmamıştır. Taban modelin sonuçları KerasTuner sonuçları ile karşılaştırılacaktır. KerasTuner Rassal, Bayesçi ve Hiperkomite arama metotlarını kullanıma sunmuştur. Çalışmamızda bu optimizasyon metotları, KYSA, LSTM ve DNN yapay sinir ağları ile denenecek ve sonuçlar taban metotla karşılaştırmalı olarak verilecektir. Sınıflandırma çalışmalarında verisetleri genellikle %70 eğitim ve %30 test seti olarak ikiye ayrılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar bu tür ayırmanın konuşma duygu tanıma uygulamalarında konuşmacı bağımlı özelliklerden dolayı aşırı öğrenmeye neden olduğunu göstermektedir. Bu nedenle araştırmacılar verisetlerini konuşmacı bağımsız eğitim ve test yapılabilecek şekilde düzenlemeye başlamışlardır. Bir Konuşmacıyı Dışarıda Bırak (Leave One Speaker Out, LOSO) olarak adlandırılan bu metotta eğitim seti ile test setindeki konuşmacıların farklı olması amaçlanmaktadır. LOSO yönteminde, eğitim verisetindeki konuşmacıların hiçbiri test verisetinde bulunmamaktadır. Bu çalışmada da NEMO veriseti LOSO yöntemiyle eğitim ve test setlerine ayrılmıştır. Eğitim setinde 2357 örnek, test setinde 719 örnek bulunmaktadır. Ses örneklerinin dağılımı Tablo 2'de gösterildiği gibi oldukça dengelidir ve herhangi bir duygu sınıfına eğilim göstermemektedir. Ayrıca az sınıflı olması ve küçük bir veriseti olmaması çapraz-geçerleme (cross-validation) uygulama ihtiyacını bertaraf etmektedir. Deneyler KerasTuner 2.10.0 ile Colab V100 GPU'larından yararlanılarak Python 3.9.13 ile, özellik çıkarma işlemi ise MATLAB 2019a ve Auditory Toolbox [Slaney, 1998] kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan NEMO verisetinde eğitim ve test setlerindeki duygu örneklerinin dağılımı

	Kızgın	Üzgün	Nötr	Mutlu	Toplam
Eğitim Seti	569	569	630	589	2357
Test Seti	180	180	179	180	719
Toplam	749	749	809	769	3076

Eğitim aşamasında Rassal, Bayesçi ve Hiperkomite arama yöntemleri her denemede 50 çevrim olmak üzere 20 deneme yapılmıştır. Öğrenme oranı 0,001 ile başlayıp her 20 çevrimlik düzlükte %90 azaltılmıştır. Optimizasyon metodu olarak Adam [Kingma ve Ba, 2017] optimizasyon metodu kullanılmıştır. KYSA deneylerinde katman sayısı ve filtre sayısı, DNN ve LSTM modellerde katman sayısı ve nöron sayısı hiper parametre olarak kullanılmıştır. Katman sayısı 5'e kadar, DNN nöron sayısı 256-1024 aralığında 256 artışlı, LSTM nöron sayısı 32-128 aralığında 32 artışlı, KYSA filtre sayısı 32-128 aralığında 32 artışlı, öğrenme katsayısı 0.001 ve 0.0001 olarak aranmıştır. Genel olarak Hiperkomite aramasının diğerlerine göre daha fazla zaman gerektirdiği söylenebilir. Test aşamasında en iyi 5 hiper parametreli model 100 çevrim çalıştırılmış ve en iyi modeller seçilmiş ve başarı oranları Tablo 3'te sunulmuştur. Sonuçlardan görülebileceği gibi hiper parametre arama metotlarının hepsi taban modele göre çok büyük ilerlemeler kaydetmektedirler. Bu çalışmada Bayesçi arama LSTM modellerle en yüksek başarı oranına ulaşmıştır. Metotlar arasında KYSA modeli için Colab ortamındaki toplam tamamlanma süresi ve bellek tüketimi açısından yapılan bir karşılaştırma Tablo 4'te sunulmaktadır. Tablo 4'ten görüleceği gibi Hiperkomite metodu her yönden en pahalı metottur ve özellikle bellek tüketimi açısından çok büyük dezavantaja sahiptir. Bayesçi arama ve Rassal arama neredeyse başa baş bir performans sergilemektedirler. Rassal arama oldukça basit ve kolay uygulanabilen bir metot olmasına rağmen hem hız ve bellek tüketimi hem de başarı oranları açısından Bayesçi metotla çok sıkı bir şekilde rekabet edebilmektedir.

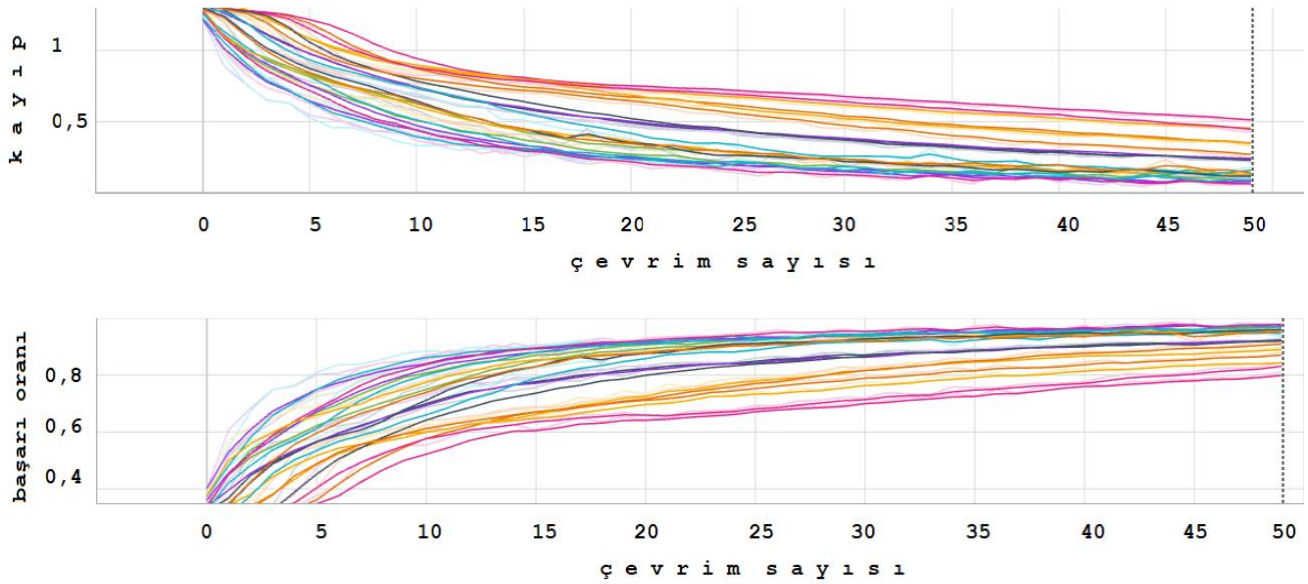
Tablo 3. KYSA, LSTM ve DNN modellerin farklı hiper parametre arama metotlarına göre başarı oranları

	Taban Model	Rassal Arama	Bayesçi Arama	Hiperkomite Arama
KYSA	38,80	56,05	57,30	53,82
LSTM	42,83	63,28	**64,53**	63,56
DNN	37,55	61,89	61,47	61,89

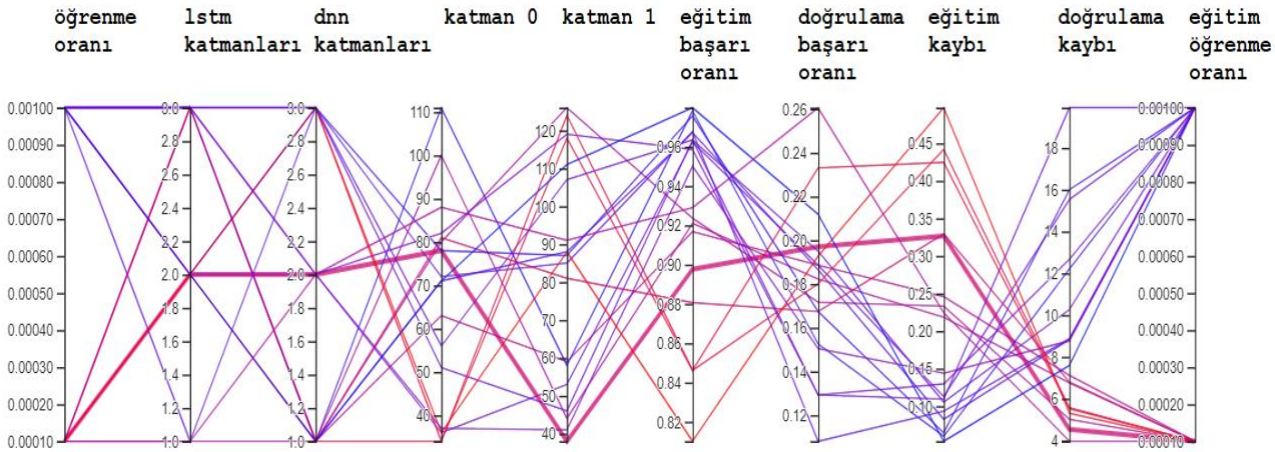
Tablo 4. KYSA modeli için farklı hiper parametre arama metotlarının Colab ortamındaki toplam tamamlanma süresi, bellek ve disk kullanımları

	Rassal Arama	Bayesçi Arama	Hiperkomite Arama
Süre (Dakika)	**32**	**32**	54
Sistem RAM (GB)	6,5	**6,3**	20,8
GPU RAM (GB)	4,3	4,3	16,8
Disk (GB)	**2,0**	2,3	9,8

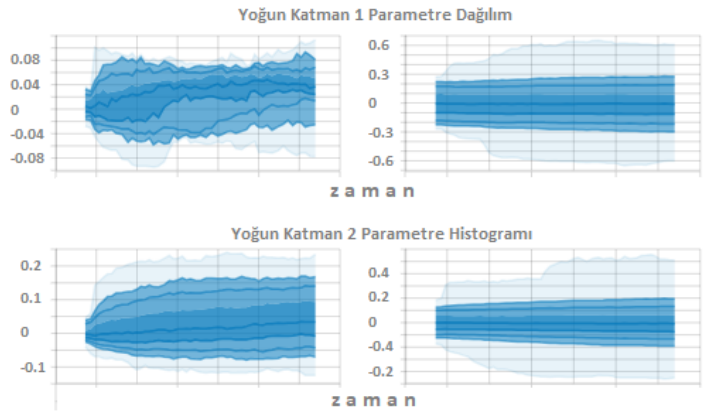
Bu çalışmadaki deneylerde Colab ve KerasTuner'den yararlanılmıştır. KerasTuner, Tensorboard ile hiper parametre aramalarının grafiksel olarak gösterimini de sağlamakta ve model geliştirme aşamalarında parametrelerdeki değişimleri daha yakından takip edebilmenizi sağlamaktadır. Şekil 6'da Bayesçi aramada Tensorboard ile her denemede elde edilen kayıp ve başarı oranları resmedilmektedir. Şekil 7 Bayesçi aramada hiper parametre optimizasyon aşamalarında katmanların ve performans metriklerinin aldıkları değerleri göstermektedir. Şekil 8 yoğun katman parametrelerinin zamana bağlı gelişimlerini, Şekil 9 ise Bayesçi aramada yoğun katman parametrelerinin belli bir denemede çevrimlere göre aldıkları değerlerin değişimlerini ve histogramlarını gözlemlemektedir. Arama sırasında toplam deneme sayısı 20, her denemede 50 çevrim olacak şekilde başlangıç parametreleri seçilmiştir.



Şekil 6. Bayesçi aramada çevrim sayısına göre denemelerdeki kayıp (üstte) ve başarı oranları (altta). Her deneme 50 çevrim olmak üzere toplam 20 deneme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. Bayesçi aramada hiper parametre optimizasyonu aşamalarında katmanların ve başarım metriklerinin aldıkları değerler



Şekil 8. Bayesçi aramada yoğun katman parametrelerinin aldıkları değerlerin zamana göre değişimleri

Şekil 9. Bayesçi aramada yoğun katmanların parametrelerinin belli denemelerde aldıkları değerlerin çevrim sayısına göre değişimleri

6. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada KerasTuner ile hiper parametre optimizasyon metotlarından Rassal Arama, Bayesçi Arama ve Hiperkomite Arama incelenmiş olup yeni bir veriseti olan NEMO konuşma duygu veriseti üzerinde KYSA, LSTM ve DNN modelleri ile deneyler yapılmıştır. Deneyler literatürde sık kullanılan kızgın, üzgün, nötr ve mutlu sınıfları üzerinde gerçekleştirilmiştir. NEMO veriseti çok yeni bir veriseti olması, orta büyüklükte örnek sayısına sahip olması, üzerinde henüz derin öğrenme ile çalışılmamış olması, duygu sınıflarının örnek sayıları ve konuşmacı cinsiyet sayısı açısından dengeli bir yapıda olması, nispeten yeterli konuşmacı sayısı açısından tercih edilmiştir. Çapraz geçerleme yerine, eğitim ve test setlerinde tamamen farklı konuşmacıların bulunmasını gerektiren LOSO metodu kullanılmış ve konuşmacı bağımlı özelliklerden kaynaklanabilecek aşırı öğrenme probleminin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Çalışmamızın sonunda KerasTuner ile oldukça başarılı modeller geliştirilebileceği görülmüş ve taban modele göre başarı oranlarında 25 puana varan ilerlemeler görülmüştür. Taban model başarı oranları model üstünde herhangi bir iyileştirme denemesi yapılmadığı için oldukça düşüktür. Esasen hiper parametre optimizasyonu işleminden beklenen de herhangi bir model denemeden en iyi modelin otomatik olarak bulunabilmesidir. Çalışmamızda konvolusyonal, LSTM ve derin yapay sinir ağı modelleri denenmiş ve LSTM modeller diğer modellere göre daha başarılı olmuştur. Genel olarak Bayesçi hiper parametre optimizasyon metodunun daha başarılı olduğu söylenebilir. Diğer bir ilginç sonuç Rassal aramanın oldukça iyi sonuçlar üretebilmiş olmasıdır. Rassal arama süre ve bellek tüketimi açısından Bayesçi aramayla rekabet edebilmiş, başarı oranı açısından Bayesçi aramaya oldukça yakın başarı oranlarına ulaşabilmiş ve hatta DNN sınıflandırıcıda Bayesçi metottan bile daha iyi bir performans gösterebilmiştir. Yukarıda da değindiğimiz gibi bunun nedeni herhangi bir optimizasyon problemi için kesin belirli bir Altın Parametre Seti olmamasıdır. Aksine en iyi veya ona çok yakın başarı oranını sağlayabilen birden fazla parametre kümesi ve sınıflandırıcı modelleri bulunabilir ve bu parametreler bir dağılım içinde bulunabilirler. Diğer bir dikkat çeken sonuç ise Hiperkomite metodunun aşırı bellek ve zaman harcamasına rağmen beklenen başarıyı gösterememesidir. Hiper parametre optimizasyonu oldukça fazla hesaplama gücü gerektiren bir çalışma alanıdır. Bu çalışmada parametre sayısı ve model türü nispeten sınırlı tutulmuştur. Parametre sayısı ve aralıkları arttırılarak daha iyi sonuçlara ulaşmak da mümkündür. İleriki çalışmalarda Bayesçi Hiperkomite (BOHB), SHA, ASHA, GPBT, meta-sezgisel ve biyo-kökenli optimizasyon yöntemleri hiper parametre aramalarında kullanılabilir. Ayrıca hiper parametre sayısı arttırılabileceği gibi aktivasyon fonksiyonları ve daha yeni modellerden dikkat (attention) ve dönüştürücü (transformer) modellerde aramalara eklenebilir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar, makalenin tüm süreçlerinde "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan eder.

Kaynaklar

He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2016). Deep Residual Learning For Image Recognition. *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 770-778.

Achiam, J., Adler, S., Agarwal, S., Ahmad, L., Akkaya, I., Aleman, F. L., ... & McGrew, B. (2023). GPT-4 Technical Report. *arXiv preprint* arXiv:2303.08774.

Hutter, F., Kotthoff, L., & Vanschoren, J. (2019). *Automated Machine Learning: Methods, Systems, Challenges* (219). Springer Nature.

Bischl, B., Binder, M., Lang, M., Pielok, T., Richter, J., Coors, S., ... & Lindauer, M. (2023). Hyperparameter Optimization: Foundations, Algorithms, Best Practices, And Open Challenges. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Data Mining and Knowledge Discovery*, 13(2), e1484.

Vincent, A. M., & Jidesh, P. (2023). An Improved Hyperparameter Optimization Framework For AutoML Systems Using Evolutionary Algorithms. *Scientific Reports*, 13(1), 4737.

Wu, X., Hu, S., Wu, Z., Liu, X., & Meng, H. (2022, May). Neural Architecture Search For Speech Emotion Recognition. ICASSP 2022-2022 *IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (6902-6906). IEEE.

Gökalp, S., & Aydın, İ. (2021). Farklı Derin Sinir Ağı Modellerinin Duygu Tanımadaki Performanslarının Karşılaştırılması. *Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2(1), 35-43.

Livingstone, S. R., & Russo, F. A. (2018). The Ryerson Audio-Visual Database Of Emotional Speech And Song (RAVDESS): A Dynamic, Multimodal Set Of Facial And Vocal Expressions In North American English. *PloS One*, 13(5), e0196391.

Pichora-Fuller, M. Kathleen; Dupuis, Kate, 2020, Toronto Emotional Speech Set (TESS), https://doi.org/10.5683/SP2/E8H2MF.

Sun, H., Lian, Z., Liu, B., Li, Y., Sun, L., Cai, C., ... & Cheng, Y. (2022). EmotionNAS: Two-stream Architecture Search For Speech Emotion Recognition. *arXiv preprint* arXiv:2203.13617.

Rajapakshe, T., Rana, R., Khalifa, S., Sisman, B., Schuller, B. W., & Busso, C. (2024). emoDARTS: Joint Optimization Of CNN & Sequential Neural Network Architectures For Superior Speech Emotion Recognition. *arXiv preprint* arXiv:2403.14083.

Brochu, E., Cora, V. M., & De Freitas, N. (2010). A Tutorial On Bayesian Optimization Of Expensive Cost Functions, With Application To Active User Modeling And Hierarchical Reinforcement Learning. *arXiv preprint* arXiv:1012.2599.

Li, L., Jamieson, K., DeSalvo, G., Rostamizadeh, A., & Talwalkar, A. (2018). Hyperband: A Novel Bandit-Based Approach To Hyperparameter Optimization. *Journal of Machine Learning Research*, 18(185), 1-52.

Li, K., & Li, F. (2024). Multi-Fidelity Methods for Optimization: A Survey. *arXiv preprint* arXiv:2402.09638.

Jamieson, K., & Talwalkar, A. (2016, May). Non-stochastic Best Arm Identification And Hyperparameter Optimization. *Artificial Intelligence and Statistics* (240-248). PMLR.

Falkner, S., Klein, A., & Hutter, F. (2018, July). BOHB: Robust And Efficient Hyperparameter Optimization At Scale. *International Conference on Machine Learning* (1437-1446). PMLR.

Garrido-Merchán, E. C., & Hernández-Lobato, D. (2020). Dealing With Categorical And Integer-Valued Variables In Bayesian Optimization With Gaussian Processes. *Neurocomputing*, *380*, 20-35.

Watanabe, S., & Hutter, F. (2022). c-TPE: Generalizing Tree-Structured Parzen Estimator With Inequality Constraints For Continuous And Categorical Hyperparameter Optimization. *arXiv preprint arXiv:2211.14411*, *240.*

Jaderberg, M., Dalibard, V., Osindero, S., Czarnecki, W. M., Donahue, J., Razavi, A., ... & Kavukcuoglu, K. (2017). Population Based Training Of Neural Networks. *arXiv preprint* arXiv:1711.09846.

Bai, H., & Cheng, R. (2024). Generalized Population-Based Training For Hyperparameter Optimization In Reinforcement Learning. *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computational Intelligence*.

LeCun, Y., Jackel, L. D., Bottou, L., Cortes, C., Denker, J. S., Drucker, H., ... & Vapnik, V. (1995). Learning Algorithms For Classification: A Comparison On Handwritten Digit Recognition. *Neural Networks: the Statistical Mechanics Perspective*, 261(276), 2.

Hinton, G. E., & Salakhutdinov, R. R. (2006). Reducing The Dimensionality Of Data With Neural Networks. S*cience, 313*(5786), 504-507.

Aydin, M., Tuğrul, B., & Ar, Y. (2022). Emotion Recognition System From Speech Using Convolutional Neural Networks. Computer Science, *IDAP-2022: International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium*, 137-143. https://doi.org/10.53070/bbd.1174033

Hochreiter, S., & Schmidhuber, J. (1997). Long Short-Term Memory. *Neural Computation*, 9(8), 1735-1780.

Cho, K., Van Merriënboer, B., Bahdanau, D., & Bengio, Y. (2014). On The Properties Of Neural Machine Translation: Encoder-Decoder Approaches. *arXiv preprint* arXiv:1409.1259.

Beck, M., Pöppel, K., Spanring, M., Auer, A., Prudnikova, O., Kopp, M., ... & Hochreiter, S. (2024). xLSTM: Extended Long Short-Term Memory. *arXiv preprint* arXiv:2405.04517.

Donuk, K., & Hanbay, D. (2022). Konuşma Duygu Tanıma İçin Akustik Özelliklere Dayalı LSTM Tabanlı Bir Yaklaşım. *Computer Science*, Vol:7(Issue:2), 54-67. https://doi.org/10.53070/bbd.1113379

Christop, I. (2024). nEMO: Dataset of Emotional Speech In Polish. *arXiv preprint* arXiv:2404.06292.

Poria, S., Hazarika, D., Majumder, N., Naik, G., Cambria, E., & Mihalcea, R. (2018). Meld: A Multimodal Multi-Party Dataset For Emotion Recognition In Conversations. *arXiv preprint arXiv:1810.02508*. https://doi.org/10.48550/arXiv.1810.02508

Burkhardt, F., Paeschke, A., Rolfes, M., Sendlmeier, W. F., & Weiss, B. (2005, September). A Database Of German Emotional Speech. *Interspeech* (Vol. 5, pp. 1517-1520).

Parlak, C., Diri, B., & Gürgen, F. (2014, September). A Cross-Corpus Experiment In Speech Emotion Recognition. *SLAM@INTERSPEECH* (pp. 58-61).

S. Haq and P.J.B. Jackson, "Multimodal Emotion Recognition", *W. Wang (ed), Machine Audition: Principles, Algorithms and Systems, IGI Global Press*, ISBN 978-1615209194, chapter 17, pp. 398-423, 2010.

Ahmed, N., Natarajan, T., & Rao, K. R. (1974). Discrete Cosine Transform. *IEEE Transactions On Computers*, 100(1), 90-93.

Özseven, T. (2019). Konuşma Tabanlı Duygu Tanımada Ön İşleme ve Öznitelik Seçim Yöntemlerinin Etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 10(1), 99-112. doi: 10.24012/dumf.498727

Çolakoğlu, E., Hızlısoy, S., & Arslan, R. S. (2021). Konuşmadan Duygu Tanıma Üzerine Detaylı bir İnceleme: Özellikler ve Sınıflandırma Metotları. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32), 471-483.

Dala, Ö. Ç. (2023). A Literature Review On Emotion Recognition In Speech. *Researcher*, 3(02), 46-52.

Dikbıyık, E., Demir, Ö., & Doğan, B. (2022). Derin Öğrenme Yöntemleri ile Konuşmadan Duygu Tanıma Üzerine Bir Literatür Araştırması. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 10(4), 765-791. https://doi.org/10.29109/gujsc.1111884

M. Slaney, "Auditory Toolbox," Interval Research Corporation, Tech. Rep, 10(1998) 1194

Kingma, D. P., & Ba, J. (2014). Adam: A Method For Stochastic Optimization. *arXiv preprint* arXiv:1412.6980. https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980

Yeşilyurt, S., Koz, B. (2024). Determination of Seed Plants in Gardens of Some Middle Schools in Giresun. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 1976-1989.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 1976-1989, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1509171

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Seed Plants in Gardens of Some Middle Schools in Giresun

Seda YEŞİLYURT[1], Bahadır KOZ[2*]

Abstract

This study aims to determine the seed plants in the gardens of some public and private secondary schools in Giresun and to determine the green area amount of the school gardens in Turkey and in the world. In this context, observation studies were carried out in 9 secondary schools in the centrum of Giresun and 4 secondary schools in Piraziz district, which were determined by random sampling. The data were obtained by using qualitative collection techniques. The method of the study is field studies, literature review and observation. In conclusion; As a result of the study carried out in the selected schools, it shows that the green space for per student in the schools is insufficient, the Ministry of National Education does not carry out a special landscape work in the schools, and the afforestation works are carried out by the school administrations with limited facilities. It has also been found that plant species in school gardens are unconsciously selected, with some being poisonous and allergenic. By the findings obtained in the study, it is recommended that school gardens should be planned large and green, schools should be built away from heavy traffic areas, and school garden boundaries should be equipped with at least two rows of trees. In the process of designing these areas, specialists should be worked with also the expectations of students and stakeholders should be taken into account.

Keywords: Middle school, School gardens, Plant diversity, Green space.

Giresun'daki Bazı Ortaokulların Bahçelerinde Bulunan Tohumlu Bitkilerin Belirlenmesi

Öz

Bu çalışma; Giresun'da bulunan bazı devlet okulları ve özel okullarda, ortaokul kademelerinin bahçelerindeki tohumlu bitkilerin tespitini ve bahçe alanlarındaki yeşil alan miktarlarının belirlenerek, Türkiye ve dünyadaki durumunu tespit etmeyi amaçlamaktadır. Bu bağlamda tesadüfi örnekleme yoluyla saptanan, Giresun merkezde 9 ve Piraziz ilçesinde 4 ortaokulda gözlem çalışması gerçekleştirilmiştir. Veriler nitel toplama teknikleri kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmanın yöntemi; saha çalışmaları, literatür taraması ve gözlemdir. Okullarda yapılan çalışmalar neticesinde öğrenci başına düşen yeşil alanın yetersiz olduğu, Milli Eğitim Bakanlığı'nın okullarda özel bir peyzaj çalışması yapmadığı, bunun dışında ağaçlandırma ve bakım çalışmalarının sınırlı imkanlarla okul idarecileri tarafından yapıldığı görülmektedir. Ayrıca okul bahçelerindeki bitki türlerinin bilinçsizce seçildiği, bazılarının zehirli ve alerjen etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular doğrultusunda, okul bahçelerinin geniş ve yeşil planlanması, okulların yoğun trafik alanlarından uzağa inşa edilmesi ve okul bahçe sınırlarının en az iki sıra her dem ağaçlarla donatılması önerilmektedir. Bu alanların tasarlanması sürecinde uzmanlarla çalışılmalı, öğrenci ve paydaşların beklentileri dikkate alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Ortaokul, Okul bahçeleri, Bitki çeşitliliği, Yeşil alan.

[1]Ministry of National Education/Piraziz Imam Hatip Secondary School Piraziz/Giresun, Türkiye, yesilyurtseda52@gmail.com
[2]Giresun University, Mat. and Science. Department of Education, Giresun, Türkiye, bahadir.koz@giresun.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 03.07.2024 **Kabul/Accepted:** 04.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

People need green spaces for healthy development and peaceful life. Every broken connection with nature causes physical and psychological effects (Zubari, 2019). In order to protect our future, it is essential to raise a psychologically and spiritually healthy human generation. In many developed countries, various projects have been initiated to provide more livable cities for children. By these projects, efforts are being made to develop and increase green spaces and playgrounds in the streets. In recent years, these studies in cities have also included schools; Planting and afforestation efforts in schools and school roads have accelerated. The "Boston School Gardens Initiative" started in 1995 in Boston, USA. In this initiative project educators, administrators, families, students and landscape architects worked in collaboration. This initiative has produced an exemplary school garden guide. According to this guide; it is aimed to ensure that the garden receives enough sun, to select safe materials against injuries in the garden and to use permeable surfaces, thus bringing children together with nature. Additionally, it is recommended that plants selected for the school garden be aesthetic, natural, and durable. Moreover, it is advised to create lawn areas and to use local plants in school gardens (Kutay, 2019).

In our country, it is becoming increasingly difficult for children in big cities to find green spaces. This situation is exacerbated by the decreasing number of green spaces, the difficulty of access for children, and the screen addiction to technological devices such as tablets, phones, and computers (Zubari, 2019). As a result, increasing emotional, biological and physiological problems are observed in children as they grow older (Aklıbasında et al., 2018). According to TUIK (2022) data, there are 18,735,111 children in the 0-14 age group in Turkey. In our country, where children constitute approximately 21.96% of the population, the safe areas allocated to children are decreasing day by day compared to developed countries, and the limited areas are separated from nature. However, every child has the right to live in a sustainable environment where they are safe and interact with nature (Tandogan, 2014).

Obesity, one of the diseases of the modern age, is defined by WHO (World Health Organization) as "excess fat accumulated in the body to the point of impairing health". Obesity has been associated with cardiovascular disorders, diabetes, muscle and bone system disorders, and some types of cancer (WHO, 2021). Obesity from childhood has become a problem that affects the whole society. Therefore, lifestyle changes that will increase physical activity in society, especially for children, should be implemented as soon as possible.

The best place and time to encourage children to engage in physical activity is schools, where they spend most of the day, and during break times. Approximately 28% of the time spent at school is made up of breaks. Children who move partially during the lesson want to relax and relieve the

fatigue of the lesson during breaks. When children are provided with sufficient space in school gardens, they have the opportunity to move freely after class. In this way, children come to the next lesson having released their excess energy and feeling motivated.

School gardens should be well planned and these areas should not be disconnected from nature. Studies show that noise and stress are lower in schools with properly designed green gardens (Ozdemir and Yilmaz, 2008). Schools are areas where personal development occurs as well as education and teaching. School gardens enhance the quality of the school and the quality of education (Basar, 2020).

Since childhood is the period when the foundations of identity are laid, it is necessary to introduce the child to nature at the earliest possible age. Thus, his personality is shaped together with the nature he lives in. Long-term studies show that children who have natural areas around them embrace their environment more and their interest in nature continues in the following years (Laaksoharju and Rappe, 2017).

No study has been found about Giresun school gardens and green areas in the garden, and this will be the first time such a study has been conducted. In addition, in this study, a different dimension that is not encountered in the literature on school gardens was examined and the plant species and plant diversity in school gardens were observed. By revealing the situation of school gardens in Giresun, the study will both provide data to the Ministry of Education and contribute to filling a gap in the literature.

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The research was selected through simple random sampling from 13 different secondary schools in Giresun. While nine of the secondary schools subject to the research are located in Giresun center, four are located in Piraziz district. Eleven of these schools are public schools and two are private schools. In this study, the gardens of the schools were examined, observations were made and photographs were taken.

9 secondary schools located in Giresun center and 4 secondary schools located in Piraziz district of Giresun are shown on the study area map (Figure 1).

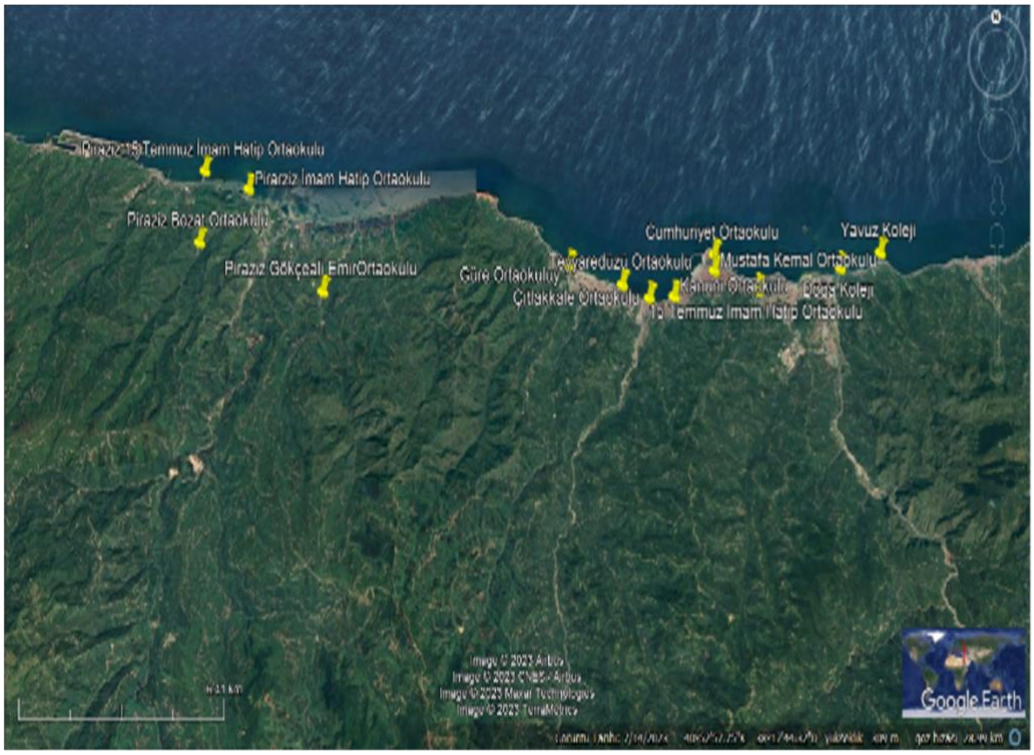


Figure 1. Study Area Map

Among the data obtained in the research, the total area of the schools (m^2), the garden area of the schools (m^2), the green garden area of the gardens (m^2) and the number of students were used. By dividing the garden areas of schools by the number of students, the amount of gardens per student was obtained. Likewise, by dividing the green areas in school gardens (m^2) by the number of students, the green area per student (m^2) was found. The data found were analysed and synthesised by comparing them with the standards of schools in Turkey and abroad.

The seed plants in the school garden were determined with the help of an expert. In determining the plant species, the book Plant Systematics written by Michael G. Simpson, "Herbaceous Plants Systematics" written by Faik Yaltırak and Asuman Efe; species identifications were made using sources such as the book "Seed Plants - Woody Taxa" written by Rahim Anşin and Zafer Cemal Özkan and "Outdoor Ornamental Plants and Their Uses in Landscape" written by Gürkan Ceylan.

3. Findings and Discussion

Table 1 shows the number of students (m^2), total area (m^2), garden area (m^2), green area of the school (m^2), garden area per student (m^2/person) and green area per student (m^2/person) of the schools where the study was conducted.

Of the 13 randomly selected schools in the study, 11 are public schools and 2 are private sector schools. 9 of these schools are located in the center and 4 of them are located in the district. According

to Table 1 the total number of students in the secondary schools where the study was conducted is 6211. The school with the highest number of students is Doğa College (1074), while the school with the lowest number of students is Doğa College (1074). Gökçeali Emir Yücel Secondary School (52). The total area of the 13 schools examined is 93497 m^2. The total area of 2 private secondary schools is 42250 m^2, and the total area of 11 public schools is 51247 m^2. The largest school area belongs to Doğa College with an area of 23500 m^2, and the smallest school area belongs to Piraziz Imam Hatip Secondary School (2040 m^2). The total garden area of the schools is 60973 m^2. While the school with the largest garden area is Giresun 15 July Martyrs Imam Hatip Secondary School (11760 m^2), the school with the smallest garden area is Piraziz Imam Hatip Secondary School (1515 m^2).

Table 1. Information from the schools studied.

Secondary schools	Number of students	Total area (m^2)	Garden area (m^2)	School green area (m^2)	Garden area per student (m^2/kişi)	Öğrenci başına düşen yeşil alan (m^2/kişi)
Gure Secondary School	292	3800	2950	600	10.1	2.05
Teyyareduzu Sehit Ufuk Bingol Secondary School	536	3350	2610	650	4.86	1.21
Cıtlakkale Secondary School	520	3394	2514	600	4.83	1.15
Kanuni Secondary School	442	2530	1995	150	4.51	0.34
Mustafa Kemal Secondary School	740	7850	6705	2800	9.06	3.78
Cumhuriyet Secondary School	930	3585	2485	100	2.67	0.11
Giresun 15 July Martyrs I.H.O.	456	12860	11760	3000	25.78	6.57
Doga College	1074	23500	8500	2500	7.91	2.32
Yavuz College	793	18750	11000	7000	13.87	8.82
Piraziz Imam Hatip Secondary School	64	2040	1515	200	23.67	3.13
Piraziz 15 July Martyrs Secondary School	246	6000	5300	460	21.54	1.87
Bozat Regional Boarding Secondary School	66	3000	1750	400	26.51	6.06
Gokceali Emir Yucel Secondary School	52	2838	1889	900	36.32	17.30

The total green area of the schools is 19360 m^2. The school with the largest green garden area is Yavuz College (7000 m^2), and the smallest is Cumhuriyet Secondary School (100 m^2). The average green area per student is 4.2 m^2. The largest of these areas belongs to Gökçeali Emir Yücel Secondary School (17.30 m^2), and the smallest belongs to Kanuni Secondary School (0.11 m^2). Average garden area for per student is 9.81 m^2. The smallest garden area per student is found at Cumhuriyet Ortaokulu (2.67 m^2), while the largest is found at Gökçeali Emir Yücel Ortaokulu (36.32 m^2).

The average garden area per student of schools in Giresun city center is 9.28 m^2, and the average

garden area per student of schools in Piraziz district is 27.01 m^2. The average garden area per student in public schools is 15.44 m^2 and the average garden area per student in private schools is 10.89 m^2. While the average green area per student of schools in Giresun city center is 2.92 m^2, the average green area per student of schools in Piraziz district is 6.4 m^2. The average green area per student in public schools is 3.96 m^2 and the average green area per student in private schools is 5.57 m^2 (Table 1.).

Güre Secondary School was established on an area of 3800 m^2. At Güre Secondary School; the garden area per student was found to be 10.1 m^2, and the green area per student was 2.05 m^2 (Table 1.). The plants detected in the school area: *Tilia cordota* (Linden Tree), *Syringa vulgaris* (Lilac), *Prunus domestica* (Plum tree), *Robinia pseudoacacia* (Acacia tree), *Acacia dealbata* (Silver acacia), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Acer pseudoplatanus* (Mountain maple), *Juniperus comminus* (Juniper tree), *Ulmaceae* (Elm tree), *Vitis vinifera* (Vine tree), *Ricinus communis* (Castor oil plant), *Albizia julibrissin* (Gulbrissin), *Rosa sp.* (Rose), *Gravillea robusta* (Gravilla plant), *Gazania rigens* (Sheep's eye flower), *Chamomillae romanae* (Daisy), *Rosa canina* (Bird's nose), *Lilium* (Lily plant).

Teyyaredüzü Şehit Ufuk Bingol Secondary School (ŞUBSS) was established on an area of 3350 m^2. In Teyyaredüzü ŞUBSS; the garden area per student was found to be 4.86 m^2, and the green area per student was 1.21 m^2 (Table 1.). The plants identified in the school are: *Platanus orientalis* (Plane tree), *Picea pungens* (Blue spruce), *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Tilia cordota* (Linden tree), *Ulmaceae* (Elm tree), *Juniperus comminus* (Juniper tree) , *Picea orientalis* (Oriental spruce), *Alnus glutinosa* (Alder tree), *Morus alba* (White mulberry tree), *Prunus laurocerasus* (Black berry tree), *Molus domestica* (Apple tree), *Pyrus communis* (Pear tree), *Prunus avium* (Cherry tree), *Vitis vinifera* (Vine tree), *Lycopersium esculantum* (Tomato), *Solanum melongena* (Egg plant), *Ficus carica* (Fig), *Rosa sp.* (Rose), *Hedera helix* (Wall ivy), *Galega officinalis* (Goat rue).

The total area of Citlakkale Secondary School is 3394 m^2. The plant diversity detected is low. At Citlakkale Secondary School the garden area per student was found to be 4,83 m^2 and the green area per student was 1,15 m^2. The plants identified in the school are: *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Acacia dealbata* (Silver acacia).

Kanuni Secondary School is established on an area of 2530 m^2. At Kanuni Secondary School; the garden area per student is 4,51 m^2 and the green area per student is 0,34 m^2. The plants identified in the school are: *Cedrus libani* (Lebanese cedar), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Pinus sylvestris* (Scots pine), *Juniperus comminus* (Juniper), *Ulmaceae* (Elm), *Hydrangea macrophylla* (Hydrangea), *Morus alba* (White mulberry tree), *Robinia pseudoacacia* (Acacia tree), *Junglans regia* L. (Walnut tree), *Rosa sp.* (Rose), *Nerium oleander* (Oleander), *Ficus carica* (Fig), *Hedera helix* (Wall ivy), *Ilex aquifolim* (holly), *Trachelospermum jasminoides* (Star jasmine), *Syringa vulvaris* (Lilac), *Wisterias*

sinensis (Purple wisteria), *Ligustrum vulgare* (Prive plant).

Mustafa Kemal Secondary School is built on an area of 7850 m^2. The plants identified in the school are: *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Juniperus comminus* (Juniper tree), *Ulmaceae* (Elm), *Carpinus betulus* (Horbeam), *Pinus sylventris* (Scots pine), *Citrus reticulata* (Tangerine tree), *Citrus sinensis* (Orange tree), *Nerium oleander* (Oleander), *Hydrangea macrophylla* (Hydrangea), *Narcissus poeticus* (Narcissus), *Rosa sp*. (Rose).

Cumhuriyet Secondary School has an area of 3585 m^2. The garden area per student is 2.67 m^2 and the green area per student is 0.11 m^2 (Table 1.). The plants identified in the school are: *Morus alba* (White mulberry tree), *Wisteria Sinensis* (Purple Wisteria), *Chamaerops Excelsa* (Palm), *Tilia cordota* (Linden tree), *Syringa vulgaris* (Lilac).

15 July Martyrs Imam Hatip Secondary School has an area of 12860 m^2. The garden area per student is 25.78 m^2 and the green area per student is 6.57 m^2 (Table 1.). The plants identified in the school are: *Tilia cordota* (Linden tree), *Cedrus libani* (Lebanese cedar), *Ulmaceae* (Elm), *Pinus sylventris* (Scots pine), *Juniperus comminus* (Juniper tree), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Robinia pseudoacacia* (Acacia tree), *Eriobotrya japonica* (Maltese plum), *Prunus domestica* (Plum tree), *Molus domestica* (Apple tree), *Pyrus communis* (Pear tree), *Prunus laurocerasus* (Black berry), *Ficus carica* (Fig tree), *Prunus armeniaca* (Apricot tree), *Prunus avium* (Cherry tree), *Prunus persica* (Peach tree), *Citrus* (Lemon tree), *Vitis vinifera* (vine tree), *Corylus avellena* (Hazelnut tree), *Hedera helix* (Wall ivy), *Rosa sp.* (Rose), *Syringa vulgaris* (Lilac), *Lilium* (Lily plant*), Ligustrum vulgare* (Prive plant).

Doğa College is a private school established on an area of 23500 m^2. The garden area per student is 7.91 m^2 and the green area per student is 2.32 m^2 (Table 1.). The plants identified in the school are: *Tilia cordota* (Linden tree), *Ligustrum vulgare* (Prive plant), *Petroselinum crispum* (Parsley), *Solanum lycopersicum* (Tomato), *Juniperus comminus* (Juniper tree), *Ilex aquifolim* (Holy holly), *Hedera helix* (Wall). ivy), *Photinia serratifolia* (Red flame bush), *Accacia dealbata* (Yellow mimosa), *Helichrysum italicum* (Butterfly), *Phormium Tenax* (New Zealand flax), *Elaeagnus pungens maculata aurea* (Gold-leaved water oleaster), *Nandina domestica* (Paradise bamboo), *Juniperus virginiana* (Pencil juniper), *Lilium* (Lilium plant), *Acer palmatum* (Japanese maple), *Berberis Vulgaris* (Ladywood).

Yavuz College is a private school established on an area of 18750 m^2. The garden area per student is 13.87 m^2 and the green area per student is 8.87 m^2 (Table 4.1.). Plants identified in the school: *Robinia pseudoacacia* (Acacia tree), *Acacia dealbata* (Silver acacia), *Platanus orientalis* (Plane tree), *Picea pungens* (Blue spruce), *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Pinus sylvestris* (Scots pine), *Tilia cordota* (Linden tree), *Cedrus libani* (Lebanese cedar), *Carpinus betulus* (Horbeam), *Acer pseudoplatanus* (Mountain maple), *Ulmaceae* (Elm),

Juniperus comminus (Juniper tree), *Picea orientalis* (Oriental spruce), *Alnus glutinosa* (Alder), *Morus alba* (White mulberry tree), *Prunus laurocerasus* (Blackberry), *Molus domestica* (Apple tree), *Pyrus communis* (Pear tree), *Prunus avium* (Cherry tree), *Solanis lycopersicum* (Tomato), *Solanum melongena* (Eggplant)), *Ficus carica* (Fig), *Rosa sp.* (Rose), *Ilex aquifolim* (Holly), *Hydrangea macrophylla* (Hydrangea), *Vitis vinifera* (Vine), *Laurus nobilis* (Laurel), *Lonicera caprifolium* (Honeysuckle plant), *Eriobotrya japonica* (Maltese plum), *Magnolia grandiflora* (Magnolia), Zea mays (Corn), *Phaseolus vulgasis* (Beans), *Petroselinum crispum* (Parsley), *Pisum sativum* (Peas), *Lactuca sativa* (Lettuce), *Brassica oleracea* (Kale), *Citrus reticulata* (Tangerine tree), *Prunus persica* (Peach), *Capsicum annuum* (Pepper), *Olanum melongena* (Eggplant), *Brassica oleracea capitata* (Cabbage), *Cucurbita moschata* (Pumpkin), *Lilium* (Lily plant).

Piraziz Imam Hatip Secondary School is established on an area of 2040 m^2. The garden area per student of Piraziz Imam Hatip Secondary School is 23.67 m^2 and the green area per student is 3.13 m^2 (Table 1.). Plants identified in the school: *Acer pseudoplatanus* (Mountain maple), *Molus domestica* (Apple tree), *Vitis venifera* (vine tree), *Citrus* (Lemon tree), *Citrus reticulata* (Tangerine tree), *Olea europaea* L. (Olive tree), *Ficus carica* (Fig tree), *Elaeagnus umbellata* (Fallberry plant), *Narcissus poeticus* (Narcissus plant), *Iris germanica* (Lily), *Cucurbita moschata* (Pumpkin), *Rosa sp.* (Rose), *Antirrhinum* (Snapdragon plant), *Aloe vera* (Aloe vera plant), *Mirabilis jalapa* (Evening primrose plant), *Citrullus lanatus* (Watermelon), *Cichorium intybus* (White chicory).

Piraziz 15 July Martyrs Secondary School is established on an area of 6000 m^2. The garden area per student of Piraziz 15 July Martyrs Secondary School is 21.54 m^2 and the green area per student is 1.87 m^2 (Table 4.1.). Plants identified in the school: *Chamaecyparis* (False cypress), *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Acacia dealbata* (Silver acacia), *Picea orientalis* (Oriental spruce), *Eriobotrya japonica* (Maltese plum), *Citrus* (Lemon tree), *Pyrus pyrifolia* (Nashi pear)), *Cichorium intybus* (White chicory), *Rosa sp.* (Rose), *Phaseolus vulgasis* (Beans), *Pisum sativum* (Peas), *Lactuca sativa* (Lettuce), *Solanis lycopersicum* (Tomato), *Capsicum annuum* (Pepper), *Solanum melongena* (Eggplant), *Vitis vinifera* (Vine tree).

Bozat Regional Boarding Secondary School is established on an area of 3000 m^2. The garden area per student of Bozat Regional Boarding Secondary School is 26.51 m^2 and the green area per student is 6.06 m^2 (Table 4.1.). Plants identified in the school: *Rosa sp*. (Rose), *Salix Babylonica* (Weeping willow), *Pinus pinaster* (Seaside pine), *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Robinia pseudoacacia* (Acacia tree), *Prunus domestica* (Plum tree), *Prunus laurocerasus* (Blackberry tree), *Hedera helix* (Wall) ivy.

Gökçeali Emir Yücel Secondary School is established on an area of 2838 m^2. Gökçeali Emir Yucel Secondary School's garden area per student is 36.32 m^2 and the green area per student is 17.30 m^2 (Table 1.). Plants identified in the school: *Picea orientalis* (Eastern spruce), *Chamaerops excelsa*

(Palm), *Tilia cordota* (Linden Tree), *Prunus laurocerasus* (Blackberry), *Rosa sp.* (Rose), *Prunus domestica* (Plum tree), *Pyrus communis* (Pear tree), *Cydonia onlonga* (Quince Tree), *Cupressus sempervirens* (Cypress tree), *Deutzia scabra* (Towel tassel), *Spriraea cantoniensis* (Bride flower).

Green areas are important for children's mental, social, physical and psychological healthy development. In rapidly urbanizing societies after the industrial revolution, school gardens are the places where children can most quickly access green areas. The school gardens should be able to meet the needs of children in terms of area, plant diversity and suitability.

The presence of green areas increases the quality of schools. In the study conducted in Giresun province, the green area per student was found to be 4.20 m^2. This value is even below the minimum area value of 9 m^2 recommended by WHO. However, the lack of green areas causes children to get bored easily (Moore and Wong, 1997), to be unable to relieve stress, to be unable to socialize, and to a decrease in creativity (Ozdemir and Yilmaz, 2008). Children who stay away from green areas solve their problems by fighting (Aksu, 2023). Additionally, the lack of green areas increases the noise problem; it causes restlessness and stress in children and reduces productivity (Kalipci, 2007). The minimum green area per person recommended in the Spatial Plans Construction Regulation of the Zoning Law No. 3194 (2017) is 10 m^2. However, in the study, it was seen that the only school that met this standard was Gökçeali Emir Yucel Secondary School (17.30 m^2) (Table 4.1.).

Due to current issues such as global warming, unplanned urbanization, uncontrolled population growth, and resource depletion; the importance of green areas has increased and recommended green area standards have been raised. Having sufficient green areas in schools creates a calming effect (Yücekaya et al., 2022) and reduces attention deficit and hyperactivity disorders (Kuo et al., 2004). Additionally, it positively contributes to students' academic achievement. (Wu et al., 2014).

The presence of green areas in school gardens positively affects not only schools but also the environment in which the school is located. These green areas increase the image of the schools as well as the image of the neighborhood in which they are located (Vural and Yilmaz, 2018). Green areas have a psychologically relaxing effect and reduce crime rates (Kuo et al., 2001). Located in the Black Sea region, which is famous for its greenery, the province of Giresun, also known for its lush landscapes and natural beauty, presents an incredible contrast with the hard, monotonous, and bare appearance commonly observed in its school gardens. Schools recruit their students from the region they are located in and interact with this environment. In this sense, greening the schools will positively benefit both the school and the neighborhoods in which it is located and will increase the prestige of the neighborhoods.

School gardens are areas where children play their best games and socialize in schools. Undoubtedly, having these large areas will offer children a comfort zone and enable them to move more freely at school. It was observed that the average area of the school garden areas examined was

9.81 m^2 (Table 4.1.). Although the minimum standard is 5 m^2, many schools fall below this standard. Many developed countries recommend school garden areas as 25 m^2 (Neufert, 2017). Having a large school garden area reduces the noise level and creates a positive environment (Onay, 2021). Narrow school garden areas cause teachers and students to develop negative attitudes towards the school (Karasolak, 2009). Nowadays, especially in cities, children who are captured by technology move very little during the day. As a result, various health problems, especially obesity, occur. School gardens that do not allow physical activity cause obesity (WHO, 2021).

Piraziz Imam Hatip Secondary School, one of the schools observed, was previously opened within the body of other schools, used a common garden with other schools, and then built its own building and moved to its own building in 2020. Even the garden area of this 3-year-old institution is quite small (1515 m^2). In fact, it has the smallest garden area of all the schools observed. What is contradictory here is that, despite the new service, it remains below the minimum standards (5 m^2) regarding the areas per student (3.13 m^2). It is seen that even in newly built schools, the healthy development and needs of children in every aspect can be ignored. When planning school areas, designing the allocated areas to meet the population and student needs will provide superior benefits to both the child and education.

In some schools where observations were made (Teyyaredüzü ŞUBSS, Kanuni Secondary School, Mustafa Kemal Secondary School), a new school with a different level type was opened in the school area and the already narrow gardens became even narrower. However, large school garden areas increase children's physical mobility and thus reduce students' aggression (Ozdemir, 2011). When allocating school garden areas, areas that will support the healthy development of the student in all aspects should be planned and it should be foreseen whether the area to be allocated will respond to population growth in the long term.

Apart from the width of school garden areas, it is also important that they are useful or functional. The garden design of the school is as important as the interior design of the school. It is known that adequate and planned school gardens trigger positive psychological emotions (Karadeniz et al., 2018). School gardens, beautified with ornamental plants and full of trees, ensure that children come to school with enthusiasm. In this way, it is expected that all developmental areas of the student who comes to school with enthusiasm and willingly will increase (Yücekaya et al., 2022). Additionally, aesthetic appearance increases academic success (Radmard et al., 2019). Cold and monotonous structures dominate in the school gardens examined. Doing landscape work will overcome this cold monotonous structure.

Even the green garden area of Gökçeali Emir Yucel Secondary School, which is the school with the most green areas in the schools examined, is not suitable for students' use and is not accessible to students. This area was found to be neglected, sloping and infested with weeds. It can be seen that the

existence and width of green areas alone are not indicators of a healthy education and quality. It is evident that areas where students cannot touch, sense with their five senses, or learn about nature and the environment, and where they experience a lack of greenery despite its abundance, will provide no benefits.

When choosing plants for school gardens, the climatic conditions of the region should be taken into consideration. Trees without wide crowns that do not block sunlight should be used in school gardens. Vitamin D, synthesized by sunlight, is necessary for bone development and essential for metabolism. In this context, children need to benefit from sunlight (Dogan and Sevinc, 2021). However, in the city of Giresun, located in the Black Sea region, the number of sunny days is less than other provinces in our country (https://www.mgm.gov.tr, 2023). Therefore, according to the Minimum Design Standards for Educational Structures (2015), trees such as Alnus glutinosa (Alder) and Acer saccharinum (Silver Maple), which shed their leaves in winter and do not block sunlight, should be planted on the east, south, and west sides of schools. Also plants on the north and northwest sides of the school gardens should be planted away from school buildings, considering the possibility of causing moisture in the buildings. On these sides, trees such as Abies alba (Fir), Pinus pinaster (Maritime Pine), and Laurocerasus officinalis (Cherry Laurel) can be planted, provided they are not planted densely.

During pollination periods, allergenic pollen-producing plants such as *Acer negundo* (Box Elder), *Platanus orientalis* (Oriental Plane), *Juniperus sp.* (Juniper), *and Morus sp.* (Mulberry) have been found in school gardens (Ulug and Altan, 2007). The most commonly preferred plant in school gardens is *Rosa sp.* (Rose), which has thorns that can injure children. Additionally, needle-leaved trees in school gardens shed their leaves in the fall, so it may cause schoolyard to be slippery on rainy days and and children to slip and fall. Plants used in school gardens should be selected carefully since children spend a large part of their day there. Since students can come into contact with these plants in the school garden at any time, students should be informed about the plants and precautions should be taken regarding the use of toxic plants. Caution should be taken in using plants that can scratch, injure, or cause children to fall, and the health of the children should not be endangered. There should be maintenance staff for school gardens, and these staff should be informed about poisonous and allergenic plants.

Another factor that affects schoolyards is city traffic. Giresun's urban transportation is primarily by road. Consequently, factors such as noise, dust, and heavy metals negatively impact our schools. Studies conducted by Kalipci (2007) show that the noise in Giresun has reached levels that will affect human health. Most of the schools examined in the study are located in the center of Giresun and in a busy traffic area. However, studies have shown that the noise caused by traffic negatively affects children both physiologically and psychologically, and it also impacts the quality of education,

resulting in decreased academic achievement (Onay, 2021).

Another negativity caused by traffic is that it pollutes the air. In places close to heavy traffic, the quality of the air decreases and the health of the living creatures are negatively affected directly or indirectly. The amount of heavy metals such as lead (Pb), chromium (Cr), and zinc (Zn) in the air and plants is used as an indicator of air pollution. Although the measurements made in Giresun show that heavy metal pollution has been decreasing in recent years, it is still much higher than it should be. Most of the schools examined in Giresun, which is located on the Eastern Black Sea coastal road is located close to the coast and in a high traffic area. The health of all people living in the environment, especially children and the elderly, is affected by heavy metals. Lead (Pb) from heavy metals affects the intelligence development of children and causes nervous system disorders. It also increases the risk of kidney disease and cardiovascular disease in adults. Chromium (Cr) and cobalt (Co) have been associated with metabolic disorders and cancer (Koz et al., 2008).

The air quality around schools can be improved with plants in and around the school garden. In schools situated next to heavy traffic, resilient and evergreen plant species such as *Aesculus* (Horse Chestnut), *Acer negundo* (Box Elder), *Ulmaceae* (Elm), *Ligustrum vulgare* (Privet), and *Cupressus sempervirens* (Cypress) should be planted along the garden edges (Ceylan, 1999). By maintaining greenery throughout the year, the air pollution can be reduced and the noise pollution can be prevented (Dadvand et al., 2015).

4. Conclusions and Recommendations

School garden areas should be large and spacious, transformed into living spaces, green areas should be increased, and students should be brought together with nature. The plants in the school garden should be carefully selected with the help of landscape architects and experts, and the plants should be healthy and suitable for the geographical conditions of the region.

When designing school gardens, the opinions of children, who are the main subjects of the gardens, and other stakeholders should be taken into consideration and their expectations should be met. School campuses should be accessible but away from heavy traffic areas and main roads, and the parts facing the road should be afforested with at least two rows of evergreen trees. In this way, the harmful effects of road traffic can be minimized. Routine checks should be carried out by school administrators and relevant authorities regarding the pruning of tall trees and necessary interventions.

Authors' Contribution

All authors contributed equally to the article.

Conflict of Interest Declaration

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

Research and publication ethics were complied with in the study.

References

Aklıbasında, M., Tirnakci, A., Ozhanci, E. 2018. Examination of the Importance of Children's Playgrounds and Design Criteria in the Example of Nevşehir City. *İnönü University Art and Design Magazine*, 8(17), 59-71.

Aksu, F. (2023). *The Predictive Level of Attitude Towards the Environment and Schoolyard Green Space Use on Conflict Resolution Behaviors in Children (Master's thesis, TC Aydın Adnan Menderes University Institute of Health Sciences).*

Anşin, R., Ozkan, Z.C., (1997). *Seed Plants-Woody Taxa*. Karadeniz Technical University, Trabzon.

Basar, M. A., (2020). School Location Situations and Schoolyard Facilities in Primary and Secondary Schools. *Journal of Original Studies*, 1(2), p. 61-84.

Ceylan, G., (1999). *Outdoor Ornamental Plants and Their Uses in Landscape*. Flora Publications, Istanbul,

Dadvand, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Esnaola, M., Forns, J., Basagaña, X., Alvarez-Pedrerol, M., ... Sunyer, J., (2015). Green spaces and cognitive development in primary school children. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(26), 7937-7942.

Dogan, E., Sevinc, N., (2021). Vitamin D levels of children in the Western Black Sea region of Turkey. *Pamukkale Medical Journal*, 14(1), 1-10.

https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Turkiye-Saglik-Arastirmasi-2022-49747. Access: 18.06.2023.

https://iegm.meb.gov.tr/www/egitim-yapilari-asgari-tasarim-standartlari-kilavuzu-2015/icerik/298 Access: 20.05.2023

https://mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=19942&mevzuatTur=KurumVeKurulusYonetmeligi&mevzuatTertip=5 Access: 25.07.2023.

https://www.mgm.gov.tr/veridegerlatma/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=GIRESUN.

Kalipci, E., (2007). Noise pollution measurement and map preparation in Giresun city center. Selcuk University. *Graduate School of Natural and Applied Sciences*, Master's Thesis

Karadeniz, B., Ozyavuz, A., Turk, Y. A., Topaloglu, G., Bayram, Z. Y. (2018). A Spatial Functional Analysis in the Context of Behavioral Maps in Primary School Grounds: Case of Trabzon. *Journal of History Culture and Art Research*, 7(3), 649-667.

Karasolak, K. (2009). *Examining the opinions of students and teachers in primary schools with different architectural features about the buildings and gardens of their schools*. Unpublished Master's Thesis. Adana: Çukurova University Social Sciences Institute.

Koz. B., Cevik, U., Ozdemir, T., Duran, C., Kaya, S., Gundogdu, A., Celik, N. (2008). Analysis of Mosses along Sarp-Samsun Highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1-2, 646-654.

Kuo, F. E., Sullivan, W. C. (2001). Environment and crime in the inner city: Does vegetation reduce crime?. *Environment and behavior*, 33(3), 343-367.

Kuo, F. E., Faber Taylor, A. (2004). A potential natural treatment for attention-deficit/hyperactivity disorder: evidence from a national study. *American journal of public health*, 94(9), 1580-1586.

Kutay Eminel, M., (2019). *The role of school gardens in strengthening children's relationships with nature* (Master's thesis, Institute of Science).

Laaksoharju, T., Rappe, E. (2017). Trees as affordances for connectedness to place–a framework to facilitate children's relationship with nature. *Urban Forestry & Urban Greening*, 28, 150-159.

Moore, R. C., Wong, H. H. (1997). *Doğal Öğrenme: Çevreci Bir Okul Bahçesinin Yaşamı. Doğanın öğretme şeklini yeniden keşfetmek için ortamlar yaratmak*. MIG İletişim, 800 Hearst Ave., Berkeley, CA 94710.

Neufert, E. (2017). *Building design. Istanbul*: Beta Publishing House.

Onay, B. (2021). *Landscape Architecture Approaches in Preventing Noise Pollution in School Gardens and Surroundings: Isparta Example.* Süleyman Demirel University, Institute of Science and Technology, Department of Landscape Architecture. Süleyman Demirel University, Isparta.

Ozdemir, A. (2011). Examining the Change in Schoolyard Landscape Design Concept and the Reflections of This Change on Practice in the Example of Bartin City. *Bartın Faculty of Forestry Journal*, 13(19), 41-51

Ozdemir, A., Yilmaz, O. (2008). Assessment of outdoor school environments and physical activity in Ankara's primary schools. *Journal of Environmental Psychology*, 28(3), 287-300.

Radmard, S., Karatas, İ., Gul, F., (2019). Design and Aesthetics of School Building: Content Analysis in National and International Perspective. *Hacettepe University Journal of Education*, 36(2).

Simpson, M.G. (2012). Plant Systematics. Nobel publishing house, Amsterdam.

Tandogan, O. (2014*). A More Livable Urban Space for Children:* Practices Carried Out Around the World. Megaron, 9(1). Uluğ, H., & Altan, S. (2007).

Ulug, H., Altan, S. (2007). *Examination of children's playgrounds in North Adana in terms of plant selection.*

Vural, H., Yılmaz, S. (2018). Physical adequacy of school gardens in Erzurum city. *Turkish Journal of Agriculture and Natural Sciences*, 5(2), 109-120.

Yaltirik, F., Efe, A., (1996). Herbaceous plants systematics, Istanbul University, Faculty of Forestry, Istanbul.

Yucekaya, M., Tirnakci, A., Aklıbasında, M., Ozhanci, E. (2022). Evaluation of school outdoor designs from a climatic perspective. *Academic Journal of Agriculture*, 11(1), 189-198.

Zubari, D. (2019). *A Research on Adult Environmental Volunteers' Nature Experiences in Childhood.* İnönü University Institute of Educational Sciences, Master's Thesis.

World Health Organization (2021, June 9). *Obesity and overweight*. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/obesity-and-overweight.

Wu, C. D., McNeely, E., Cedeño-Laurent, J. G., Pan, W. C., Adamkiewicz, G., Dominici, F., ... Spengler, J. D. (2014). Linking student performance in Massachusetts elementary schools with the “greenness” of school environments using remote sensing. *PloS one*, 9(10), e108548.

Abbasoğulları, E. G., Günay, F. B. (2024). Talasemi Hastalığı Tahmini İçin Farklı Makine Öğrenmesi Yöntemlerinin Kullanılması ve Karşılaştırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 1990-2007.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 1990-2007, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1512278

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Talasemi Hastalığı Tahmini İçin Farklı Makine Öğrenmesi Yöntemlerinin Kullanılması ve Karşılaştırılması

Ece Gülşah ABBASOĞULLARI[1*], Faruk Baturalp GÜNAY[2]

Öz

Talasemi, insan vücudunda az miktarda hemoglobin ve kırmızı kan hücresine neden olan kalıtsal bir hastalıktır. Bu hastalık tedavi edilemediği gibi bazı hastalarda ömür boyu kan nakli gerektirmektedir. Hastalığın erken teşhis edilmesi büyük önem taşımaktadır. Çalışmanın amacı makine öğrenmesi sınıflandırma yöntemleri kullanarak talasemi hastalığı tahmini yapmaktır. Çalışmada kullanılan veriler Erzurum Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesine gelen hastalardan oluşmaktadır. Çalışma, python dili ile Jupyter Notebook ortamında sınıflandırma yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, Naive Bayes (NB), K-En Yakın Komşu (KNN), Destek Vektör Makineleri (SVM), Lojistik Regresyon (LR), Rastgele Orman (RF) ve Karar Ağaçları (DT) gibi farklı sınıflandırma yöntemlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu sınıflandırma yöntemleri kullanılarak en iyi tahmin sonucuna ulaşmaya çalışılmıştır. Veri seti %70 eğitim ve %30 test aşamasında kullanmak için ayrılmıştır. Bu aşamalarda oluşan sapmaların önüne geçmek için k kat çapraz doğrulama (k fold cross validation) yöntemi uygulanmıştır. Sınıflandırma yöntemlerinin performans değerlendirmesinde kesinlik (precision), duyarlılık (recall), f1-skoru (f1 score), doğruluk (accuracy), işlem karakteristik eğrisi (ROC-AUC), log loss (logaritmik kayıp) gibi performans metriklerine bakılmıştır. Çalışma sonucunda, yöntem uygulanmadan kurulan modeller içerisinde KNN yöntemi ile en başarılı doğruluk değeri %94,14 olarak, k katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanıldıktan sonra kurulan modeller içerisinde ise RF yöntemi ile en başarılı doğruluk değeri %93,92 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Makine Öğrenmesi, Sınıflandırma, Talasemi, K Katlı Çapraz Doğrulama.

Using and Comparing Different Machine Learning Methods for Thalassemia Disease Prediction

Abstract

Thalassemia is an inherited disease that causes a low amount of hemoglobin and red blood cells in the human body. This disease cannot be treated and some patients require lifelong blood transfusions. Early diagnosis of the disease is of great importance. The aim of this study is to predict thalassemia disease using machine learning classification methods. The data used in this study consists of patients coming to Erzurum Atatürk University Research Hospital. This study was carried out using classification methods in the Jupyter Notebook environment with the Python language. In this study, different classification methods such as Naive Bayes (NB), K-Nearest Neighbor (KNN), Support Vector Machines (SVM), Logistic Regression (LR), Random Forest (RF) and Decision Trees (DT) were compared. Using these classification methods, the best estimation result was tried to be achieved. The dataset was divided into 70% for training and 30% for testing. To prevent deviations in these stages, k fold cross validation (k fold cross validation) method was applied. In the performance evaluation of classification methods, performance metrics such as precision (precision), recall (recall), f1 score (f1 score), accuracy (accuracy), operating characteristic curve (ROC-AUC), log loss (logarithmic loss) were examined. As a result of this study, the most successful accuracy value was obtained as 94.14% with the KNN method among the models established without applying any method, and the most successful accuracy value was obtained as 93.92% with the RF method among the models established after using the k-fold cross-validation method.

Keywords: Machine Learning, Artificial Intelligence, Classification, Thalassemia, K Fold Cross Validation.

[1,2]Atatürk Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği, Erzurum, Türkiye, ecegulsahabbasogullari@gmail.com baturalp@atauni.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 08.07.2024 **Kabul/Accepted:** 09.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Talasemi, hemoglobin sentezinde kalıtsal bozuklukların neden olduğu dünya genelinde çok yaygın bir gen hastalığıdır. Akdeniz bölgelerinde yaygın olarak görülmektedir (Mohammed & Al-Tuwaijari, 2021). Dünya Sağlık Örgütü raporlarına bakıldığında, dünya üzerinde %5,1 talasemi hastalığı ve 266 milyon talasemi taşıyıcısı olduğu görülmektedir. Talasemi hastalığı Türkiye'de yaklaşık olarak 1.300.000 talasemi taşıyıcısı ve 4500 bireyin de talasemi hastası olduğu görülmektedir (Karaaziz & Okyayuz, 2020). Talasemi hastalığı tanısı için genetik testler yaygın olarak kullanılmaktadır. Genetik testlerin yanı sıra çeşitli tarama yöntemleri hastalığın teşhis edilmesinde ilk adım olarak tercih edilmektedir. Talasemi hastalığında geleneksel tarama yöntemlerinden kan yayması, tam kan sayımı, ozmotik kırılganlık testi, hemoglobin elektrofarezi gibi yöntemler uzun yıllar boyunca hastalığın teşhis edilmesinde klinik uygulamalarda kullanılmaktadır (Gao & Liu, 2022). Talasemi hastaları için erken ve doğru tarama yapmak oldukça önemlidir. Son yıllarda Yapay Zekâ (YZ) teknolojileri birçok alanda özellikle tıp alanında çeşitli hastalıkların teşhis, tedavi ve tanı aşamalarında büyük bir başarıyla kullanılmaktadır (Akgül et al., 2024). YZ uygulamaları denildiğinde akla ilk olarak Makine Öğrenmesi (MÖ) yöntemleri gelmektedir. MÖ, verilerin daha verimli bir şekilde kullanılmasını makinelere öğretmek amacıyla kullanılmaktadır. Veriler görüntülendikten sonra elde edilen bilgiler yorumlanamayabilir. Bu bilgileri yorumlayabilmek için MÖ yöntemleri kullanılmaktadır. Bir sorunu çözmek için en iyi ve tek tip bir algoritma yoktur. Kullanılan MÖ algoritmasının türü, problemin türüne, veri setindeki değişkenlerin sayısına ve probleme uygun modelin yapısına bağlıdır (Mahesh, 2020).

Talasemi ve benzer birçok hastalığın teşhisinde MÖ yöntemleri kullanılarak önemli katkılar sağlanmaktadır. Bu çalışma doğrultusunda literatür taraması yapılmıştır. Ferih ve arkadaşları (Ferih et al., 2023) yaptıkları bir çalışmada, MÖ tekniklerini kullanarak talasemi hastalığı tahmini için modelleme yapmışlardır. Tam kan sayımı testi ile talasemi tanısına yönelik parametreler açıklanmıştır. Çalışmada model olarak, K-En Yakın Komşu (KNN), Naive Bayes (NB), Karar Ağacı (DT) ve Çok Katmanlı Algılayıcı (MLP) kullanılmıştır. En başarılı sonuca MLP ile ulaşılmıştır. MCH, MCHC ve RDW gibi parametreler kullanılarak, talasemi ve diğer kan hastalıklarının teşhisinde en iyi yöntem olduğu gösterilmiştir. Liu ve arkadaşları (Liu, 2024) yaptıkları bir çalışmada, talasemi hastaların Akdeniz anemisine sahip olup olmadığını tahmin etmek için iki model önerilmiştir. Bunlar Temel Bileşen Analiziyle Lojistik regresyon (PCA-LR) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) modelleri olmuştur. Çalışma sonucunda %92,5 doğruluk oranı ile PLS modeli en başarılı sonuca ulaşmıştır. Devanath ve arkadaşları (Devanath et al., 2022) yaptıkları bir çalışmada, Yapay zekânın (YZ) önemli bir parçası olan MÖ yöntemleri kullanılarak talasemi tahmini için modeller oluşturulmuştur. Modellerin geliştirilmesi amacıyla 297 talasemi pozitif ve 297 talasemi negatif

kişiden elde edilen veriler kullanılmıştır. Uygulanan modeller; KNN, LR, Destek Vektör Makineleri (), NB, Rastgele Orman (RF), Uyarlanabilir Güçlendirme (ADA), Xgboost, DT, MLP ve Gradient Boosting sınıflandırıcısıdır. Bu çalışma sonucunda, ADA modelinin %100 doğruluk oranı ile en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Phirom ve arkadaşları (Phirom et al., 2022) yaptıkları bir çalışmada, α+-talasemi tahmini için kırmızı kan hücresi (RBC) parametrelerini kullanan bir model ile teşhis performansını, tek bir RBC parametresi kullanan geleneksel bir yöntem ile karşılaştırmayı amaçlamışlardır. Hemoglobin H hastalığı bulunan ve fetüs açısından risk altında olan çiftler üzerinde çalışma yapılmıştır. Doğum öncesi talasemi hastalarından elde edilen yaş, cinsiyet, kırmızı kan hücresi (RBC) parametreleri (Hb, Hct, MCV, MCH, MCHC, RDW ve RBC sayısı) ile MÖ tabanlı yöntemler kullanılmıştır. Çalışmada, CNN, SVM, MLP, RF, PLS, LR, ET, LGBM, XGB, DT, KNN yöntemleri ile 10 kat çapraz doğrulama yöntemi kullanılmıştır. Modelde en iyi sonuç %100 doğruluk oranı ile MLP ile elde edilmiştir. Laengsri ve arkadaşları (Laengsri et al., 2019), talasemi ile demir eksikliği anemisini ayırt etmek için web tabanlı bir tahminleme aracı oluşturmayı amaçlamışlardır. Çalışmada KNN, Yapay Sinir Ağı, MLP, SVM ve DT modelleri uygulanmıştır. Uygulanan modeller arasında %99,12 doğruluk oranı ile MLP en iyi sonucu vermiştir. Yağmur ve arkadaşları (Yağmur et al., 2023), bir sınıflandırma yapmak amacıyla NN yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada Öğrenmeli Vektör Kuantalama (LVQ), Rekabetçi Katman Sinir Ağı (CLNN), Örüntü Tanıma Yapay Sinir Ağı (PRNN), Kendiliğinden Organize Olan Harita (SOM) modelleri kullanılmıştır. Kullanılan modeller ile elde edilen başarı oranları karşılaştırılmış ve %99,88 doğruluk oranı olan PRNN ile en iyi başarı performansı elde edilmiştir. Farzaliyev ve arkadaşları (Farzaliyev et al., 2023), çocuklarda anemi hastalığının teşhisinde Topluluk Öğrenme Yöntemlerinin (Esemble Learning) kullanılmasını amaçlamışlardır. Çalışmada birçok MÖ yöntemi kullanılmıştır; bu yöntemler arasında DT, SVM, RF, LR, KNN yer almaktadır. Ayrıca, Topluluk öğrenme yöntemleri olarak Torbalama (Bagging), Artırma (Boosting) ve İstifleme (Staking) yöntemleri de kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, MÖ yöntemlerinden %98 doğruluk oranı ile DT en yüksek başarı performansını elde ederken, Topluluk öğrenme yöntemlerinden %91 doğruluk oranı ile Boosting en yüksek başarı performansını elde etmiştir.

Literatür taramalarına göre, talasemi tahmini için yapılan çalışmalarda kullanılan MÖ algoritmaların yanı sıra, MLP algoritması ve MCH, MCHC ve RDW gibi farklı parametreler kullanılmıştır (Ferih et al., 2023). Ayrıca, Uyarlanabilir Güçlendirme (ADA Boosting), Xgboost, DT, MLP ve Gradient Boosting algoritmaları ile gerçek veri seti üzerinden talasemi tahmini için çalışmalar yapılmıştır (Devanath et al., 2022).

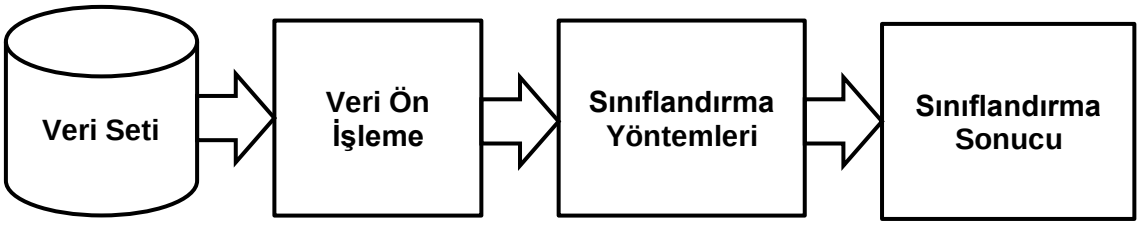
MÖ algoritmalarının kullanımı, hastalıkların erken teşhis ve tedavi süreçlerinin iyileştirilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Özellikle büyük ve gerçek veri setleri ile çalışılması durumunda daha doğru ve hızlı teşhisler konulması mümkün olmaktadır. Bu çalışmada, talasemi hastalığının

tahmin edilmesine yönelik farklı MÖ algoritmaları gerçek veri seti üzerinde kullanılacak ve performans karşılaştırmaları yapılacaktır. Çalışma ile talasemi hastalığı tahmini için yüksek performanslı ve daha doğru analiz edilebilecek bir model elde edilmesi planlanmaktadır. MÖ yöntemlerinden NB, KNN, SVM, LR, RF ve DT algoritmaları kullanılarak talasemi hastalığı için tahminleme yapılacaktır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, veri seti Erzurum Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesine gelen hasta bilgilerinden oluşmaktadır. Bu çalışma için etik kurul izni Atatürk Üniversitesi Girişimsel Olmayan Klinik Araştırmalar Etik Kurulu'nun 07/06/2024 tarihli ve B.30.2.ATA.0.01.00/378 numaralı kararı ile alınmıştır. Talasemi hastalığının tahmini için NB, KNN, SVM, LR, RF ve DT gibi sınıflandırma yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler, farklı parametrelerle karşılaştırılarak sağlıklı ve talasemi hastası olan kişileri başarılı bir şekilde sınıflandıracak en yüksek doğruluk değerinin elde edildiği yöntem belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma, Google Colaboratory (Colab, 2024) bulut ortamında ve Python programlama dili ile gerçekleştirilmiştir.

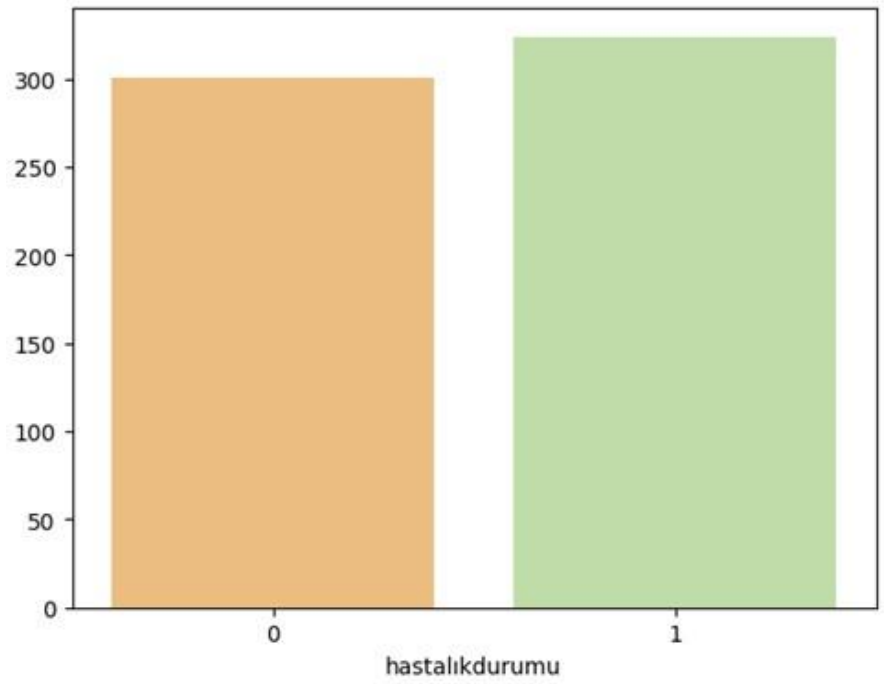
Talasemi hastalığının tahmini için sınıflandırma yöntemleri ile gerçekleştirilen çalışmanın akış şeması Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu şemadaki her aşama, aşağıdaki alt bölümlerde detaylandırılmıştır.



Şekil 1. Çalışma akış şeması.

2.1. Veri Seti

Bu çalışmada, talasemi hastalığı tahmini için kullanılan veri seti, Erzurum Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesi'ne gelen hastalardan oluşmaktadır. Veri seti, Şekil 2'de görüldüğü gibi, hastaneye gelen 625 hasta içerisinden 324 kişinin talasemi hastası, 301 kişinin ise diğer hastalardan oluştuğu verilerini içermektedir.



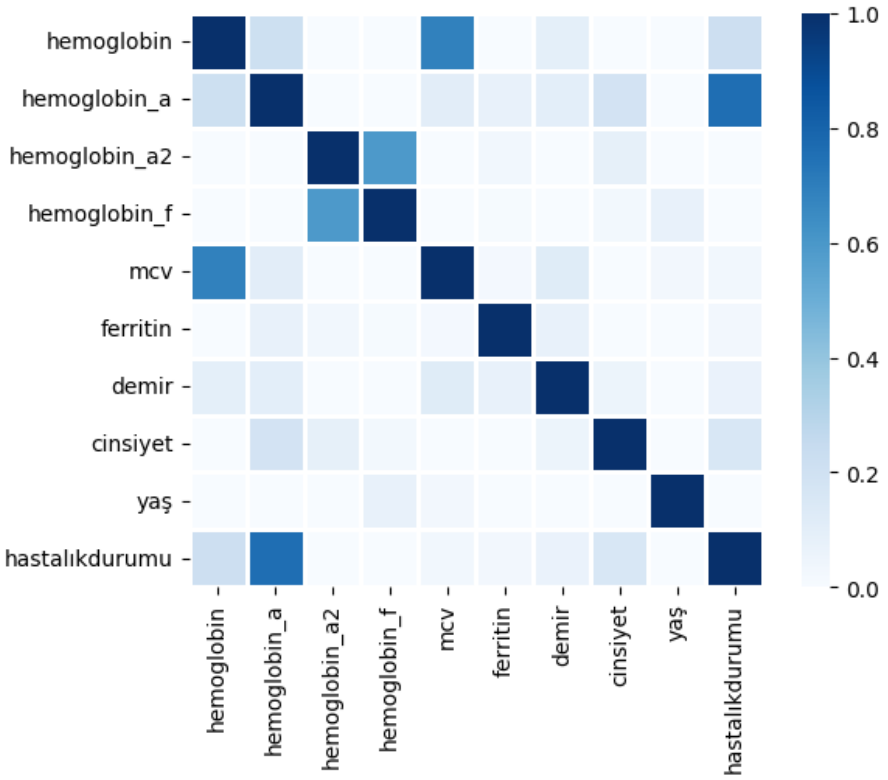
Şekil 2. Talasemi hastalığı olan (1) ve olmayan hasta (0) dağılımı.

Veri seti, 9 bağımsız değişken (hemoglobin, hemoglobin a, hemoglobin a2, hemoglobin f, mcv, ferritin, demir, cinsiyet, yaş) ve 1 bağımlı değişkenden (hastalık durumu) oluşmaktadır. Tablo 1'de özellik, açıklama ve birer örnek ile ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 1. Talasemi hastalığı tahmini için veri seti özellikleri.

Öznitellik	Açıklama	Örnek
hemoglobin	kandaki hemoglobin değeri	56
hemoglobin a	kandaki hemoglobin a değeri	94,26
hemoglobin a2	kandaki hemoglobin a2 değeri	7,2
hemoglobin f	kandaki hemoglobin f değeri	18,49
mcv	ortalama hücre hacmi	69,7
ferritin	kandaki ferritin değeri	8,05
demir	kandaki demir değeri	13
cinsiyet	kadın, erkek	(0,1)
yaş	yaş	26
hastalık durumu	sağlıklı, hasta	(0,1)

Özniteliklerin birbirleriyle ilişkileri, Şekil 3'te korelasyon ısı haritası ile gösterilmektedir. Isı haritasında, 1.0'a olan yakınlık öznitelikler arasındaki pozitif ilişkiyi, 0.0'a yakınlık ise öznitelikler arasındaki negatif ilişkiyi göstermektedir. Isı haritasına bakıldığında, öznitelikler arasında pozitif yönde yüksek ilişkiye sahip hemoglobin a2, hemoglobin f ve hemoglobin, mcv özniteliklerinin olduğu gözlemlenmektedir. Bu ilişkiye göre, hemoglobin a2 özniteliğinde artan değer ile birlikte hemoglobin f öznitelikteki değerin de arttığı söylenebilir.

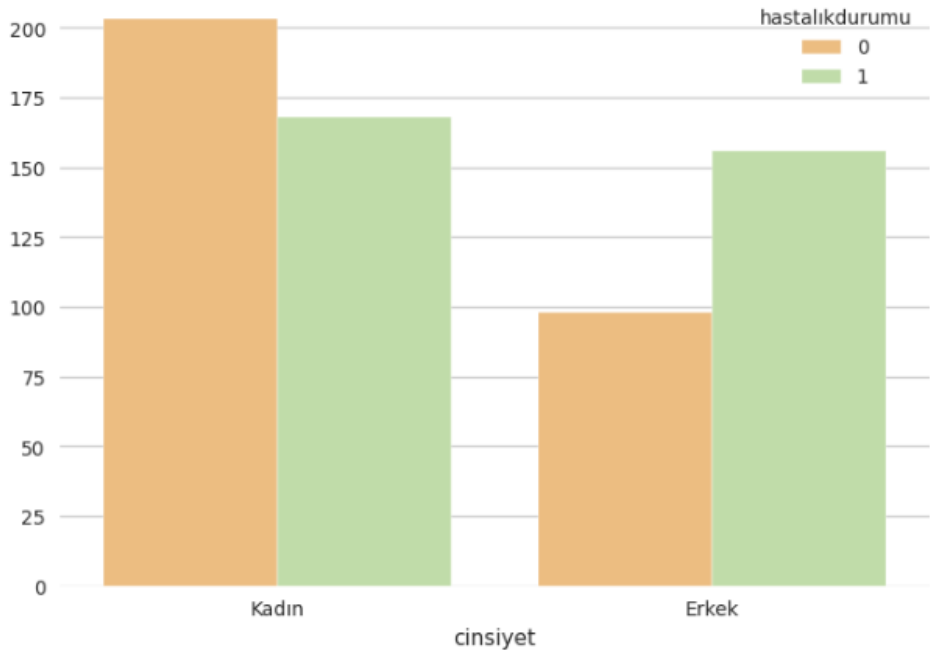


Şekil 3. Değişkenler arasındaki ısı haritası.

2.2. Veri Ön İşleme

Yapay Zeka uygulamalarının doğru ve yüksek performanslı çalışmalarına engel olan birçok etken bulunmaktadır. Bu etkenler arasında eksik gözlem, sınıflar arası dengesizlik ve aykırı gözlemler yer almaktadır (Karadağ, 2021). Veri ön işleme, kullanılan MÖ yöntemleri için önemli bir adımdır. Bu çalışmada kullanılan veri setinde sınıflandırma yapabilmek için ön işleme yapmak ve veri setini hazır hale getirmek gerekmektedir. MÖ yöntemlerini uygulamadan önce veri setinde eksik verilerin var olup olmadığı kontrol edilmiş ve eksik veri bulunmadığı görülmüştür. Veri setinde aykırı değerler tespit edilmiş ve bu aykırı değerler çeyrekler açıklığı yöntemi ile düzeltilmiştir. Bu işlemler sonrasında veri setine normalizasyon uygulanmıştır. Normalizasyonun uygulanma sebebi, veri setinde farklı ölçeklerde olan değerlerin belirli bir ölçeğe çekilerek sınıflandırma performanslarını karşılaştırmaktır. Ayrıca, KNN ve SVM gibi yöntemlerde veriler arasındaki uzaklıklar kullanıldığı için normalizasyon yapılmıştır. Bu çalışmada, normalizasyon için 'MinMaxScaler' yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle veri setindeki tüm özellikler aynı ölçek aralığına (0 ve 1 arasına) getirilmiş ve bu sayede ölçek farklılıklarının MÖ yöntemleri üzerinde olumsuz etki oluşturmasının önüne geçilmiştir. Veri seti, %70 eğitim, %30 test verisi olarak ayrılmıştır. Eğitim ve test verisi olarak ayrılan veri setinde özniteliklerin dağılımına bağlı olarak sapmalar olabilmektedir. Bu sapmaların önüne geçebilmek için kullanılan modelde k katlı çapraz doğrulama (k fold cross validation) yöntemi

uygulanmıştır. Veri setinde yer alan hastaların cinsiyete göre dağılımını gösteren sütun grafiği Şekil 4'te gösterilmektedir. Şekil 4'e göre, talasemi tanısı olan kadın bireylerin, erkek bireylere göre daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4. Cinsiyete göre talasemi hastalığı olan (1) ve olmayan (0) hasta dağılımı.

2.3. Sınıflandırma Yöntemleri

Veri seti ön işlemeden sonra MÖ yöntemlerinden NB, KNN, SVM, LR, RF ve DT kullanılmıştır.

NB, Bayes teoremine dayanan bir denetimli öğrenme yöntemidir. Bu yöntem, bir sınıfta belirli bir özelliğin varlığının diğer özelliklerle bağımsız olduğunu varsayar. Eğitim süreci oldukça basit ve hızlıdır; bu, bağımsızlık varsayımına dayanmaktadır. NB sınıflandırıcıları, özellikler arasında güçlü bağımsızlık varsayımlarına sahiptir ve basit olasılıklı sınıflandırıcılar kategorisine girer (Alzubi et al., 2018). Ayrık ve sürekli verileri işleyebilir ve ikili ile çoklu sınıflandırma için kullanılabilir. Modeller uygun şekilde eğitildiğinde ve ayarlandığında, basit olmalarına rağmen iyi performans gösterebilirler (Ibrahim & Abdulazeez, 2021). KNN, bir denetimli öğrenme algoritmasıdır ve eski, basit sınıflandırma yöntemlerinden biridir. Bu algoritma, seçilen bir gözlemin kendisine en yakın olan gözlem arasındaki yakınlığı kullanarak sınıflandırma yapar. KNN, veri noktaları arasındaki Öklid mesafesini kullanır ve veriler arasında komşular elde eder. k değeri kullanıcı tarafından belirlenen bir sabittir ve bu değerin seçimi önemlidir; dikkatli seçilmesi gerekmektedir (Gonaygunta, 2023). Çalışmada k değeri veri boyutu ve yapısına bağlı olarak belirlenmiştir. SVM, en yaygın olarak

kullanılan sınıflandırma yöntemlerinden biridir. Sınıflandırma ve regresyon analizi için kullanılan denetimli öğrenme algoritmasıdır. SVM, doğrusal veya doğrusal olmayan sınıflandırmaları verimli bir şekilde gerçekleştirebilir. Bu, sınıflar arasında en iyi boşluğu bularak ve sınırlar çizerek yapmaktadır. Kenar boşlukları, sınıflar arasındaki aralığı maksimize ederek sınıflandırma hatalarını en aza indirir (Mahesh, 2020). LR, denetimli bir MÖ algoritmasıdır ve bir kategorik bağımlı değişkenin olasılığını tahmin etmek için ikili sınıf etiketlerinde kullanılır (Gonaygunta, 2023). Bu bağımlı değişken, 1 (evet/doğru) veya 0 (hayır/yanlış) olan verileri içeren ikili bir değişkendir. RF, denetimli bir MÖ algoritmasıdır ve sınıflandırma ile regresyon analizinde kullanılabilir. Birden fazla DT'nin tahminlerini bir araya getirir. Büyük verileri kümeler ve küçük ağaçlar oluşturur; küçük ağaç sayısı arttıkça kesinlik artar (Vatansever et al., 2021). DT, en çok kullanılan denetimli öğrenme algoritmalarından biridir. DT, düğüm, dal ve yapraktan oluşur. Her düğüm, özellik üzerindeki yapılan testi, her dal, yapılan test sonucunu ve her yaprak ise düğümde bulunan sınıf etiketini temsil eder (Nematzadeh et al., 2015). DT, regresyon ve sınıflandırma analizinde kullanılabilir.

2.4. Sınıflandırma Algoritmalarının Performansını Test Etme Ölçütleri

Çalışmada kullanılan sınıflandırma sonuçlarının ve başarı performansların belirlenmesinde çeşitli yaklaşımlar uygulanmıştır. Sınıflandırmada kullanılan algoritmaların performans değerlendirmesinde karmaşıklık matrisleri (confusion matrix) oluşturulmuş ve bu matrisler kullanılarak kesinlik (precision), duyarlılık (recall), f1 skoru (f1 score), doğruluk (accuracy), işlem karakteristik eğrisi (ROC-AUC curve), log loss (logaritmik kayıp) gibi metrikler aracılığıyla algoritma performanslarının başarı oranları karşılaştırılmıştır.

İkili sınıflandırmada, problem için elde edilen sonuçlar Pozitif (Positive-P) ve Negatif (Negative-N) olarak etiketlenmektedir. 2x2 karmaşıklık matrisi, olası dört sonuç için her biri tarafından tahmin edilen örneklerin sayısını göstermektedir. Bu tahminler; doğru pozitif (True Positive-TP), yanlış pozitif (False Positive-FP), doğru negatif (True Negative-TN) ve yanlış negatif (False Negatif-FN) kullanılarak değerlendirilir (Ozcift & Gulten, 2011). Kullanılan sınıflandırıcıların performans ölçütlerini türetmek için Tablo 2'de gösterilen karmaşıklık matris tablosu kullanılmaktadır.

Tablo 2. Karmaşıklık matrisi.

	Gerçek Pozitif (1)	Gerçek Negatif (0)
Tahmin Pozitif (1)	True Positive (TP)	False Positive (FP)
Tahmin Negatif (0)	False Negative (FN)	True Negative (TN)

TP: Talasemi hastası olarak etiketlenmiş örneğin talasemi hastası olması

FP: Talasemi hastası olmayan bir örneğin talasemi hastası olarak etiketlenmesi

TN: Talasemi hastası olmayan bir örneğin hasta olmaması

FN: Talasemi hastası olan bir örneğin talasemi hastası olmadığının etiketlenmesi olarak açıklanabilir.

2.4.1. Kesinlik

Kesinlik metriği, oluşturulan modelde pozitif olarak sınıflandırılan örneklerin ne kadarının gerçekten pozitif olduğunu göstermektedir. İyi bir sınıflandırıcıda kesinlik değerinin 1 olması beklenir. Payda değeri (TP + FP) ne kadar büyürse, kesinlik değeri o kadar azalır. Kesinlik değeri aşağıdaki formül (1) ile hesaplanmaktadır.

$$Kesinlik = TP/(TP + FP) \quad (1)$$

2.4.2. Duyarlılık

Duyarlılık metriği; oluşturulan modelde pozitif olarak sınıflandırılan örneklerin ne kadarının gerçekten pozitif olduğunu göstermektedir. İyi bir sınıflandırıcıda duyarlılık değerinin 1 olması beklenir. Payda değeri (TP + FN) ne kadar büyürse, duyarlılık değeri o kadar azalır. Duyarlılık değeri aşağıdaki formül (2) ile hesaplanmaktadır.

$$Duyarlılık = TP/(TP + FN) \quad (2)$$

2.4.3. F1 Skoru

F1 Skoru, kesinlik ve duyarlılık metrikleri arasındaki dengeyi gösterir ve bu metriklerin harmonik ortalamasını kullanarak hesaplanır (Sevli, 2022). Genellikle doğruluk değerinden daha kapsamlı bir metrik olduğu kabul edilir. Duyarlılık ve kesinlik değeri ne kadar büyük olursa, f1 skor değeri de o kadar büyük olur. F1 skor değeri aşağıdaki formül (3) ile hesaplanmaktadır.

$$F1\ Skoru = 2\ x\ (Duyarlılık\ x\ Kesinlik)/(Duyarlılık + \ Kesinlik) \quad (3)$$

2.4.4. Doğruluk

Doğruluk, oluşturulan modelin genel başarısını göstermektedir. Veri setinin dengeli dağılması durumunda doğruluk metriği etkili bir performans göstergesi olarak kabul edilebilir. Doğruluk değeri aşağıdaki formül (4) ile hesaplanmaktadır.

$$Doğruluk = (TP + TN) \,/\, (TP + FP + TN + FN) \quad (4)$$

2.4.5. ROC-AUC Eğrisi

ROC bir olasılık eğrisi olarak adlandırılabilir. Duyarlılık ve FP ile oranından elde edilir. Eksende (0,0) ve (1,1) noktaları arasında yer almaktadır. AUC, ROC eğrisi altında kalan alanı temsil eder ve 0 ile 1 aralığında değer almaktadır. AUC değeri ne kadar 1'e yakın olursa model performans başarısı o kadar yüksektir denilebilir (Eröz, 2010). Model yetersiz ise AUC değeri 0 veya 0'a yakın bir değer alır.

2.4.6. Log Loss

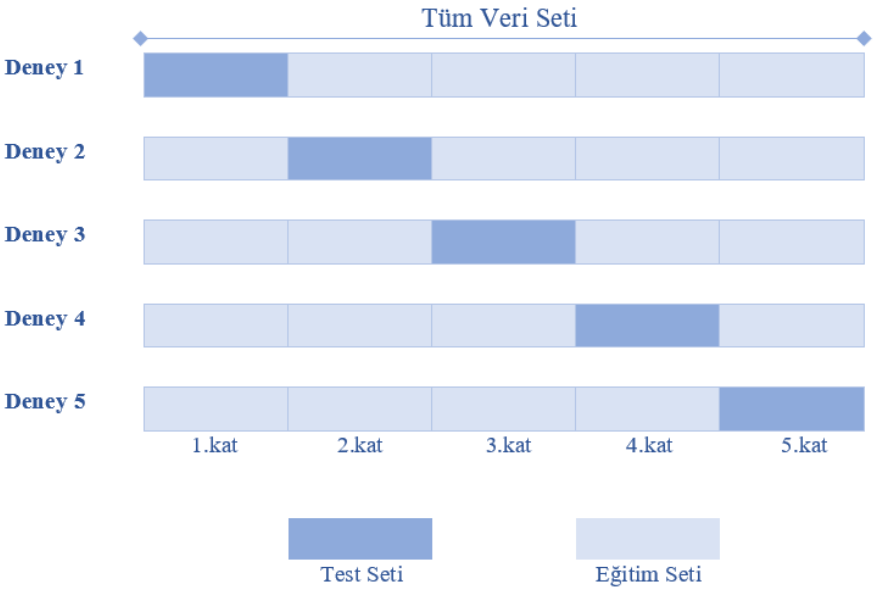
Log Loss değeri, çalışmada yapılan tahmindeki olasılık değerlerine dayanmakta olup sınıflandırma problemleri için önemli bir ölçüttür. Bu ölçüt her bir örnek için tahmin edilen olasılık dağılımı ile gerçek sınıf etiketlerini kullanmaktadır. Olasılıkların, gerçek sınıf etiketlerine yakınlığını hesaplamaktadır. Log loss değerleri ne kadar düşük olursa çalışmada uygulanan model başarısı o kadar yüksek olmaktadır. Log Loss değeri aşağıdaki formül (5) ile hesaplanmaktadır. Log loss değeri her bir iterasyon için hesaplanır ve daha sonra hesaplanan bu değerlerin ortalaması alınmaktadır.

$$LogLoss = -\frac{1}{n}\sum_{i=0}^{n}[y_i \log(p) + (1 - y_i) \log(1 - p)] \quad (5)$$

n: Veri setinde bulunan örnek sayısı
y: Gerçek sınıf etiketi (0,1)
p: Tahmin edilen olasılık

2.5. K Katlı Çapraz Doğrulama

K katlı çapraz doğrulama, oluşturulan modelin performansını değerlendirmede önemli bir adımdır. k değerinin seçimi, performans başarısı açısından oldukça önemlidir. Genel olarak, literatürde k değeri sıklıkla 5 veya 10 olarak belirtilmektedir (Nti et al., 2021). Ancak, bu değerler veri setine bağlı olarak her çalışmada farklılık gösterebilir. Şekil 5'te 5 adet k değeri için eğitim ve test verilerine göre çapraz doğrulama adımları gösterilmiştir.



Şekil 5. K katlı çapraz doğrulama.

3. Bulgular ve Tartışma

Veri seti, Erzurum Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesi'ne gelen hastalardan oluşmaktadır. Veri setinde, 324 talasemi hastası ve 301 sağlıklı birey olmak üzere toplam 625 hasta bulunmaktadır. Veri seti, gerekli veri ön işleme adımlarından geçerek sınıflandırma için hazır hale getirilmiştir. Sınıflandırmaya başlamadan önce, veri seti %70 eğitim ve %30 test verisi olarak ikiye ayrılmıştır. Bu çalışmada, sınıflandırma yöntemleri kullanılarak talasemi hastalığı tahmini yapmak için farklı modeller oluşturulmuştur. MÖ yöntemlerinden NB, KNN, SVM, LR, RF ve DT kullanılmıştır. Dengeli dağılmayan veri setlerinde, oluşturulan modellerin performansını değerlendirmek için doğruluk ölçütü tek başına yeterli olmayabilir. Bu nedenle, kullanılan sınıflandırma yöntemlerinin performansı, kesinlik, duyarlılık, f1 skoru, doğruluk, işlem karakteristik eğrisi, log loss gibi istatistiksel performans metrikleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

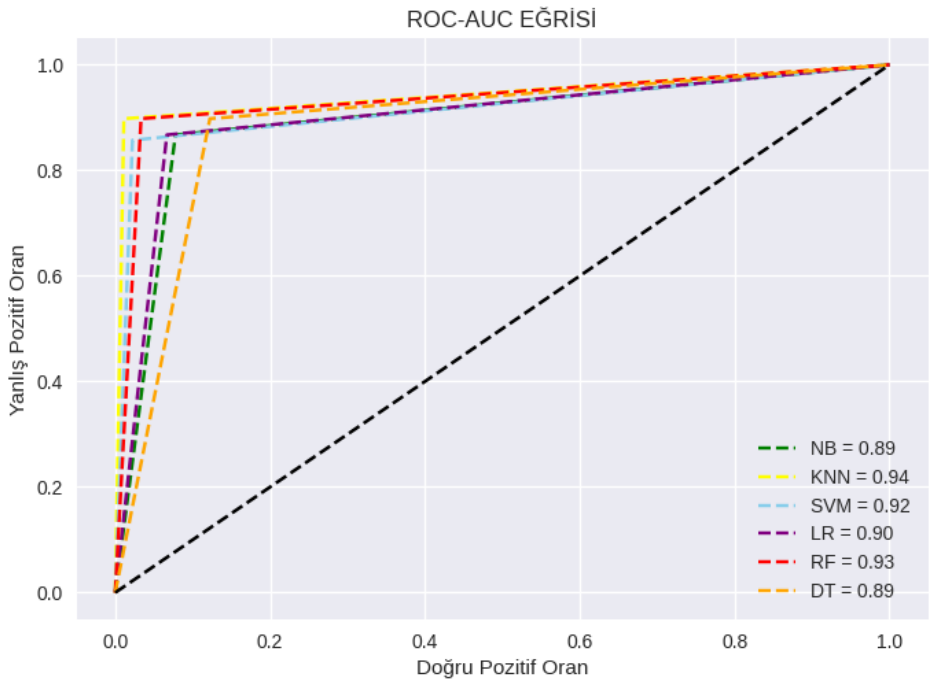
Tablo 3. Çalışmada kullanılan sınıflandırma yöntemlerinin performans yüzdeleri.

Yöntem	Keskinlik (%)	Duyarlılık (%)	F1 – Skor (%)	AUC (%)	Doğruluk (%)	K Katlı Çapraz Doğrulama (%)
NB	89.55	89.36	89.37	89.55	89.36	90.40
KNN	94.58	94.15	94.15	**94.25**	**94.14**	87.52
SVM	92.22	91.49	91.48	92.12	91.48	91.84
LR	90.15	89.89	89.90	90.14	89.89	89.12
RF	93.35	93.09	93.09	93.06	93.08	**93.92**
DT	87.32	87.23	87.24	89.11	87.23	92.48

Tablo 3'te görüldüğü üzere, sınıflandırma yöntemlerinin keskinlik, duyarlılık, f1 skor, doğruluk gibi başarı sonuçları verilmiştir. Çalışmada her bir yöntem için belirli parametre değerleri, başarı

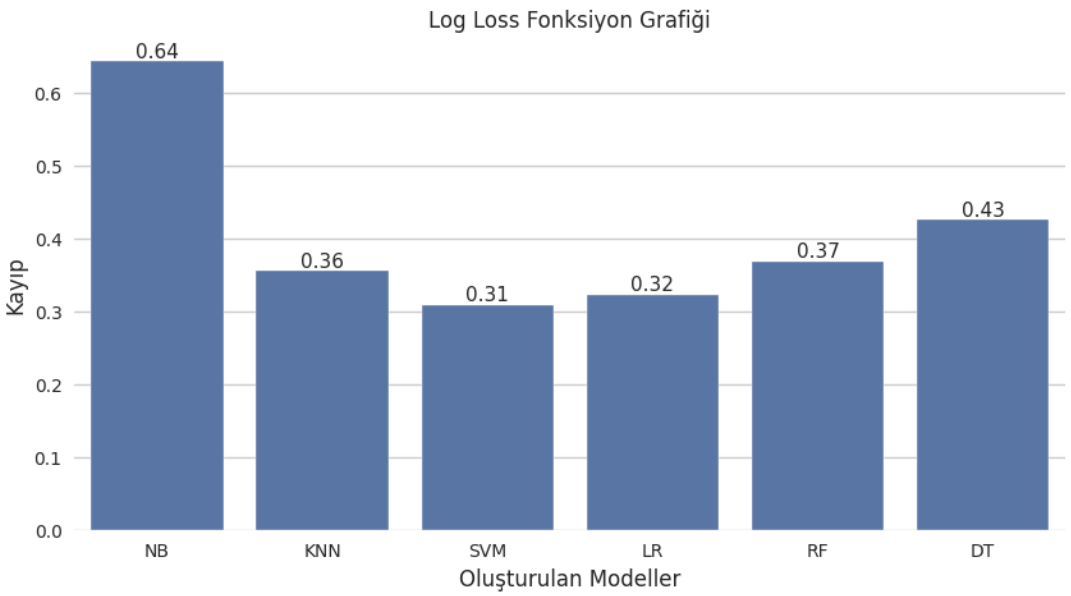
sonuçlarına göre belirlenmiştir. Örneğin, KNN için 'n_neighbors' parametesi 2 ile 17 arasında tüm değerler denenmiş ve en optimum değer 11 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, uzaklık ölçütü olarak 'minkowski' ölçüm yöntemi kullanılmıştır. SVM için 'linear' çekirdek fonksiyonu kullanılmıştır. LR için 'solver' parametresi 'lbfgs' ve 'random_state' parametresi 42 olarak belirlenmiştir. 'random_state' parametresi, sınıflandırma aşamasında veri setinde farklı yerlerden ayrım yaparak ezberlemenin önüne geçilmesini sağlar. RF için karar ağacı sayısı 20 olarak seçilmiş ve karar ağaçlarındaki elde edilen değerlerin ortalaması ile sonuç üretilmiştir. DT için ağaç derinliği, yani 'max_depth' parametresi 5 olarak belirlenmiştir. Ağaç derinliği, kök düğüm ile oluşan yaprak arasındaki yolu belirtir ve ağacın maksimum derinliğini ifade eder. Sınıflandırmada kullanılan parametreler için farklı değerler verilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiş, en uygun olan parametreler tercih edilmiştir.

Çalışmada kullanılan 6 sınıflandırma yönteminin doğruluk değerlerine bakıldığında, tüm yöntemlerin genel olarak başarılı olduğu söylenebilir. Deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, performans değerlendirmeleri şu şekilde açıklanabilir: Hiçbir yöntem uygulanmadan elde edilen sonuçlara göre %94.14 doğruluk değeri ile KNN, %93.08 doğruluk değeri ile RF, %91.48 doğruluk değeri ile SVM, %89.89 doğruluk değeri ile LR, %89.36 doğruluk değeri ile NB ve %87.23 doğruluk değeri ile DT başarılı performanslar göstermiştir. MÖ sınıflandırma yöntemlerine k katlı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde k değeri 5 olarak alınmıştır. K katlı çapraz doğrulama uygulandıktan sonra sırasıyla %93.92 doğruluk değeri ile RF, %92.48 doğruluk değeri ile DT, %91.84 doğruluk değeri ile SVM, %90.40 doğruluk değeri ile NB, %89.12 doğruluk değeri ile LR ve %87.52 doğruluk değeri ile KNN elde edilmiştir. KNN sınıflandırma algoritması, k katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanılmadan önce %94.14 doğruluk değeri ile en başarılı performansı göstermiş olup, bu yöntemde %94.58 keskinlik, %94.15 duyarlılık ve %94.15 f1-skoru değerleri elde edilmiştir. En düşük başarı performansı ise %87.23 doğruluk değeri ile DT sınıflandırma yöntemi olmuştur. K katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanıldıktan sonra %93.92 doğruluk değeri ile RF sınıflandırma algoritması en başarılı performansı göstermiş olup, bu yöntemde %93.35 keskinlik, %93.09 duyarlılık ve %93.09 f1-skoru değerleri elde edilmiştir. En düşük başarı performansı ise %87.52 doğruluk değeri ile KNN sınıflandırma yöntemi olmuştur.

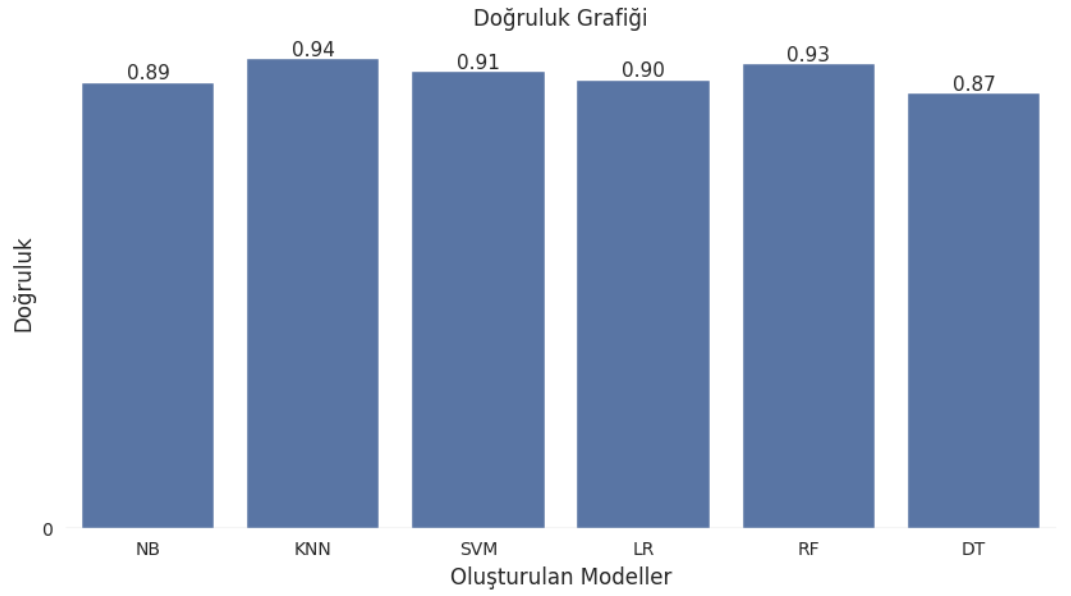


Şekil 6. Deneysel sonuçların ROC-AUC eğrisi.

Çalışmada sonucunda, Şekil 6'da görüldüğü gibi, NB, KNN, SVM, LR, RF ve DT sınıflandırma yöntemlerinin sırasıyla, k katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanılmadan elde edilen ROC eğrisi ve AUC değerleri gösterilmiştir. Grafikte (0,0) noktasından (1,1) noktasına giden siyah eğri, ROC eğrisinin anlamlandırılmasında bir referans noktası olarak kullanılmaktadır. Bu eğrinin altında kalan alan, grafiğin %50'sini oluşturmaktadır ve başarılı bir sınıflandırmada bu eğri üzerinde grafik oluşması beklenmektedir. Çalışma sonucunda %94 ile en yüksek AUC değerine sahip olan KNN yöntemi, %89 ile en düşük AUC değerine sahip olan NB ve DT sınıflandırma yöntemleri olarak belirlenmiştir. Sırası ile %93 AUC değeri ile RF, %92 AUC değeri ile SVM, %90 AUC değeri ile LR, %89 AUC değeri ile NB ve %89 AUC değeri ile DT sınıflandırma yöntemleri elde edilmiştir. Bu değerler, oluşturulan yöntemlerin yüksek doğrulukla sınıflandırma yapabildiğini göstermektedir.



Şekil 7. Log loss fonksiyon grafiği.



Şekil 8. Doğruluk değeri grafiği.

Çalışmada, her iterasyon için kayıp değerler incelenmiş ve bu kayıp değerlerin ortalamaları hesaplanmıştır. Kayıp değerlerin ortalamasını elde etmek amacıyla log loss fonksiyonu kullanılmıştır. Her sınıflandırma algoritması için ayrı ayrı log loss fonksiyonu çalıştırılmış ve Şekil 7'de gösterildiği gibi, bulunan kayıp değer ortalamaları barplot grafiği ile sunulmuştur. Log loss değeri ne kadar düşükse, modelin başarısı o kadar yüksek olmaktadır. Log loss fonksiyonu ile elde edilen en düşük ortalama kayıp değeri, SVM yöntemi ile 0.31 olarak bulunmuş; Şekil 8'de görüldüğü üzere, SVM yönteminde doğruluk değeri 0.91 olarak elde edilmiştir. Log loss fonksiyonu sonucunda elde edilen ortalama kayıp değerler sırasıyla; 0.32 LR, 0.36 KNN, 0.37 RF, 0.43 DT ve 0.64 NB olarak

belirlenmiştir. Her bir iterasyon için doğruluk değerleri ise başarı sırasına göre; 0.94 SVM, 0.93 RF, 0.91 SVM, 0.90 LR, 0.89 NB ve 0.87 DT olarak elde edilmiştir.

Tablo 4. Literatürde yer alan çalışmalar ile gerçekleştirilen çalışmanın karşılaştırılması.

Çalışma Adı	Uygulanan Modeller	Başarılı Model	Doğruluk
Anemi hastalığının yapay sinir ağları yöntemleri kullanılarak sınıflandırılması (Yağmur et al., 2023)	LVQ, CLNN, PRNN, SOM	PRNN	%99.88
An Application of Machine Learning to Thalassemia Diagnosis (Liu, 2024)	PCA-LR, PLS	PLS	%92.50
Discrimination of β-thalassemia and iron deficiency anemia through extreme learning machine and regularized extreme learning machine based decision support system (Çil et al., 2020)	LR, KNN, SVM, ELM, RELM	SVM	%94.37
Applications of Artificial Intelligence in Thalassemia: A Comprehensive Review (Ferih et al., 2023)	KNN, NB, DT, MLP	MLP	%92
Thalassemia Prediction using Machine Learning Approaches (Devanath et al., 2022)	KNN, LR, SVM, NB, RF, ADABOOST, Xgboos, DT, MLP, Gradient Boosting	ADABOOST	%100
The TVGH-NYCU Thal-Classifier: Development of Machine-Learning Classifier for Differentiating Thalassemia and Non-Thalassemia Patients (Fu et al., 2021)	SVM	SVM	%76
Gerçekleştirilen Çalışma	NB, KNN, SVM, LR, RF, DT	KNN	%94.14

Tablo 4'te görüldüğü üzere, literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Bu tarama sonucunda, çalışmaya benzer diğer araştırmalarda kullanılan başarılı modeller ve bu modellerin doğruluk oranları listelenmiştir. Diğer çalışmalarda, bu çalışmada kullanılan modellerden farklı modeller uygulanmıştır; bunlar arasında LVQ, CLNN, PRNN, SOM, PCA-LR, PLS, ELM, RELM, MLP, ADABOOST, Xgboos, Gradient Boosting gibi yöntemler yer almaktadır. Tabloda yer alan çalışmaların doğruluk sonuçlarına göre, ADABOOST yönteminin %100 başarı performansı ile en başarılı yöntem olduğu söylenebilir. %76 başarı performansı ile SVM, diğer çalışmalardaki oranlara göre daha düşük bir başarı göstermiştir. Gerçekleştirilen çalışma, SVM yöntemi ile %94.14 doğruluk elde ederek oldukça yüksek bir başarı göstermiştir. Veri setinde veri azlığı ve parametre eksikliği modellerimizi daha yüksek doğruluk değerine ulaşılamamasının sebebi olarak gösterilebilir.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Kalıtsal hastalıkların her geçen gün artış gösterdiği ve dünya genelinde yaygın bir gen hastalığı olan talasemi, erken teşhis açısından büyük önem taşımaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte tıp alanında MÖ yöntemlerinin kullanımı yaygınlaştırılmıştır. MÖ sınıflandırma yöntemleri, hastalıkların erken teşhis ve tedavi süreçlerinin iyileştirilme açısından büyük potansiyele sahiptir. Bu

çalışmada, MÖ kullanılarak talasemi hastalığı tahmin edilmesi ve bu tahminle birlikte talasemi ile ilişkili risklerin en aza indirilip, var olan uygun tedavi yöntemleriyle daha kaliteli bir yaşam sürülmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Çalışmada, MÖ yöntemleri kullanılarak 625 hastanın özellikleri analiz edilmiştir. Bu analiz için 6 farklı sınıflandırma yöntemi uygulanmıştır; NB, KNN, SVM, LR, RF, DT. Çalışmada, genel performans açısından en başarılı ve en başarısız yöntemler, kullanılan MÖ yöntemleri dikkate alınarak yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Çalışma ile kişilerin talasemi hastası olup olmadıklarını tahmin edebilecek modeller oluşturulması amaçlanmıştır.

İlk olarak veri seti analizi yapılmış ve hemoglobin, hemoglobin a, hemoglobin a2, hemoglobin f, mcv bağımsız değişkenlerin, bireylerin talasemi hastası olmasında en etkili öznitelikler olduğu görülmüştür. Ancak öznitelikler tek başına talasemi hastalığını belirlemek için yeterli olmamaktadır; bu nedenle diğer performans metrikleri de incelenmiştir. Veri ön işleme adımları kapsamında eksik veri kontrolü ve aykırı değerlerin ele alınması gerçekleştirilmiştir. Veri seti, %70 eğitim, %30 test verisi olarak ikiye ayrılmıştır. Veri ön işleme adımları sonrasında veri seti modelleme için hazır hale getirilmiştir.

NB, KNN, SVM, LR, RF, DT algoritmaları için modeller oluşturulmuştur. İlk olarak, hiçbir yöntem uygulanmadan her bir yöntemin için performans sonuçları alınmıştır. Daha sonra, eğitim ve test verisi olarak ayrılan veri setinde sapmaların önüne geçmek amacıyla k katlı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmış ve her model için ayrı performans sonuçları elde edilmiştir. Oluşturulan modellerin performans ölçütleri olarak kesinlik, duyarlılık, f1 skoru, doğruluk, işlem karakteristik eğrisi ve log loss gibi istatistiksel performans metrikleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Çalışmada, hiçbir yöntem uygulanmadan kurulan modeller arasında KNN yöntemi en yüksek doğruluk değeri olan %94.14 ve AUC değeri olan %94 ile en başarılı sonuçları vermiştir. DT yöntemi ise %87.23 doğruluk ve %89 AUC değerleri ile en düşük performansı göstermiştir. K katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanıldıktan sonra RF yöntemi en yüksek doğruluk değeri olan %93.92'yi, KNN yöntemi ise en düşük doğruluk değeri olan %87.52'yi elde etmiştir. K katlı çapraz doğrulama uygulandıktan sonra KNN yönteminin performansında küçük bir azalma görülmüştür.

Log loss fonksiyonu ile her bir iterasyon için kayıp değerler hesaplanmış ve ortalamaları Şekil 7'de gösterilmiştir. Kayıp değerleri ne kadar düşükse, model performansı o kadar yüksek olmaktadır. Log loss fonksiyonu sonucunda SVM yöntemi 0.31 kayıp değeri ile en düşük, NB yöntemi ise 0.64 kayıp değeri ile en yüksek sonuçları vermiştir. Şekil 8'de, her bir iterasyonda modellerden elde edilen başarı değerlerinin ortalamaları verilmiştir. SVM yöntemi 0.94 doğruluk değeri ile en yüksek, DT yöntemi ise 0.87 doğruluk değeri ile en düşük doğruluk değerini elde etmiştir.

Çalışmada değerlendirilen performans metriklerine göre, %94.14 başarı oranı ile KNN yönteminin talasemi hastalığının teşhisinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği sonucuna

ulaşılmıştır. Ayrıca, kullanılan diğer yöntemlerin başarı performanslarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Literatürdeki farklı veri setleri ve parametrelerle yapılan MÖ sınıflandırma yöntemleri, talasemi tahmininde başarılı performans sonuçları elde etmiştir. Çalışmanın özgünlüğü, Erzurum Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesine gelen hastalardan oluşan veri seti ve kullanılan farklı parametrelerle sağlanmıştır. Bu çalışma ile bireylerin talasemi hastası olup olmadıklarının doğru bir şekilde erken teşhis edilmesi sağlanarak doktorların hastalık için erken ve doğru karar vermesine olanak tanınacaktır. Gelecekte yapılacak çalışmalar, daha büyük veri setleri üzerinde ve farklı parametreler eklenerek, derin öğrenme yöntemleri ile hibrit modeller oluşturmayı ve bu modellerle etkili tahminleme ve analizler yapmayı hedeflemektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Akgül, İ., Kaya, V., Karavaş, E., Aydın, S., & Baran, A. (2024). A Novel Artificial Intelligence-Based Hybrid System to Improve Breast Cancer DetectionUsing DCE-MRI. *BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES. TECHNICAL SCIENCES, 72*(3).

Alzubi, J., Nayyar, A., & Kumar, A. (2018). Machine learning from theory to algorithms: an overview. Journal of physics: conference series,

Colab. (2024). *Google Colaboratory*. Retrieved 2024 from https://colab.research.google.com/

Çil, B., Ayyıldız, H., & Tuncer, T. (2020). Discrimination of β-thalassemia and iron deficiency anemia through extreme learning machine and regularized extreme learning machine based decision support system. *Medical hypotheses*, *138*, 109611.

Devanath, A., Akter, S., Karmaker, P., & Sattar, A. (2022). Thalassemia Prediction using Machine Learning Approaches. 2022 6th International Conference on Computing Methodologies and Communication (ICCMC),

Eröz, B. (2010). *Veri yapısına bağlı olarak Roc eğrisi altında kalan alana ilişkin istatistiksel yöntemlerin karşılaştırılması* Sağlık Bilimleri Enstitüsü].

Farzaliyev, E., Saihood, Q., & Sonuç, E. (2023). Çocuklarda Anemi Hastalığının Teşhisinde Topluluk Öğrenme Yöntemlerinin Kullanılması. 1 st International Conference on Recent Academic Studies,

Ferih, K., Elsayed, B., Elshoeibi, A. M., Elsabagh, A. A., Elhadary, M., Soliman, A., Abdalgayoom, M., & Yassin, M. (2023). Applications of artificial intelligence in thalassemia: A comprehensive review. *Diagnostics*, *13*(9), 1551.

Fu, Y., Liu, H., Lee, L., Chen, Y., Chien, S., Lin, J., Chen, W., Cheng, M., Lin, P., & Lai, J. (2021). The TVGH-NYCU Thal-Classifier: Development of a Machine-Learning Classifier for Differentiating Thalassemia and Non-Thalassemia Patients. Diagnostics (Basel) 2021; 11 (9): 1725. *DOI: https://doi. org/10.3390/diagnostics11091725. PMID: https://www. ncbi. nlm. nih. gov/pubmed/34574066*.

Gao, J., & Liu, W. (2022). Advances in screening of thalassaemia. *Clinica Chimica Acta*, *534*, 176-184.

Gonaygunta, H. (2023). Machine learning algorithms for detection of cyber threats using logistic regression. *Department of Information Technology, University of the Cumberlands*.

Ibrahim, I., & Abdulazeez, A. (2021). The role of machine learning algorithms for diagnosing diseases. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, *2*(01), 10-19.

Karaaziz, M., & Okyayuz, Ü. H. (2020). Bir talasemi hastasının hastalık ile uyumluluğunun incelenmesi: olgu sunumu. *Cukurova Medical Journal*, *45*(1), 362-369.

Karadağ, K. (2021). Kan vermeye elverişli donörlerin makine öğrenme yöntemleri ile tespiti. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *8*(15), 508-514.

Laengsri, V., Shoombuatong, W., Adirojananon, W., Nantasenamat, C., Prachayasittikul, V., & Nuchnoi, P. (2019). ThalPred: a web-based prediction tool for discriminating thalassemia trait and iron deficiency anemia. *BMC medical informatics and decision making*, *19*, 1-14.

Liu, S. (2024). An Application of Machine Learning to Thalassemia Diagnosis. *Journal of Computer and Communications*, *12*(2), 211-230.

Mahesh, B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR).[Internet]*, *9*(1), 381-386.

Masala, G. L., Golosio, B., Cutzu, R., & Pola, R. (2013). A two-layered classifier based on the radial basis function for the screening of thalassaemia. *Computers in biology and medicine*, *43*(11), 1724-1731.

Mohammed, M. Q., & Al-Tuwaijari, J. M. (2021). A Survey on various Machine Learning Approaches for thalassemia detection and classification. *Turkish Journal of Computer and Mathematics Education (TURCOMAT)*, *12*(13), 7866-7871.

Nematzadeh, Z., Ibrahim, R., & Selamat, A. (2015). Comparative studies on breast cancer classifications with k-fold cross validations using machine learning techniques. 2015 10th Asian control conference (ASCC),

Nti, I. K., Nyarko-Boateng, O., & Aning, J. (2021). Performance of machine learning algorithms with different K values in K-fold cross-validation. *International Journal of Information Technology and Computer Science*, *13*(6), 61-71.

Ozcift, A., & Gulten, A. (2011). Classifier ensemble construction with rotation forest to improve medical diagnosis performance of machine learning algorithms. *Computer methods and programs in biomedicine*, *104*(3), 443-451.

Phirom, K., Charoenkwan, P., Shoombuatong, W., Charoenkwan, P., Sirichotiyakul, S., & Tongsong, T. (2022). DeepThal: A Deep Learning-Based Framework for the Large-Scale Prediction of the α+-Thalassemia Trait Using Red Blood Cell Parameters. *Journal of Clinical Medicine*, *11*(21), 6305.

Sevli, O. (2022). Farklı sınıflandırıcılar ve yeniden örnekleme teknikleri kullanılarak kalp hastalığı teşhisine yönelik karşılaştırmalı bir çalışma. *Journal of Intelligent Systems: Theory and Applications*, *5*(2), 92-105.

Vatansever, B., Aydın, H., & Çetinkaya, A. (2021). Heart Disease Prediction with Machine Learning Algorithm Using Feature Selection by Genetic Algorithm. *Bilim, Teknoloji ve Mühendislik Araştırmaları Dergisi*, *2*(2), 67-80.

Yağmur, N., Temurtaş, H., & İdris, D. (2023). Anemi Hastalığının Yapay Sinir Ağları Yöntemleri Kullanılarak Sınıflandırılması. *Journal of Scientific Reports-B*(008), 20-34.

Korkut, Ş. G., Kocabaş, H., Kurban, R. (2024). A Comparative Analysis of Convolutional Neural Network Architectures for Binary Image Classification: A Case Study in Skin Cancer Detection. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2008-2022.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2008-2022, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1515451

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

A Comparative Analysis of Convolutional Neural Network Architectures for Binary Image Classification: A Case Study in Skin Cancer Detection

Şerife Gül KORKUT[1], Hatice KOCABAŞ[2], Rifat KURBAN[3*]

Abstract

In this study, a comprehensive comparative analysis of Convolutional Neural Network (CNN) architectures for binary image classification is presented with a particular focus on the benefits of transfer learning. The performance and accuracy of prominent CNN models, including MobileNetV3, VGG19, ResNet50, and EfficientNetB0, in classifying skin cancer from binary images are evaluated. Using a pre-trained approach, the impact of transfer learning on the effectiveness of these architectures and identify their strengths and weaknesses within the context of binary image classification are investigated. This paper aims to provide valuable insights for selecting the optimal CNN architecture and leveraging transfer learning to achieve superior performance in binary image classification applications, particularly those related to medical image analysis.

Keywords: Convolutional Neural Networks (CNNs), Transfer Learning, Binary Image Classification, CNN Architecture Comparison, Skin Cancer Detection.

İkili Görüntü Sınıflandırma için Evrişimsel Sinir Ağı Mimarilerinin Karşılaştırmalı Analizi: Cilt Kanseri Tespitinde Bir Vaka Çalışması

Öz

Bu çalışmada, ikili görüntü sınıflandırması için Evrişimsel Sinir Ağı (CNN) mimarilerinin kapsamlı bir karşılaştırmalı analizi sunulmuş ve transfer öğreniminin faydalarına vurgu yapılmıştır. MobileNetV3, VGG19, ResNet50 ve EfficientNetB0 gibi önde gelen CNN modellerinin ikili görüntülerden cilt kanseri sınıflandırmadaki performans ve doğruluğu değerlendirilmiştir. Önceden eğitilmiş bir yaklaşım kullanılarak, transfer öğreniminin bu mimarilerin etkinliği üzerindeki etkisi araştırılmış ve ikili görüntü sınıflandırması bağlamında güçlü ve zayıf yönleri belirlenmiştir. Bu makale, optimal CNN mimarisinin seçimi ve transfer öğreniminden yararlanarak ikili görüntü sınıflandırma uygulamalarında, özellikle tıbbi görüntü analiziyle ilgili olanlarda, üstün performans elde etme konusunda değerli içgörüler sağlamayı amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Evrişimsel Sinir Ağları (CNN'ler), Transfer Öğrenimi, İkili Görüntü Sınıflandırma, CNN Mimari Karşılaştırması, Cilt Kanseri Tespiti.

[1,2,3]Abdullah Gül University, Department of Computer Engineering, 38080, Kayseri, Türkiye,
serifegul.korkut@agu.edu.tr hatice.kocabas@agu.edu.tr rifat.kurban@agu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 12.07.2024 **Kabul/Accepted:** 14.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Skin cancer, comprising melanoma and non-melanoma skin cancers, is a pervasive and increasingly prevalent form of cancer, primarily arising from melanocytes and epidermal cells (Craythorne and Al-Niami, 2017). The urgent need for accurate and efficient skin cancer detection methods drives this study, which explores the transformative potential of transfer learning for binary image classification. Given the high incidence of skin cancer and its potential impact on public health, the utilization of CNN architectures with transfer learning has shown promise in improving diagnostic accuracy, as demonstrated in numerous studies, including the work by Dildar et al. (2021).

Conventional skin cancer detection techniques typically depend on dermatologists manually examining patients; in this case, the keen eyes of experienced professionals are vital in spotting possible lesions. However, the development of artificial intelligence, particularly CNNs, is causing a paradigm shift in dermatological diagnosis, as it does in many other fields. This technological advancement creates opportunities for automated analysis of dermatoscopic images, showing promise for more accurate and reliable skin lesion detection.

The challenge in skin cancer detection extends beyond simply designing robust CNN architectures. The complexity lies in effectively refining their performance for accurate binary image classification. While CNNs offer a systematic and objective approach to analyzing dermatoscopic images, surpassing the subjectivity of traditional methods, optimizing their capabilities for accurate cancer identification remains a key focus in this evolving field. However, these CNNs' efficacy isn't only a function of how sophisticated their architecture is; it also has to do with how well they adjust to the unique characteristics of dermatological photos. The focus of binary classification for skin cancer diagnosis is on differentiating critical characteristics that clearly indicate the presence or absence of malignancy.

The primary objective of this paper is to assess different CNN architectures' performance while taking transfer learning's subtle effects into account. We want to know how well models like VGG-19, ResNet50, MobileNetV3, AlexNet, and EfficientNetB0 adapt to the complexity of skin cancer binary classification by using pre-trained weights. The objective of this research is to expose the innate advantages and disadvantages of every design, offering valuable perspectives on their suitability and efficiency in practical situations.

The significance of this study lies in its potential to identify optimal CNN architectures for binary image classification in skin cancer diagnosis. It is also anticipated that this research will elucidate the strategic application of transfer learning to enhance the performance of these systems, especially in scenarios characterized by limited datasets. By conducting a comparative analysis of

models trained on the "Skin Cancer Binary Classification Dataset," valuable insights are sought that are expected to shape the future trajectory of automated skin cancer detection.

The rest of the paper is organized as follows: section 2 gives a brief summary of the literature, section 3 describes the dataset, and the CNN methods used, section 4 gives the results and the final concluding marks are given in section 5.

2. Related Works

CNNs have emerged as a powerful tool for image classification, demonstrating exceptional ability to automatically extract relevant features from input data (Ullah & Mahmoud, 2021). Within the domain of medical image analysis, CNNs have shown significant promise for automating diagnostic tasks, including skin cancer detection (Dildar et al., 2021).

Previous research has explored the performance of various CNN architectures for binary image classification, including prominent models such as ResNet, MobileNet and EfficientNet (Tan, 2019). These studies highlight the importance of selecting architectures that balance accuracy with computational efficiency, particularly when applied to resource-constrained settings (Sobczak & Kapela, 2022).

Transfer learning has further enhanced the capabilities of CNNs by allowing models to leverage knowledge gained from previous training on large datasets (Prima & Bouhorma, 2020). This approach has proven particularly valuable in medical image analysis, where datasets are often limited, and has been successfully applied to classify Alzheimer's disease stages using neuroimaging data (Tufail et al., 2021). The use of pre-trained models can significantly improve the performance of CNNs in tasks like anomaly detection and classification, which has implications for fields like malware detection and cognitive radio (Suciu et al., 2019; Geng et al., 2022).

Despite these advancements, challenges remain in optimizing CNN architectures for specific medical image analysis tasks, particularly for accurate and robust skin cancer detection. Existing research often focuses on general image classification tasks, such as hyperspectral image classification (Bai et al., 2019), or utilizes datasets that may not fully represent the complexity and variability of dermatoscopic images.

Transfer learning techniques are widely adopted due to the limited size of medical datasets. Abdulridha and Savaş (2022) employed data augmentation to mitigate the class imbalance in the ISIC dataset, significantly enhancing model performance. Their DenseNet121 model reached a 99.6% accuracy, surpassing other state-of-the-art techniques like ResNet-50 and EfficientNet, which achieved accuracies of 98.1% and 98.5%, respectively. Similarly, Islam and Panta (2024) applied five transfer learning approaches, including ResNet-50, MobileNet, InceptionV3, DenseNet-169, and

InceptionResNetV2, to the ISIC dataset, with ResNet-50 yielding an accuracy of 93.5%.They utilized data augmentation and fine-tuned transfer learning models, where ResNet-50 again stood out with a precision of 0.94 and an F1 score of 0.86. Rashid et al. (2022) applied MobileNetV2 to classify melanoma and benign lesions using the ISIC-2020 dataset, achieving an accuracy of 98.2%.

This research addresses these limitations by conducting a comprehensive comparative analysis of prominent CNN architectures specifically tailored for binary image classification in skin cancer detection. We utilize a specialized dataset and investigate the impact of transfer learning on model performance, seeking to identify optimal architectures and strategies for achieving superior accuracy in this critical diagnostic domain.

3. Material and Methods

The method used to classify skin cancer using the Kaggle Skin Cancer Binary Classification Dataset is described in this section. A total of five different CNN architectures—VGG19, MobileNetV3, AlexNet, ResNet50, and EfficientNetB0—were included in the comparison. These previously trained models were adjusted and assessed on different test sets using transfer learning. Furthermore, effective model training was enabled by Kaggle's cloud-based architecture with T4X2 GPU acceleration. By employing these approaches, the research seeks to improve the models' capacity to identify patterns in skin cancer, with an emphasis on effectiveness, efficiency, and generalization over a range of complexity.

3.1. Dataset Description

The Kaggle Skin Cancer Binary Classification Dataset was used in this study. The dataset consists of a total of 288 skin lesion images, evenly distributed between the two classes. There are 144 images labeled as "Cancer" and 144 images labeled as "Non-Cancer."

There are two primary subdirectories within the dataset organization:

1. Cancer Class Images:
    - Training Images: cancer/training/
    - Testing Images: cancer/testing/
    - Total Images: 144
2. Non-Cancer Class Images:
    - Training Images: non_cancer/training/
    - Testing Images: non_cancer/testing/
    - Total Images: 144

The JPEG format ensures a consistent representation for model compatibility across all pictures. The image distribution between the 'Cancer' and 'Non-Cancer' classes is balanced with an equal number of images in each, which is essential to avoid biases during model training and evaluation.

The dataset was preprocessed using many procedures in order to make it ready for model training: For every class, the original data set was divided into testing and training sets. In order to assess the model's generalization ability, this part enables it to be trained on an independent set of pictures and assessed on an independent set. During pre-processing, each class's picture file names were randomly shuffled. By doing this, inadvertent biases that may result from categorizing the photos are reduced. Keras ImageDataGenerator was used to apply data augmentation to the training set, producing augmented images through arbitrary transformations like rotation, flipping, and zooming. This process exposes the model to a wider range of variables, enhancing its generalization capacity.

3.2. CNN Architectures for Comparison

Figure 1 illustrates the process of transfer learning using a pre-trained CNN, which enables a model to adapt to a new task by leveraging insights from prior training. It delineates the process into distinct phases: first, input images for model training are introduced, either pre-processed or raw; second, a pre-trained CNN, potentially from large datasets like ImageNet, transfers its parameters to the initial layers of the new model. Subsequently, fine-tuning adjusts these parameters for the specific task through iterative training with the new dataset. The model's efficacy is then evaluated using metrics like accuracy and precision, leading to the reporting of performance and findings. Additionally, the diagram underscores the versatility of employing diverse pre-trained CNN models such as MobileNetV3, VGG19, EfficientNetB0, ResNet50, and AlexNet, across various tasks, including cancer classification.

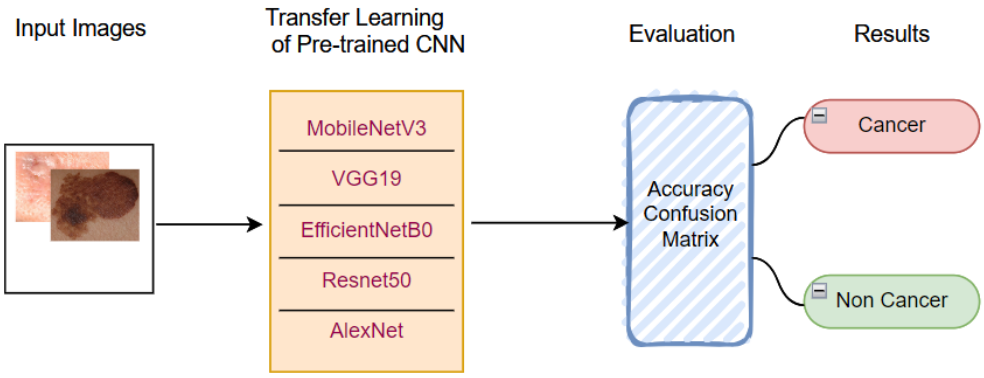


Figure 1. General architecture of the proposed research study.

3.2.1 VGG19

VGG19, a 19-layer Deep Convolutional Neural Network architecture, is known for its structural simplicity and efficient training on large datasets due to its numerous parameters (Li et al., 2022). It primarily comprises completely linked layers after a series of sequentially stacked, small-sized (3x3) convolutional layers.

Its construction is simple structurally. Its tiny depth and core size can improve learning capacity. Because there are a lot of parameters, it can be trained efficiently on big data sets.

Numerous applications, including the automated diagnosis of retinopathy of prematurity, have made extensive use of VGG19 (Huang et al., 2020). Furthermore, for better performance, VGG19 has been used in conjunction with other models. As an example, ensemble networks that include several VGG19 designs have demonstrated great accuracy in the identification of diabetic retinopathy (Hasan & Aleef, 2019). Also, VGG19 has been effectively incorporated into a number of architectures to improve voice processing. As an illustration of the potency of merging these models, (Kashani et al., 2019) integrated VGG19 into the VGG19-UNet architecture for voice augmentation. Furthermore, Jia & Li (2022) demonstrated the adaptability of VGG19 in various applications by using it in AE-VGG19 models for feature extraction. These integrations demonstrate how versatile and effective VGG19 is at improving speech-related tasks by combining creative architectural designs.

3.2.2 MobileNetV3

MobileNetV3, a specialized architecture renowned for its efficient and light design, is geared for mobile and edge device performance (Sandler et al., 2018). It stands out for being straightforward, having little processing overhead, and utilizing cutting-edge methods like inverse residuals and linear bottlenecks. The model's activation and input preprocessing properties amplify its distinct qualities. MobileNetV3 is well-suited for on-device inference on devices with constrained resources since it integrates modules such as Inverted Bottleneck blocks to develop inventive designs like Self-Attention MobileNet (Garg et al., 2021).

It is a simple model with few parameters and a cheap computing cost. It uses cutting-edge methods including linear bottlenecks and inverse residuals. Its input preprocessing and activation features make it noteworthy.

In addition, MobileNetV3 integrates the h_swish activation function and the SE attention mechanism to improve network performance, especially in situations where computing resources are few (Guo-zhan et al., 2023). Tasks including vehicle-pedestrian detection and skin disease categorization have demonstrated its efficiency and flexibility, demonstrating its versatility across various applications (Hu et al., 2022; Deng & Wu, 2022).

3.2.3 AlexNet

After winning the 2012 ImageNet competition, AlexNet, a groundbreaking deep learning architecture, has had a major impact on computer vision research (Russakovsky et al., 2015). Compared to earlier models, this architecture's eight layers provided a deeper structure and larger convolutional filters, which made it possible to learn more complicated features. Its capabilities were further improved by the use of Rectified Linear Unit (ReLU) activation functions and Local Response Normalization (LRN) layers (Tinnathi & Sudhavani, 2022).

Compared to earlier models, a deeper structure and larger size convolutional filters enable the learning of more complex features. It makes use of Local Response Normalization (LRN) layers and ReLU activation functions.

Additionally, AlexNet has been improved and changed in many research to increase its effectiveness in particular activities. To improve feature extraction capabilities, for example, researchers have suggested adding new layers and modules (Xu et al., 2021); talking about how different preprocessing techniques and convolution kernel sizes affect model performance (Bu et al., 2022); and using AlexNet as a feature extractor in conjunction with other algorithms, such as SVM, for classification tasks (Al-Mekhlafi et al., 2022).

3.2.4 ResNet50

ResNet50 is a 50-layer deep neural network design that is well-known for using residual blocks to make deep neural network training easier. Identity Mapping requires features like small-sized convolutions and transition layers, which are included in the architecture of ResNet50 (Mvoulana et al., 2021). Because they solve the problem of disappearing gradients, these residual blocks are essential in facilitating the development of deeper networks (Liu et al., 2022).

Deeper networks may be created thanks to the connections found in residual blocks, which lessen the issue of vanishing gradients. Features like small-sized convolutions and transition layers are part of Identity Mapping.

In order to improve feature extraction and resilience, researchers have also improved the ResNet50 model by adding more modules like the convolutional block attention module (CBAM) (Du et al., 2023). Furthermore, research has demonstrated that ResNet50's convolutional layers' depth is adequate for completely extracting visual features, improving performance on tasks like image classification (Wang et al., 2022).

3.2.5 EfficientNetB0

The base model of the EfficientNet series, EfficientNetB0, is renowned for its balanced construction and composite scaling approach that maximizes depth, width, and resolution (Kamiri et al., 2022). This model's efficiency in terms of both classification accuracy and computing complexity has led to its widespread implementation in a variety of applications (Laschowski et al., 2021).

The model's structure is balanced, and its depth, breadth, and resolution are all increased. A good place to start for advanced transfer and feature learning.

Its application in the diagnosis of retinal diseases and the prediction of picture credibility in the identification of fake news highlights its wide range of applications and influence in several fields (Singh & Sharma, 2021).

3.3 Transfer Learning Implementation

Using the procedures listed below, five CNN transfer learning models were developed and applied to the dataset.

1. A Dense layer with two output units that corresponded to the binary classification job was used to replace the final classification layer of each pre-trained model.

2. During training, all of the base models' layers aside from the recently added Dense layers were frozen to protect previously learned data.
3. Models were trained with categorical cross-entropy loss and assembled using the Adam optimizer with a learning rate of 0.00001. Models were assessed on a different test set after training on enhanced training data.

Through the use of these transfer learning methodologies, models are better able to distinguish between patterns associated with skin cancer within the particular dataset utilized in this work by using characteristics from a varied dataset like ImageNet.

In conclusion, this approach used a variety of CNN architectures with transfer learning to classify skin cancer cases. The method took performance and efficiency into account at different model complexity levels. To give a more reliable assessment, every model was also trained and evaluated thirty times, with the results averaged. The models' resilience and capacity for generalization were intended to be enhanced by the chosen preprocessing methods and transfer learning approaches.

3.4 Experimental Setup

Using the T4X2 GPU that Kaggle offered, we were able to utilize its cloud-based architecture to harness the computational capacity needed to train deep neural networks, greatly accelerating the model training process. Additionally, it made optimal use of processing resources and allowed for quicker iterations. Kaggle Notebooks, a platform that gives users access to powerful GPUs, was used to conduct the research, with the T4X2 GPU providing substantial processing power for the quick training of intricate deep learning models.

4. Result and Discussion

This section presents a thorough comparison study of CNN architectures for binary image classification tasks, with a focus on the Skin Cancer dataset. The evaluation was conducted using the following metrics also summarized in Table 1: Average Accuracy, Total Execution Time, Precision (Cancer), Recall (Cancer), F1-Score (Cancer), Precision (Non-Cancer), Recall (Non-Cancer), F1-Score (Non-Cancer), and Overall Accuracy. The analysis clarifies the subtleties of various CNN architectures' effectiveness, particularly when using transfer learning strategies. Through an examination of individual outcomes for every model, this research offers valuable perspectives on the wider consequences of CNN architecture choice and transfer learning techniques in relation to the categorization of skin cancer.

4.1 AlexNet

Despite being a CNN architectural pioneer, AlexNet only showed an average accuracy of 66.78% over 30 iterations. There appears to be a significant imbalance between the cancer (35%) and non-cancer (89%) accuracy scores. With a recall of 67%, Cancer performed comparatively better. But the overall classification report and accuracy indicate that AlexNet might not be as reliable for this particular binary image classification task. It has the fastest execution with 333.09 seconds.

Table 1. Performance metrics and definitions.

Metric	Definition
Average Accuracy	The average percentage of skin cancer images correctly classified by each model
Total Execution Time	The time taken by each model to complete the classification task
Precision (Cancer)	The proportion of images correctly classified as cancerous out of all images the model classified as cancerous.
Recall (Cancer)	The proportion of cancerous images correctly identified by the model.
F1-Score (Cancer)	The harmonic mean of Precision (Cancer) and Recall (Cancer), providing a balanced measure of model performance for cancer classification.
Precision (Non-Cancer)	The proportion of images correctly classified as non-cancerous out of all images the model classified as non-cancerous.
Recall (Non-Cancer)	The proportion of non-cancerous images correctly identified by the model.
F1-Score (Non-Cancer)	The harmonic mean of Precision (Non-Cancer) and Recall (Non-Cancer), providing a balanced measure of model performance for non-cancer classification.
Overall Accuracy	The average accuracy of each model across classifying both cancerous and non-cancerous images.

4.2 EfficientNet

EfficientNet achieved an average accuracy of 69.36%, outperforming AlexNet. Better discriminative capacity was demonstrated by the precision values for both cancer (38%) and non-cancer (86%), which were more evenly distributed. Recall numbers (non-cancer: 78%, cancer: 50%) add to a performance that is generally more dependable. The reduced execution time of 512.05 seconds highlights the effectiveness of EfficientNet in managing activities related to binary image categorization.

4.3 MobileNetV3

With precision and recall numbers showing disparities between Cancer (precision: 25%, recall: 60%) and Non-Cancer (precision: 83%, recall: 53%), MobileNetV3 demonstrated an average accuracy of 59.97%. It's possible that MobileNetV3 isn't the best option for this particular binary image classification task because of its lower accuracy and differences in performance measures. To improve its performance, more research or adjustment might be required. It has an average execution time compared to others, with a total execution time of 399.00 seconds.

4.4 ResNet50

ResNet showed itself to be a strong performer, averaging 75.10% accuracy. A robust discriminative model was bolstered by the well-balanced accuracy values for Cancer (39%) and Non-Cancer (90%). The recall values (72%, 72%, and 69% for cancer and non-cancer, respectively) highlight Resnet's superior performance in binary image classification tasks. With a total execution time of 471.04 seconds, ResNet strikes a balance between efficiency and precision, making it a strong option.

4.5 VGG19

VGG19 showed competitive performance, averaging 72.63% accuracy. The precision values for Non-Cancer (95%) and Cancer (43%) show that the categorization strategy is balanced. The effectiveness of VGG19 was further supported by the well-distributed recall values for both classes. For real-time applications, the 828.54 second total execution time presents certain practical issues.

4.6 Overall Comparison

This study shows that CNN architectures for skin cancer classification trade off performance balance, accuracy, and speed. ResNet50 is the best at both accurately classifying skin cancer and striking a balance between precision and recall, as seen by its superior average accuracy (75.10%) and F1-Score (Cancer) (50%). Even though it loses some accuracy, MobileNetV3 has the quickest execution time (399.00s), which makes it perfect for applications where speed is of the essence, such as real-time screening. While VGG19 has the greatest F1-Score (Non-Cancer) (81%) and emphasizes non-cancer categorization, it is not as accurate overall as ResNet50. In the end, the best model selection depends on the requirements of the application. MobileNetV3 may be appropriate if real-

time screening is the top priority. ResNet50 could be the ideal option for a conclusive diagnosis requiring a high degree of precision. VGG19 may be useful for applications that need to strike a compromise between accuracy and non-cancer categorization.

Table 2. Quantitative classification results of different CNN architectures.

	AlexNet	**EfficientNet**	**MobilNetV3**	**ResNet50**	**VGG19**
Mean Accuracy	66.78%	69.36%	59.97%	75.10%	72.63%
Total Runtime	333s	512s	399s	471s	823s
Precision (Cancer)	35%	38%	25%	39%	43%
Recall (Cancer)	67%	50%	60%	69%	86%
F1-Score (Cancer)	46%	43%	35%	50%	57%
Precision (Non-Cancer)	89%	86%	83%	90%	95%
Recall (Non-Cancer)	67%	78%	53%	72%	70%
F1-Score (Non-Cancer)	76%	82%	65%	80%	81%
Overall Accuracy	67%	73%	54%	71%	74%

5. Conclusion

To sum up, this research explored the field of binary image classification for the purpose of identifying skin cancer, with a particular emphasis on comparing different CNN architectures and making strategic use of transfer learning. The study employed well-known CNN models to the Skin Cancer Binary Classification Dataset, such as ResNet50, MobileNetV3, VGG19, AlexNet and EfficientNet.

The results show that the models' performance in binary image classification tasks is highly influenced by the CNN architecture selected. Top performances EfficientNet and ResNet50 demonstrated a fair trade-off between execution time and accuracy. However, MobileNetV3 performed worse, highlighting how crucial it is to choose the right architecture for a given task.

The results highlight how transfer learning might improve CNN's performance in diagnosing skin cancer, especially in situations when datasets are few.

For future studies, scientists may try optimizing CNN architectures to perform better on particular subtypes of skin cancer or look at how well models generalize to a variety of dermatological datasets. Furthermore, improvements in transfer learning methodologies and the investigation of new CNN architectures may enhance the precision and effectiveness of automated systems for the detection of skin cancer.

This study makes a significant contribution to the area of medical image analysis by directing the development of automated techniques for detecting skin cancer and encouraging further advancements in diagnostic precision.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Al-Mekhlafi, Z.G., Senan, E.M., Rassem, T.H., Mohammed, B.A., Makbol, N.M. et al. (2022). Deep learning and machine learning for early detection of stroke and haemorrhage. *Computers, Materials & Continua*, 72(1), 775-796. https://doi.org/10.32604/cmc.2022.024492

Al-saedi, D. K. A., & Savaş, S. (2022). Classification of Skin Cancer with Deep Transfer Learning Method. *IDAP-2022 : International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium*, 202-210. https://doi.org/10.53070/bbd.1172782

Bai, X., Shang, X., Zhong, S., Hu, P., & Chang, C. (2019, May). Iterative constrained energy minimization convolutional neural network for hyperspectral image classification. *Algorithms, Technologies, and Applications for Multispectral and Hyperspectral Imagery XXV*. https://doi.org/10.1117/12.2519046

Bu, Y., Jiang, X., Tian, J., Hu, X., Han, L., Huang, D., … & Luo, H. (2022). Rapid argnondestructive detecting of sorghum varieties based on hyperspectral imaging and convolutional neural network. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 103(8), 3970-3983. https://doi.org/10.1002/jsfa.12344

Craythorne, E., & Al-Niami, F. (2017). Skin tumours: Skin cancer. Medicine, 45(7), 431-434. https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2017.04.003

Deng, T. and Wu, Y. (2022). Simultaneous vehicle and lane detection via mobilenetv3 in car following scene. *Plos One*, 17(3), e0264551. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0264551

Dildar, M., Akram, S., Irfan, M., Khan, H. U., Ramzan, M., Mahmood, A. R., … & Mahnashi, M. H. (2021). Skin cancer detection: a review using deep learning techniques. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(10), 5479. https://doi.org/10.3390/ijerph18105479

Du, X., Si, L., Li, P., & Yun, Z. (2023). A method for detecting the quality of cotton seeds based on an improved resnet50 model. *Plos One*, 18(2), e0273057. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0273057

Garg, S., Mohanty, D. P., Thota, S. P., & Moharana, S. (2021). A simple approach to image tilt correction with self-attention mobilenet for smartphones. *In Proceedings of the British Machine Vision Conference 2021* (pp. 1-12). https://doi.org/10.48550/arxiv.2111.00398

Geng, Y., Huang, J., Yang, J., & Zhang, S. (2022). Spectrum sensing for cognitive radio based on feature extraction and deep learning. *Journal of Physics Conference Series*, 2261(1), 012016. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2261/1/012016

Guo-zhan, W., Feng, A., Gu, C., & Liu, X. (2023). Yolo-dfd: a lightweight method for dog feces detection based on improved yolov4. *Journal of Sensors*, 2023, 1-11. https://doi.org/10.1155/2023/5602595

Hasan, M.K., & Aleef, T.A. (2019). Automatic Mass Detection in Breast Using Deep Convolutional Neural Network and SVM Classifier. https://doi.org/10.48550/arxiv.1907.04424

Hu, J., Qi, Y., & Wang, J. (2022). Skin disease classification using mobilenet-rsesk network. *Journal of Physics: Conference Series*, 2405(1), 012017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2405/1/012017

Huang, Y., Vadloori, S., Chu, H., Kang, E., Wu, W., & Fukushima, Y. (2020). Deep learning models for automated diagnosis of retinopathy of prematurity in preterm infants. *Electronics*, 9(9), 1444. https://doi.org/10.3390/electronics9091444

Islam, M. S., & Panta, S. (2024). Skin cancer images classification using transfer learning techniques. *arXiv*.

Jia, X., & Li, D. (2022). TFCN: Temporal-Frequential Convolutional Network for Single-Channel Speech Enhancement. https://doi.org/10.48550/arxiv.2201.00480

Kamiri, J., Wambugu, G. M., & Oirere, A. M. (2022). A comparative study of deep learning and transfer learning in detection of diabetic retinopathy. International *Journal of Computer Applications Technology and Research*, 11(07), 247-254. https://doi.org/10.7753/ijcatr1107.1001

Kashani, H. B., Jodeiri, A., Goodarzi, M. M., & Rezaei, I. S. (2019). Speech enhancement via deep spectrum image translation network. *In Proceedings of the 2019 26th National and 4th International Iranian Conference on Biomedical Engineering (ICBME)* (pp. 1-7). IEEE. https://doi.org/10.1109/ICBME49163.2019.9030421

Laschowski, B., McNally, W., Wong, A., & McPhee, J. (2021). Computer vision and deep learning for environment-adaptive control of robotic lower-limb exoskeletons. In Proceedings of the Annual International *Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)* (pp. 4631-4635). IEEE. https://doi.org/10.1109/EMBC46164.2021.9630064

Li, Y., Zheng, H., Huang, X., Chang, J., Hou, D., & Lu, H. (2022). Research on lung nodule recognition algorithm based on deep feature fusion and mkl-svm-ipso. *Scientific Reports*, 12(1). https://doi.org/10.1038/s41598-022-22442-3

Liu, Y., Tang, K., Cai, W., Chen, A., Zhou, G., Li, L., … & Liu, R. (2022). MPC-STANet: Alzheimer's disease recognition method based on multiple phantom convolution and spatial transformation attention mechanism. *Frontiers in Aging Neuroscience*, 14. https://doi.org/10.3389/fnagi.2022.918462

Mvoulana, A., Kachouri, R., & Akil, M. (2021). Fine-tuning convolutional neural networks: A comprehensive guide and benchmark analysis for glaucoma screening. *In Proceedings of the 2020 25th International Conference on Pattern Recognition (ICPR)* (pp. 4677-4684). IEEE. https://doi.org/10.1109/icpr48806.2021.9412199

Prima, B. and Bouhorma, M. (2020). Using transfer learning for malware classification. The International Archives of the Photogrammetry *Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, XLIV-4/W3-2020, 343-349. https://doi.org/10.5194/isprs-archives-xliv-4-w3-2020-343-2020

Rashid, J., Ishfaq, M., Ali, G., Saeed, M. R., Hussain, M., Alkhalifah, T., Alturise, F., & Samand, N. (2022). Skin cancer disease detection using transfer learning technique. *Applied Sciences*, 12(11), 5714. https://doi.org/10.3390/app12115714

Russakovsky, O., Deng, J., Su, H., Krause, J., Satheesh, S., Ma, S., … & Li, F. (2015). ImageNet large scale visual recognition challenge. International *Journal of Computer Vision*, 115(3), 211-252. https://doi.org/10.1007/s11263-015-0816-y

Sandler, M., Howard, A., Zhu, M., Zhmoginov, A., & Chen, L. (2018). Mobilenetv2: inverted residuals and linear bottlenecks. *2018 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*. https://doi.org/10.1109/cvpr.2018.00474

Singh, B. and Sharma, D. K. (2021). Predicting image credibility in fake news over social media using multi-modal approach. *Neural Computing and Applications*, 34(24), 21503-21517. https://doi.org/10.1007/s00521-021-06086-4

Sobczak, S., & Kapela, R. (2022). Hybrid restricted Boltzmann machine–convolutional neural network model for image recognition. *IEEE Access*, 10, 24985-24994. https://doi.org/10.1109/access.2022.3155873

Suciu, O., Coull, S. E., & Johns, J. (2019). Exploring adversarial examples in malware detection. *2019 IEEE Security and Privacy Workshops (SPW)*, 8-14. https://doi.org/10.1109/spw.2019.00015

Tan, M. (2019). EfficientNet: Rethinking model scaling for convolutional neural networks. *International Conference on Machine Learning (ICML)*. https://doi.org/10.48550/arxiv.1905.11946

Tinnathi, S., & Sudhavani, G. (2022). Copy-move forgery detection using superpixel clustering algorithm and enhanced GWO-based AlexNet model. *Cybernetics and Information Technologies*, 22(4), 91-110. https://doi.org/10.2478/cait-2022-0041

Tufail, A., Ma, Y., Kaabar, M., Rehman, A., Khan, R., & Cheikhrouhou, O. (2021). Classification of initial stages of Alzheimer's disease through PET neuroimaging modality and deep learning: Quantifying the impact of image filtering approaches. *Mathematics*, 9(23), 3101. https://doi.org/10.3390/math9233101

Ullah, I., & Mahmoud, Q. (2021). Design and development of a deep learning-based model for anomaly detection in IoT networks. *IEEE Access*, 9, 103906-103926. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3094024

Wang, Y., Chun, X., Zhu, B., Wang, M., Wang, T., Ni, P., …, & Hu, J. (2022). A new non-invasive tagging method for leopard coral grouper (Plectropomus leopardus) using deep convolutional neural networks with PDE-based image decomposition. *Frontiers in Marine Science*, 9, 1093623. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1093623

Xu, Y., Zhao, B., Zhai, Y., Chen, Q., & Zhou, Y. (2021). Maize diseases identification method based on multi-scale convolutional global pooling neural network. *IEEE Access*, 9, 27959–27970. https://doi.org/10.1109/access.2021.3058267

Akıncıoğlu, U., Aydemir, Ö., Çil, A., Baydere, M. (2024). Yabancı Dilde Okunan Metnin Anlama Durumunun Fonksiyonel Yakın Kızılötesi Spektroskopisi Sinyalleri ve Ardışıl İleri İçsel Mod Fonksiyonu Seçme Yaklaşımı ile Otomatik Belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2023-2035.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2023-2035, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1517668

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Yabancı Dilde Okunan Metnin Anlama Durumunun Fonksiyonel Yakın Kızılötesi Spektroskopisi Sinyalleri ve Ardışıl İleri İçsel Mod Fonksiyonu Seçme Yaklaşımı ile Otomatik Belirlenmesi

Ural AKINCIOĞLU[1*], Önder AYDEMİR[2], Ahmet ÇİL[3], Muhammed BAYDERE[4]

Öz

Günümüzde, insanların bir yabancı dili hangi seviyede bildikleri daha çok sınavlarla tespit edilmektedir. Bu çalışmada ise katılımcıların yabancı dil olarak İngilizce dilinde bir metni okurken fonksiyonel yakın kızılötesi spektroskopisi (fYKS) ile kaydedilen nöral aktivite sinyalleri kullanılarak ilgili metni anlayıp anlamadıkları otomatik olarak tespit edilmiştir. Önerilen metotta, ön işleme olarak doğrusal interpolasyon ve uyarlanabilir gürültüyle geliştirilmiş tamamlayıcı topluluk mod ayrıştırması (ICEEMDAN) sinyallere uygulanmıştır. ICEEMDAN ile sinyallerin içsel mod fonksiyon (IMF) bileşenleri türetilmiştir. Öznitelik çıkarma aşamasında ise sembolik toplam yaklaşım metodu ve basıklık, çarpıklık, standart sapma istatistiksel öznitelik kombinasyonu kullanılmıştır. Elde edilen öznitelikler, *k*-en yakın komşuluk (*k*-NN) sınıflandırıcısı ile sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma sonucunda eğitim veri setinde ardışıl ileri IMF seçme yaklaşımı ile en uygun IMF kombinasyonu belirlenmiştir. Önerilen ardışıl ileri IMF seçim metodu esaslı yaklaşım 16 sağlıklı katılımcı üzerinde uygulanmış ve *k*-NN sınıflandırıcısı ile test verilerinde %85,37 sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Sonuçlar, İngilizce metnin tümünün anlaşılma durumunun en etkin IMF kombinasyonu belirlenen beyin sinyalleri aracılığıyla yüksek doğrulukla *anladı/anlamadı* olarak sınıflandırılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Makine öğrenmesi, fYKS, Okuduğunu anlama, Ardışıl ileri yönlü IMF seçme.

Determining the Reading Comprehension Status of a Foreign Language Text Automatically with Functional Near Infrared Spectroscopy Signals and Sequential Forward Intrinsic Mode Function Selection Approach

Abstract

Nowadays, the level of knowledge of a foreign language is mostly determined by exams. In this study, neural activity signals recorded by functional near-infrared spectroscopy (fNIRS) while participants read a text in English as a foreign language are used to automatically determine the comprehension of the text. In the proposed method, linear interpolation and improved complementary ensemble empirical mode decomposition with adaptive noise (ICEEMDAN) were applied to the signals as preprocessing. With ICEEMDAN, intrinsic mode function (IMF) components were derived. In the feature extraction stage, the symbolic aggregate approximation method and the combination of kurtosis, skewness, and standard deviation statistical features were used. The extracted features were classified by the k-nearest neighbor (*k*-NN) classifier. The optimal IMF combination was determined by a sequential forward IMF selection approach using the training dataset. The proposed sequential forward IMF selection method-based approach was applied to 16 healthy participants and a classification accuracy of 85,37% was obtained with the k-NN Classifier on the test dataset. The results show that the comprehension of the whole English text can be classified as *understood/did not understand* with high accuracy through brain signals for which the most efficient IMF combination is determined.

Keywords: Machine learning, fNIRS, Reading comprehension, Sequential forward IMF selection.

[1,3]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü Of Teknoloji Fakültesi, Trabzon, Türkiye, uralakincioglu@ktu.edu.tr ahmetcil@ktu.edu.tr
[2]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Mühendislik Fakültesi, Trabzon, Türkiye, onderaydemir@ktu.edu.tr
[4]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Batı Dilleri ve Edebiyatı Bölümü Edebiyat Fakültesi, Trabzon, Türkiye, muhammedbaydere@ktu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 17.07.2024 **Kabul/Accepted:** 14.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

İnsanların yabancı dilde okuduğu metni anlayıp anlamadığının objektif bir şekilde değerlendirilerek bilinmesi hem eğitim hem de iş hayatında oldukça önemlidir. Bu değerlendirme, eğitim hayatında kişinin o yabancı dile ne kadar hâkim olduğu, kullanılan materyalin eğitime uygunluğunun belirlenmesi açısından önemliyken iş hayatında veya iş mülakatlarında yine yabancı dil hakimiyetinin değerlendirilmesi, bahsedilen konu hakkında bilgi sahibi olup olmadığının anlaşılması ve bahse geçen olaya motive olup olmadığının belirlenmesini sağlar. Okuduğunu anlama ile ilgili gerek veri setleri oluşturulup soru-cevap, boşluk doldurma gibi kişinin cevaplarına dayalı (Richardson ve ark., 2013; Rajpurkar ve ark., 2016; Kosicky ve ark., 2017; Sarah ve ark., 2014) gerekse göz izleme tekniği ve fizyolojik sinyaller birlikte kullanılarak (Omata ve Tanabe, 2016; Cheng ve ark., 2020; Mathur ve ark., 2021; Frank ve Aumeistere, 2022) veya sadece fizyolojik sinyaller kullanılarak (Ren ve ark., 2019; Midha ve ark., 2021; Schneegass ve ark., 2020; Yuan ve ark., 2014) yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Göz izleme ve fizyolojik sinyallerin kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, Omata ve Tanabe (2016) ikinci dilde metin okuma sırasında anlama derecesini tahmin etmek için elektroensefalografi (EEG), kan hacmi, solunum, deri iletkenliği, hemoensefalografi ve göz izleme verilerini kullanarak bir regresyon denklemi önermişlerdir. 5 farklı seviyedeki metinler okunurken kaydedilen fizyolojik sinyaller, anketler ile de ayrıca test edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar ile okuduğunu anlama seviyesi ve fizyolojik sinyaller arasında 0,82 oranında bir ilişki belirlemişlerdir. Göz izleme ve EEG verileri kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, Cheng ve ark. (2020) farklı renkteki görsellerin yabancı dilde okuduğunu anlamaya etkisini incelemiştir. İnceleme sonucunda, önemli içeriğin ve metindeki mantıksal yapının kavranmasında görselleştirmenin önemli olduğu ve bunlarla beraber okuduğunu anlama becerilerini geliştirdiği belirlenmiştir. Başka bir çalışmada ise, Mathur ve ark. (2021) yeni bir yapay sinir ağ mimarisi önermiştir. Çalışma, okuma sırasında senkronize olarak kaydedilen EEG ve göz izleme verilerini içermektedir. Önerilen mimari ile ana dilde okunan metnin EEG ve göz izleme verileri vasıtasıyla normal mi veya belirtilen bir görevle alakalı bir metin mi olduğu %69,79 doğrulukla belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise, Frank ve Aumeistere (2023) göz izleme ve EEG verilerinden oluşan bir derlem sunmuştur. Bu derlem, insanların cümle anlamalarını incelemek ve hesaplamalı dil modellerinin bilişsel geçerliliğini değerlendirmek için tasarlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, daha az tahmin edilebilir kelimelerin önemli ölçüde daha uzun okuma süreleri ve daha büyük N400 genlikleri oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Sadece fizyolojik sinyaller ile gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, Ren ve ark. (2019) fonksiyonel yakın kızılötesi spektroskopisi (fYKS) metodu kullanarak İngilizce/Çince çeviri sırasında beyin sinyalleri incelemiştir. Elde edilen sinyaller analiz edildiğinde bir dilden başka bir

dile geçildiği zaman prefrontal korteksin önemli ölçüde aktif olduğu belirlenmiştir. fYKS metodu kullanılarak okuma zorluk seviyeleri ile ilgili gerçekleştirilen bir çalışmada ise, Midha ve ark. (2021) kolay seviyesi katılımcının kendi alanında temel seviyede bir materyal okumasını, orta seviyesi daha önce hiç okunmamış bilimsel bir makaleyi okumasını, zor seviyesi ise orta seviye makale okurken belirlenen bir kelimeyi de saymasını içeren bir çalışma gerçekleştirdi. Gerçekleştirilen çalışma ile okuduğunu anlamanın Broca bölgesi ile büyük ölçüde ilişkili olduğu ve sol hemisferin daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. EEG kullanılarak yapılan bir çalışmada ise, Schneegass ve ark. (2020) yabancı dildeki bir metni okuma aşamasında bilinen ve bilinmeyen kelimeleri karşılaştırmıştır. Bilinen ve bilinmeyen kelimelerin N400 genliklerinde önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Yuan ve ark. (2014) hem EEG hem de makine öğrenmesini beraber kullanarak okuduğunu anlamayı tahmin etmeye çalıştıkları bir çalışmada ise, katılımcı son kelimesi çıkarılmış metni okumuş ve sonraki aşamada çoktan seçmeli verilen soruda o kelimeyi bulmaya çalışmıştır. 204 veri, metin okuma sırasında kaydedilmiştir. Sınıflandırıcı olarak ise Naive Bayes kullanılmıştır. Gerçekleştirilen sistem okuduğunu anlamayı %60 sınıflandırma doğruluğu ile tahmin etmiştir.

Literatürdeki çalışmalar daha çok beyin sinyalleri aracılığıyla kelime anlama durum değerlendirmesi, okunan metnin türünün belirlenmesi, okuma durumunda beyin bölgelerinin aktivasyonunun incelenmesi veya karşılaştırılması, göz izleme ile okuduğunu anlamada etkili olan durumların belirlenmesi üzerinedir. Sadece beyin sinyalleri kullanılarak tüm metni anlama durumu ile ilgili yapılan çalışmalarda ise yüksek sınıflandırma doğruluğu içeren bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada, İngilizce metnin tümünü okuduğunu anlama durumunu yüksek sınıflandırma doğruluğu ile *anladı*/*anlamadı* olarak belirleyen ardışıl ileri içsel mod fonksiyon (IMF) seçimi esaslı bir metot önerilmektedir. Buna ek olarak, ardışıl ileri IMF seçim prosedürü uygulanarak İngilizce okuduğunu anlama sırasında en etkili olan IMF kombinasyonu da belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen fYKS sinyallerine, ön işleme aşamasında doğrusal interpolasyon ve uyarlanabilir gürültüyle geliştirilmiş tamamlayıcı topluluk mod ayrıştırması (ICEEMDAN) uygulanmıştır. ICEEMDAN uygulanarak tüm sinyallerin IMF'leri elde edilmiştir. Öznitelik çıkarma aşamasında ise sembolik toplam yaklaşım (SAX) metodu ve basıklık, çarpıklık, standart sapma istatistiksel öznitelik kombinasyonu uygulanmıştır. Çıkarılan öznitelikler, *k*-en yakın komşuluk (*k*-NN) sınıflandırıcısı ile *anladı/anlamadı* olarak %85,37 sınıflandırma doğruluğu ile sınıflandırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Katılımcılar

Beynin nöral aktivitesi, yaş ortalaması 29,125 olan 16 sağlıklı katılımcıdan fYKS metodu ile kaydedilmiştir. Katılımcıların ana dilleri Türkçe idi ve hepsi farklı İngilizce bilgi seviyesine sahipti. Deney öncesi katılımcılardan herhangi bir nörolojik hastalık geçmişleri olmadığına dair sözlü onay alındı.

2.2. Kullanılan Metinler ve Sorular

Deneyde kullanılan tüm İngilizce materyaller Karadeniz Teknik Üniversitesi Batı Dilleri ve Edebiyatı Bölümü ile koordineli olarak hazırlanmıştır. Deneyde, her biri 53-77 kelime ve 3-9 cümleden oluşan farklı seviyelerde 30 metin ve her metne ait bir adet çoktan seçmeli soru kullanılmıştır. Çoktan seçmeli sorular hazırlanırken soruların ilgili metnin tümünü kapsayacak şekilde hazırlanmasına özen gösterilmiştir.

2.3. Deney Prosedürü

Monitörün karşısında rahat bir koltuğa oturan katılımcıya ekipmanlar takıldı ve deney bilgilendirme kılavuzu okundu. Bu kılavuzda, deney akışı hakkında bilgilerin yanı sıra öylesine işaretlemeleri engellemek ve deneyin güvenilirliğini artırmak için katılımcının boş bırakma hakkının olduğu bilgisi ve katılımcıdaki baskı ve stresi azaltmak böylece sadece gerçekten anladığını işaretlemesine teşvik etmek amacıyla herhangi bir yanlış yapması durumunda kimsenin onu yadırgamayacağının garantisi mevcuttu. Deney üç aşamadan oluşmaktaydı. İlk aşamada, katılımcı herhangi bir süre kısıtlaması olmadan ekranda beliren metni okudu. Buradaki tek kısıtlama katılımcının sadece ileriye dönük olarak metni okumasıydı yani bir kelimeyi sadece bir kere okuması istendi. Metni okuyan katılımcı klavyedeki boşluk tuşuna bastığında ikinci aşamaya geçildi. Bu aşamada katılımcıdan okuduğu metni anlama durumunu 1 ile 10 arasında puanlaması istendi. Katılımcı metni az anladığını düşünüyorsa 1-4 arasında, orta derece anladığını düşünüyorsa 5-7 arasında, iyi anladığını düşünüyor ise 8-10 arasındaki puanları deney başlarken ona verilen kağıtta kişisel değerlendirme puanı kısmına yazdı. Bu aşamayı tamamlayan katılımcı boşluk tuşuna basınca 3.aşamaya geçti. Bu aşamada okuduğu metinle alakalı 4 seçenekli çoktan seçmeli bir soru ekranda belirdi. Herhangi bir kısıtlaması olmayan katılımcı, karar verdiği seçeneği elindeki kağıtta çoktan seçmeli soru kısmına yazdı. Bu üç aşama, 30 farklı metin için tekrarlanmıştır. Sinyal kaydı, sadece

katılımcı metni okurken gerçekleştirilmiştir. Metinlerin ve beyin sinyal kaydının başlangıç-bitiş koordinasyonu MATLAB programında Psychtoolbox aracılığıyla yapılmıştır. Böylece tüm deney herhangi bir kişiye ihtiyaç duyulmadan sadece katılımcı, monitör ve klavyenin olduğu izole bir odada gerçekleştirilmiştir. Deney ortamı Şekil 1'de gösterilmiştir.

Şekil 1. Deney ortamı

2.4. fYKS Kaydı

fYKS, beyin aktivasyonunun serebral korteks yanıtındaki hemodinamik değişiklikleri izleyerek beyin aktivitesini ölçen optik bir nöro görüntüleme tekniğidir. Düşük güçlü yakın kızılötesi ışık, kafa derisinden kortekse yönlendirilir buradan kafa derisine dönen ışığın yoğunluğu tespit edilir. Böylece oksi-hemoglobin (OxyHB) ve deoksi-hemoglobin (DeOxyHB) değişiklikleri ölçülerek nöral aktivitenin bir yansıması olarak yorumlanır (Lawrance ve ark., 2018).

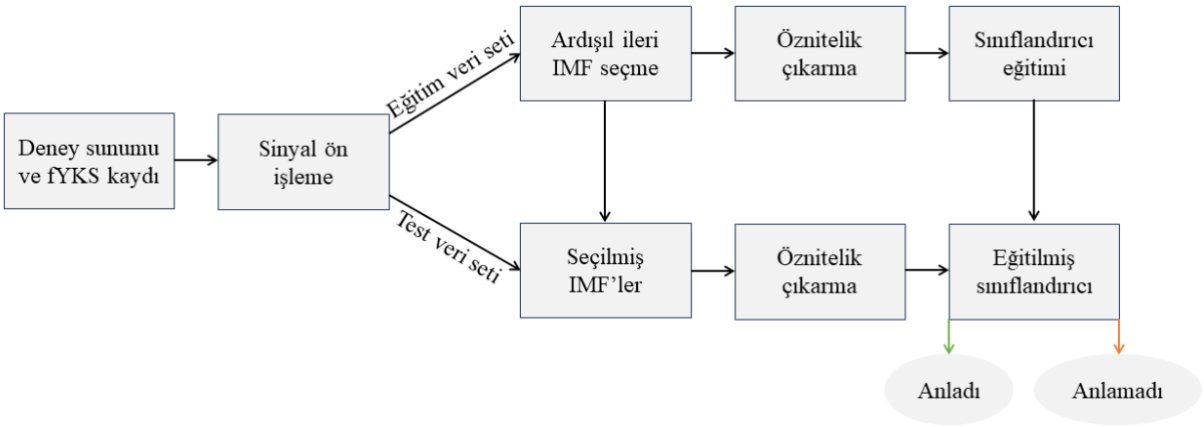
Veri kaydetme prosedürü, Karadeniz Teknik Üniversitesi Rektörlüğü Tıp Fakültesi Bilimsel Araştırmalar Etik Kurulu tarafından onaylanmıştır. Deney aşamasında fYKS sinyalleri, NIRX NIRSport2 cihazı ile 8 kaynak ve 8 dedektör aracılığıyla toplamda 20 kanaldan 10,1725 Hz örnekleme frekansı ile kaydedilmiştir.

Veri kaydı aşamasında iki bilgisayar ve bir fYKS kayıt cihazı kullanılmıştır. Bilgisayarların birinde deney sunumu gösterilirken diğerinde veri kaydı gerçekleştirilmiştir. Sinyal kayıtlarında her metin için ayrı ayrı metnin başlangıcında ve bitişinde işaretleyiciler kullanılmıştır. Toplamda 16 kişiden 480 veri kaydı yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, 480 verinin 274 tanesi kullanılmıştır. Kullanılacak veriler seçilirken *anladı*/*anlamadı* ayrımını doğru bir şekilde yapabilmek ve rastgele verilen cevapların oluşturacağı hataları en aza indirgemek için katılımcıların kişisel değerlendirme puanında 1-4 arasında puan verip çoktan seçmeli soru aşamasında yanlış cevapladığı metinlerin verileri ile 8-10 arasında kişisel değerlendirme puanı verip çoktan seçmeli soru aşamasında doğru

cevapladığı metinlerin verileri kullanıldı. Bunlar veri setinin altın doğru (*ing.* gold standard) verileri olarak adlandırılmıştır.

2.5. Önerilen Metot

Önerilen metodun blok diyagramı Şekil 2'de gösterilmiştir. İlk olarak deney sunumu LED monitör aracılığıyla katılımcıya gösterilirken fYKS kaydı gerçekleştirilir. Katılımcıdan elde edilen beyin sinyallerine, sinyal ön işleme aşamasında doğrusal interpolasyon ve ICEEMDAN metodu uygulanır. Eğitim veri setinde, ardışıl ileri IMF seçme metodu uygulanarak en yüksek sınıflandırma doğruluğunu verecek IMF kombinasyonu aranır. IMF'lerden öznitelikler çıkartılır ve *k*-NN sınıflandırıcısı kullanılarak sınıflandırılır. En yüksek sınıflandırma doğruluğu veren IMF kombinasyonu belirlenir ve test veri setinde sadece belirlenen IMF kombinasyonu kullanılarak giriş verisi, eğitilmiş sınıflandırıcı ile *anladı/anlamadı* olarak sınıflandırılır.



Şekil 2. Önerilen metodun blok diyagramı

2.5.1. Sinyal Ön İşleme Aşaması

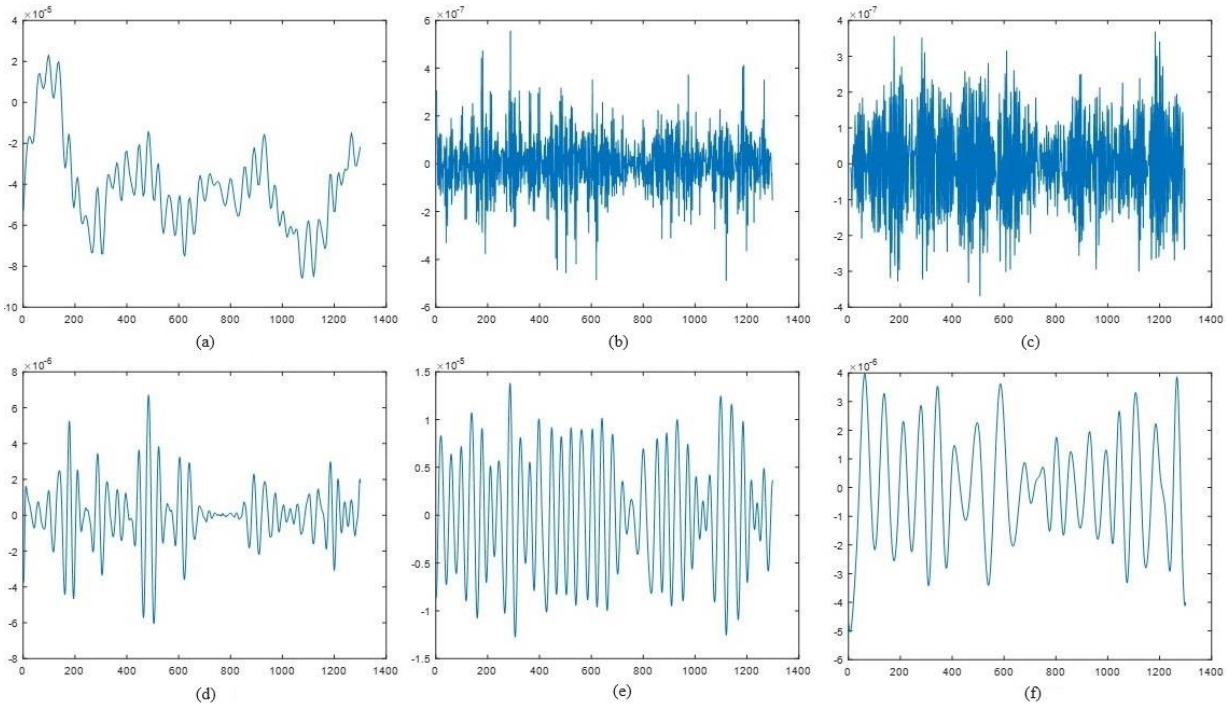
Sinyal ön işleme aşamasında, ilk olarak tüm veriler doğrusal interpolasyon ile veri setindeki en yüksek örnek sayısı olan 1300 örneğe yükseltilir. Bunun nedeni bazı verilerdeki az örnek sayısı nedeniyle az sayıda IMF oluşumunun önüne geçmektir. Doğrusal interpolasyondan sonra verilere ICEEMDAN metodu uygulanarak verilerin IMF'leri çıkartılır. Gerçekleştirilen çalışmada her veriden en az 5 IMF çıkartılmıştır.

ICEEMDAN algoritması adım adım şu şekildedir:

1) $s^i(n) = s(n) + \beta_0 E_1(g^{(i)})$, i=1, 2,…., L gerçekleşmelerinin yerel ortalamaları, ampirik mod ayrıştırması (EMD) ile hesaplanarak ilk artık sinyal, $a_1 = ortalama(M\left(s^i(n)\right)$ elde edilir. İlk IMF modu $IMF_1 = s - a_1$ bulunur.

2) İkinci artık sinyal $a_2 = ortalama(M(a_1 + \beta_1 E_2(g^{(i)}))$ ve ikinci IMF modu $IMF_2 = a_2 - a_1$ olarak bulunur.
3) Kalan artık sinyaller ve IMF'ler sırasıyla $a_k = ortalama(M(a_{k-1} + \beta_{k-1} E_k(g^{(i)}))$ ve $IMF_k = a_{k-1} - a_k$ formülleriyle hesaplanır.
4) Bütün IMF'ler elde edilene kadar 3. adım tekrarlanır.

Yukarıdaki formüllerde *s(n)* fYKS sinyali, *M(.)* operatörü ise sinyalin yerel ortalamasını hesaplayan operatör, a_k ise ilgili modun artık sinyali olarak tanımlanır. $E_k(.)$ EMD ile mod üretme operatörü, L gerçekleşme sayısı, $g^{(i)}$ ise sıfır ortalama ve birim varyansa sahip beyaz gauss gürültüsüdür. Artık ve eklenen gürültü arasındaki sinyal gürültü oranını (SNR) ayarlamak için sabit β_{k-1} kullanılır. k=1 ise $\beta_0 = \varepsilon_0 std(s)/std(E_1(g^{(i)}))$ denklemi ile hesaplanır. *Std(.)* standart sapma işlemini temsil eder, ε_0, giriş sinyali *s(n)* ile ilk eklenen gürültü arasında istenen SNR'nin karşılığıdır. Eğer k $\geq$ 2 ise $\beta_k = \varepsilon_0 std(a_k)$ ile hesaplanır. Gerçekleştirilen çalışmada, ICEEMDAN parametreleri Colominas ve arkadaşlarının biyomedikal sinyallerde kullandığı parametreler ile aynı alınmıştır (Colominas ve ark., 2014). Metnin bir kanalına ait fYKS sinyali ve bu sinyale ICEEMDAN uygulanarak elde edilen IMF'ler Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Sinyal örnekleri, (a) fYKS, (b) IMF1, (c) IMF2, (d) IMF3, (e) IMF4, (f) IMF5

2.5.2. Ardışıl İleri IMF Seçim Metodu Prosedürü

Kaydedilen 274 okuma metni verisinin 20 kanalından ayrı ayrı ICEEMDAN metoduyla IMF'ler elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, bazı kanallarda en fazla 5 IMF oluştuğu için her kanalda kullanılacak IMF sayısı 5 olarak belirlenmiştir. Ardışıl ileri IMF seçim prosedüründe ilk olarak eğitim veri setindeki tüm IMF'ler teker teker ele alınır ve hepsi için ayrı ayrı öznitelik çıkarımı gerçekleştirilir. Eğitim aşamasında alt eğitim veri setindeki verilerle sistem eğitilir ve validasyon verileri ile sınıflandırma doğruluğu elde edilir. Bu aşama, her IMF kombinasyonu için 25 kere tekrarlanır ve her tekrarda veri seçimi eğitim veri setinden rastgele olarak gerçekleşir. IMF'lerin tekli kullanıldığı durumda en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğunu veren IMF ve ortalama sınıflandırma doğruluk değeri sistem tarafından kaydedilerek ikinci aşamaya geçilir. İkinci aşamada, IMF'ler ikili olarak toplanır. Bu toplama işlemi, ilk aşamada en yüksek doğruluğu veren IMF değeri sabit kalacak şekilde yanına diğer IMF'ler sırasıyla eklenerek gerçekleştirilir. Toplanan IMF'lerden çıkarılan özniteliklerden ilk aşamadaki gibi 25 farklı sınıflandırma doğruluğu elde edilir. İkili toplamada elde edilen en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğu ve IMF kombinasyonu kaydedilir. Kaydedilen ikinci sınıflandırma doğruluğu ilk aşamadaki sınıflandırma doğruluğundan büyük ise prosedür devam eder değil ise sonlandırılır. Eğer büyük ise, ikili toplamda en yüksek sınıflandırma doğruluğunu veren IMF kombinasyonunun yanına diğer 3 IMF değeri sırasıyla eklenerek üçlü toplama işlemi gerçekleştirilir ve çıkarılan özniteliklerden ortalama sınıflandırma doğrulukları elde edilir. Bu aşamada elde edilen en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğu bir önceki aşamada elde edilenden büyük bir değer ise prosedür devam eder aksi taktirde sonlanır. Tüm durumlar sonlanana kadar bu aşamalar devam eder. İdeal IMF kombinasyonu, aşamalar sonlandığında, en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğunu veren IMF kombinasyonu olarak kabul edilir.

2.5.3. Özniteliklerin Çıkarılması

Farklı sınıflardaki verilerin ayırt edici özelliklerinin çıkarılarak öznitelik vektörünün elde edilmesine öznitelik çıkarma işlemi denir. Ardışıl ileri IMF seçim prosedüründe belirlenen IMF veya IMF kombinasyonlarına öznitelik çıkarma aşamasında SAX ve çarpıklık, basıklık, standart sapma istatistiksel öznitelik çıkarma kombinasyonu uygulanarak öznitelikler çıkarılacaktır.

SAX algoritması aşağıda açıklandığı gibi üç adımda gerçekleşmektedir (Zhang ve ark., 2019):

1) Zaman serisinin ortalaması sıfır ve standart sapması bir olacak şekilde normalizasyonu yapılır. Bu işlem Eşitlik 1'de gösterilmiştir.

$$s_{yeni} = \frac{s-\mu}{\sigma} \quad (1)$$

Bu eşitlikte μ , s(n) zaman serisindeki tüm örneklerin ortalamasını, σ ise standart sapmasını ifade etmektedir. Normalize edilmiş değer ise s_{yeni} ile gösterilmiştir.

2) Normalize edilen sinyal, eşit büyüklükte belirlenen sayıda parçalara bölünür. Her parçanın ortalama değeri hesaplanarak parçalar kendi ortalama değerleriyle temsil edilir.
3) Son aşamada ise sembolik bir dizi oluşturmak için parçaların ortalamalarına karşılık gelen kırılma noktaları istatistiksel bir tabloya bakılarak belirlenir (Shieh ve Keogh, 2008).

Bu çalışmada, her biri bir örnekten oluşan 1300 parça kullanılmıştır. SAX'taki sembol sayısını belirlerken ise Lin ve ark. (2003)'nin 5 ile 8 arasındaki sembol sayısının ideal olduğu ifadesini dikkate alarak 8 olarak belirledik. SAX işleminden sonra elde edilen sembol verileri üçlü pencere kaydırma işlemi uygulanarak boyut olarak artırılmıştır. Elde edilen artırılmış verilerdeki semboller ise sayısal ifadelere dönüştürülmüş (a=1, b=2, c=3,....., h=8) ve istatistiksel öznitelik çıkarmaya uygun hale getirilmiştir. Basıklık, çarpıklık ve standart sapma istatistiksel öznitelik kombinasyonu ile de öznitelik çıkarma aşaması tamamlanmıştır.

$$std = \sqrt{\frac{\sum(s_i - \bar{s})^2}{n}} \tag{2}$$

$$Basıklık = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{(s_i - \bar{s})}{N}}{std^4} \tag{3}$$

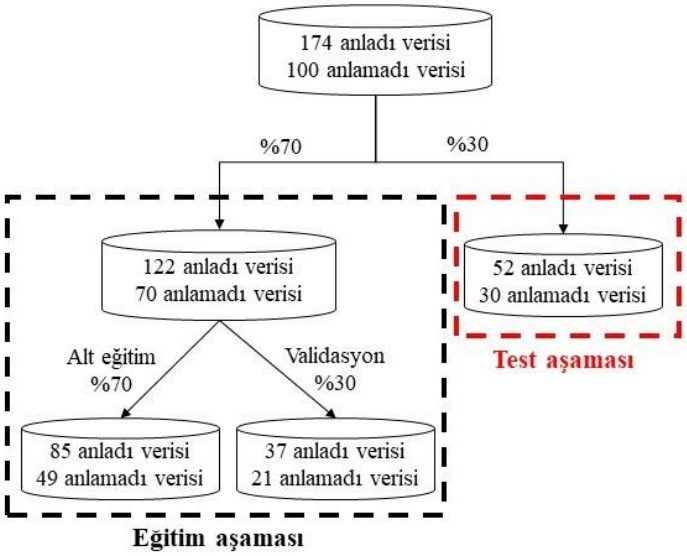
$$Çarpıklık = \frac{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(s_i - \bar{s})^3}{(\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(s_i - \bar{s})^2})^3} \tag{4}$$

Bu eşitliklerde, $\bar{s}$ ortalamayı ifade etmektedir.

2.5.4. Sınıflandırma

274 veriden çıkarılan öznitelikler *k*-NN sınıflandırıcısı ile *anladı/anlamadı* olarak sınıflandırılmıştır. 274 verinin 174 tanesi *anladı* etiketli iken 100 tanesi ise *anlamadı* etiketli verilerdir. Verilerin %70'i eğitim, %30'u ise test aşamasında kullanılmıştır. Eğitim aşamasındaki verilerin %70'i alt eğitim, %30'u validasyon aşamasında kullanılarak IMF kombinasyon seçimi yapılmıştır. Eğitim aşaması, her seferinde veri dağılımı rastgele seçilerek 25 kere tekrarlanmıştır. Bunlara ek olarak kanalların tekli, ikili, üçlü ve dörtlü kombinasyonları da oluşturularak toplam 6195 kombinasyon içerisinde en yüksek sınıflandırma doğruluğu aranmıştır. Dörtlü kanal kombinasyonundan fazla kanal kombinasyonu yapılınca programın işlem süresi önemli ölçüde

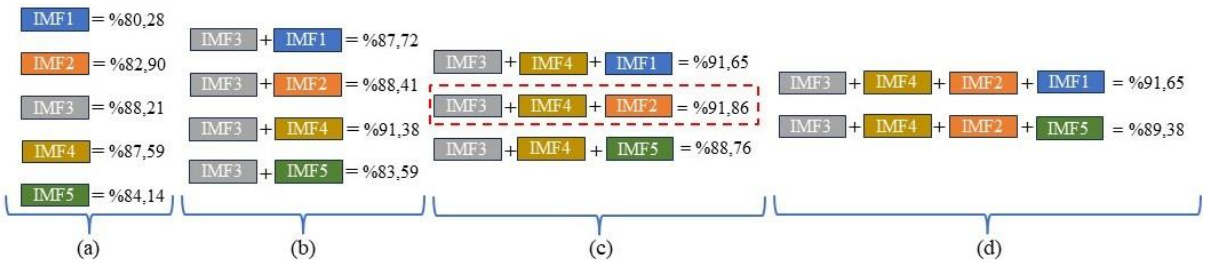
artmaktadır. Bundan dolayı en fazla dörtlü kanal kombinasyonu yapılmıştır. Test aşaması ise seçilen IMF kombinasyonu ile test verileri üzerinde bir kez gerçekleştirilmiştir. Veri dağılımı Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Veri dağılımı

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, İngilizce bir metnin tümünü okuduğunu anlama durumunu fYKS sinyalleri ile değerlendirirken ardışıl ileri IMF seçimi ile en etkili IMF kombinasyonunu belirlemeye çalıştık ve belirlenen en etkili IMF kombinasyonu ile test verilerini sınıflandırdık. Eğitim verisindeki ardışıl ileri IMF seçimi ortalama sınıflandırma doğruluğu sonuçları Şekil 5'te gösterilmiştir. Elde edilen IMF'lerin bazılarında Şekil 3'te görüldüğü gibi diğerlerine göre genlik farkları olsa da sınıflandırma doğruluğu sonuçlarına bakıldığı zaman farklı durumlarda farklı genlikli sinyallerin veya toplamlarının yüksek sınıflandırma doğruluğu sağladığı görülmektedir. Bu durum, okuduğunu *anladı/anlamadı* sinyal ayrımlarında küçük farkların bile etkili olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu küçük farklar en etkili IMF kombinasyonu seçimi ile etkin şekilde ayarlanmaktadır.



Şekil 5. Ardışıl ileri IMF seçimi ortalama sınıflandırma doğruluğu sonuçları, (a) Tekli sonuçlar, (b) İkili toplama sonuçları, (c) Üçlü toplama sonuçları, (d) Dörtlü toplama sonuçları

IMF'lerin tek olarak kullanıldığı sınıflandırma doğruluklarına bakıldığında en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluk değeri %88,21 ile IMF3'te elde edilmiştir. İkili toplama aşamasında IMF3 sabit olarak kullanılacaktır. İkili toplama sonuçlarına bakıldığında ise en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğunun %91,38 ile IMF3+IMF4'te olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değer tekli IMF3 değerinden fazla olduğu için ardışıl ileri IMF seçim prosedürü devam eder ve üçlü toplamalara geçilir. Üçlü toplama aşamasında IMF3+IMF4 sabit olarak seçilecek, yanına diğer IMF'ler eklenecektir. Üçlü toplamada en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğu IMF3+IMF4+IMF2 kombinasyonunda %91,86 olarak elde edilir. Bu değer, önceki aşamada elde edilen değerden büyük olduğu için ardışıl ileri IMF seçim prosedürü devam eder. Dörtlü IMF toplamada en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğu %91,65 ile IMF3+IMF4+IMF2+IMF1 kombinasyonunda elde edilir. Bu değer bir üçlü kombinasyonda elde edilen en yüksek ortalama sınıflandırma doğruluğu değerinden küçük olduğu için ardışıl ileri IMF seçim prosedürü sona erer. En etkili IMF kombinasyonu, ardışıl ileri IMF seçim prosedürü sonucunda IMF3+IMF4+IMF2 olarak belirlenir.

Ardışıl ileri IMF seçim prosedürü ile elde edilen IMF kombinasyonu test verilerine uygulandığında ise en yüksek sınıflandırma doğruluğu 2, 4, 14, 19 numaralı kanalların verilerinin birlikte kullanıldığı kombinasyonda %85,37 olarak elde edildi. Sınıflandırma sonucunda test veri setindeki 52 *anladı* verisinin 43 tanesi doğru, 9 tanesi yanlış, 30 *anlamadı* verisinin 27 tanesi doğru, 3 tanesi ise yanlış sınıflandırılmıştır. Gerçekleştirilen sistem *anlamadı* verisini %90, *anladı* verisini ise %82,69 olarak doğrulukla sınıflandırmıştır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Literatürde, okunan metnin tümünü anlama durumunu fNIRS sinyalleri ve makine öğrenmesini beraber kullanarak yüksek sınıflandırma doğruluğu ile belirleyen bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Literatürdeki çalışmalar, okunan kelime bazlı anlama durumuna göre beyin sinyallerinin değerlendirilmesi ve okuma anında beyin bölgelerinin aktivasyon durumunun incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. EEG sinyalleri ile tüm metni anlama durumunu belirlemeye çalışan bir çalışmada ise %60 sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Bu çalışmalardan farklı olarak gerçekleştirilen çalışma ile fYKS sinyallerinin tüm metni okuduğunu anlamayı değerlendirmek için de kullanılabileceğini gösterdik. fYKS DeOxyHB verilerinden elde edilen IMF'lerden ardışıl ileri IMF seçim prosedürü ile belirlenen IMF3+IMF4+IMF2 kombinasyonu kullanılarak %85,37 sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Bu oldukça dikkat çekici bir sonuçtur. Sınıfların doğruluk oranları da ayrı ayrı incelendiğinde sınıflandırma başarısının iki sınıf içinde yüksek olduğu açıkça görülmektedir, bu durum, önerilen metodun başarısı olarak yorumlanabilir. Bu çalışmada, okuduğunu anlamaya özel

IMF kombinasyonunun belirlenmesiyle gelecekte benzer metot kullanılarak yapılacak çalışmalarda daha hızlı şekilde sonuca gidilebilir ayrıca önerilen ardışıl ileri IMF seçim prosedürü farklı çalışmalarda da kullanılarak ilgili alanlarda etkili olan IMF kombinasyonları bulunabilir. Elde edilen sonuçlar daha da geliştirilecek potansiyele sahiptir.

Daha sonra yapılacak benzer çalışmalarda sınıflandırma doğruluğu iki şekilde artırılabilir: (1) veri sayısının artırılıp sınıflandırma için yapay zekâ kullanılarak, (2) daha gelişmiş bilgisayarlar kullanılıp daha fazla kanal kombinasyonu oluşturularak.

Teşekkür

Gerçekleştirilen çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 1002 Hızlı Destek Programı kapsamında 122E102 proje numarası ile desteklenmiştir. Ural AKINCIOĞLU, TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı bursiyeridir.

Yazarların Katkısı

UA: Konunun belirlenmesi, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi, deney kodlarının yazılması, makale yazımı, sonuçların yorumlanması, ÖA: Konunun belirlenmesi, makalenin incelenmesi, çalışmanın yönetilmesi, AÇ: Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi, MB: Deney materyallerinin hazırlanması süreci kısımlarında katkıda bulunmuşlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Carlson, S.E., Seipel, B., McMaster, K. (2014). Development of a new reading comprehension assessment: identifying comprehension differences among readers. *Learning and Individual Differences*, 32, 40-53. https://doi.org/10.1016/j.lindif.2014.03.003.

Cheng, S., Hu, Y., Fan J., Wei, Q. (2020). Reading comprehension based on visualization of eye tracking and EEG data. *Science China Information Sciences*, 63(11). https://doi.org/10.1007/s11432-019-1466-7.

Colominas, M.A., Schlotthauer, G., Torres, M.E. (2014). Improved complete ensemble emd: a suitable tool for biomedical signal processing. *Biomedical Signal Processing and Control*, 14, 19–29. https: //doi.org/10.1016/j.bspc.2014.06.009.

Frank, S.L., Aumeistere, A. (2023). An eye-tracking-with-EEG coregistration corpus of narrative sentences. *Lang Resources and Evaluation.* https://doi.org/10.1007/s10579-023-09684-x.

Kočiský, T., Schwarz, J., Blunsom, P., Dyer, C., Hermann, K.M., Melis, G., Grefenstette, E. (2017). The narrativeQA reading comprehension challenge. *Transactions of the Association for Computational Linguistics*. 6, 317-328. https://doi.org/10.48550/arXiv.1712.07040.

Lawrence, R.J., Wiggins, I.M., Anderson, C.A., Davies-Thompson, J., Hartley, D.E. (2018). Cortical correlates of speech intelligibility measured using functional near-infrared spectroscopy (fnirs). *Hearing Research,* 370, 53–64. https://doi.org/10.1016/j.heares.2018.09.005.

Lin, J., Keogh, E., Lonardi, S., Chiu, B. (2003). A symbolic representation of time series, with implications for streaming algorithms. *In Proceedings of the 8th ACM SIGMOD workshop on Research issues in data mining and knowledge discovery*, 2-11. https://doi.org/10.1145/882082.882086.

Mathur, P., Mittal, T., Manocha, D. (2021). Dynamic graph modelling of simultaneous EEG and eye-tracking data for reading task identification. *IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing,* 1250-1254. https://doi.org/10.1109/ICASSP39728.2021.9414343.

Midha, S., Maior, H.A., Wilson, M.L., Sharples, S. (2021). Measuring mental workload variations in office work tasks using fnirs. *International Journal of Human-Computer Studies*, 147, 102580. https//doi.org/10.1016/j.ijhcs.2020.102580.

Omata, M. ve Tanabe, S. (2016). A regression equation to estimate the degree of understanding in a reading using physiological indexes. *Proceedings of the 28th Australian Conference on Computer-Human Interaction*, 333-337. https://doi.org/10.1145/3010915.3010968.

Rajpurkar, P., Zhang, J., Lopyrev, K., Liang, P. (2016). Squad: 100,000+ questions for machine comprehension of text. *Association for Computational Linguistics*, 2383–2392. https://doi.org/ 10.18653/v1/D16-1264.

Ren, H., Wang, M.Y., He, Y., Du, Z., Zhang, J., Zhang, J., Li, D., Yuan Z. (2019). A novel phase analysis method for examining fNIRS neuroimaging data associated with Chinese/English sight translation. *Behavioural Brain Research*, 361, 151-158. https://doi.org/10.1016/j.bbr.2018.12.032.

Richardson, M., Burges, C.J.C., Renshaw, E. (2013). MCTest: a challenge dataset for the open-domain machine comprehension of text. *In Proceedings of the 2013 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (EMNLP)*, 193–203.

Schneegass, C., Kosch, T., Baumann, A., Rusu, M., Hassib, M., Hussmann, H. (2020). Braincode: electroencephalography-based comprehension detection during reading and listening. *Proceedings of the 2020 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems*, 1-13. https://doi.org/10.1145/3313831.3376707.

Shieh, J. ve Keogh, E. (2008). Isax: indexing and mining terabyte sized time series. *In Proceedings of the 14th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 623–631. https://doi.org/10.1145/1401890.1401966.

Yuan, Y., Chang, K., Taylor, J.N., Mostow, J. (2014). Toward unobtrusive measurement of reading comprehension using low-cost EEG. *Proceedings of the Fourth International Conference on Learning Analytics and Knowledge*, 54–58. https://doi.org/10.1145/2567574.2567624.

Zhang, Y., Duan, L., Duan, M. (2019). A new feature extraction approach using improved symbolic aggregate approximation for machinery intelligent diagnosis. *Measurement*, 133, 468–478. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.10.045.

Demirpolat, S. O., Demirpolat, H., Öden, M. K. (2024). Heating System Modernisation and Carbon Emission Comparison; Vocational School Example. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2036-2049.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2036-2049, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1510513

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Heating System Modernisation and Carbon Emission Comparison; Vocational School Example

Süleyman Orkun DEMİRPOLAT[1], Havva DEMİRPOLAT[2], Muhammed Kamil ÖDEN[3*]

Abstract

Since Türkiye is a country with an increasing population and a growing economy, its need for energy is also increasing. To ensure the continuity of sustainable development by eliminating problems such as deterioration of ecological balance, destruction of the environment, increase in unbalanced urbanization, increasing urbanization rate, strengthening of the service and industrial sectors, decrease in resources, increase in prices, deterioration in budget and current account balance and foreign dependency resulting from this increase, energy saving, and energy efficiency have become mandatory in Türkiye and around the world. This research is the development research of the heating system in our Sarayönü Vocational School. Due to the current system cost, maintenance, and repair expenses, there has been a need for a more environmentally friendly and feasible heating system. In addition, the current system's negative impact on personnel needs and sustainable business management negatively affects heating efficiency. Finally, the current system causes disruptions during education due to some environmental problems (fuel oil smell, emission discharge, aesthetic pollution, etc.). In addition to all these negativities, a new heating system was installed with an environmentally friendly and sustainable approach. With the data and figures obtained, CO2 Emission (Ton/year) was reduced by 35% with the help of the natural gas heating system.

Keywords: Carbon Emission, Energy efficiency, Heating system conversion, Cascade System.

Isıtma Sistemi Modernizasyonu ve Karbon Emisyonu Karşılaştırması; Meslek Yüksekokulu Örneği

Öz

Türkiye artan nüfusa ve büyüyen ekonomiye sahip bir ülke olduğundan enerji ihtiyacı da artmaktadır. Ekolojik dengenin bozulması, çevrenin tahribi, dengesiz kentleşmenin artması, kentleşme oranının artması, hizmet ve sanayi sektörlerinin güçlenmesi, kaynakların azalması, fiyatların artması, bütçe ve cari dengede bozulma ve bu artıştan kaynaklanan dışa bağımlılık gibi sorunları ortadan kaldırarak sürdürülebilir kalkınmanın sürekliliğini sağlamak için enerji tasarrufu ve enerji verimliliği Türkiye'de ve dünyada zorunlu hale gelmiştir. Bu araştırma Sarayönü Meslek Yüksekokulumuzdaki ısıtma sisteminin geliştirme araştırmasıdır. Mevcut sistem maliyeti, bakım ve onarım giderleri nedeniyle daha çevre dostu ve uygulanabilir bir ısıtma sistemine ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca mevcut sistemin personel ihtiyaçları ve sürdürülebilir işletme yönetimi üzerindeki olumsuz etkisi ısıtma verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, mevcut sistem bazı çevresel sorunlar (mazot kokusu, emisyon deşarjı, estetik kirlilik vb.) nedeniyle eğitim öğretim döneminde aksaklıklara neden olmaktadır. Tüm bu olumsuzluklara ek olarak çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşımla yeni bir ısıtma sistemi kurulmuştur. Elde edilen veriler ve hesaplamalar ışığında, doğalgazlı ısıtma sisteminin katkısıyla CO_2 Emisyonu (Ton/yıl) %35 oranında azaltılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon emisyon, Enerji verimliliği, Isıtma sistem dönüşümü, Kaskad sistem.

[1]Selçuk Unıversity, Dept. of Transportation Services, Sarayönü Vocational School, Konya, Türkiye, demirpolat@selcuk.edu.tr
[2]Selçuk Unıversity, Dept. of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, Konya, Türkiye, hdemirpolat@selcuk.edu.tr
[3]Selçuk Unıversity, Dept. of Environmental Protection Technologies, Sarayönü Vocational School, Konya, Türkiye, muhammedkoden@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 04.07.2024 **Kabul/Accepted:** 05.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Energy efficiency contributes to energy security, sustainable energy supply, employment, reduction in foreign dependence on energy and greenhouse gas emissions, in short, sustainable development, sustainable energy, and sustainable environment (Sevım, 2012). For this reason, energy efficiency has become an important part of energy policies in recent years. Therefore, energy efficiency, which has the potential to be Turkey's most important source of energy, is also at the center of strategies and targets (Durmuşoğlu, 2015). The increasing need for energy day by day has brought the concept of energy efficiency to an important level. Energy efficiency is a study that covers all stages of the life cycle, from energy production to waste (Çağlar, 2021; Yücel & Ekmekçiler, 2008). For this reason, activities carried out to do more work with the energy produced are gaining value. Strategies are being developed to keep waste heat, waste gas, and other losses to a minimum level (Yavuz, 2010). When energy-saving potentials are examined on a sectoral basis, it is seen that the largest share belongs to buildings. By identifying energy efficiency focuses in buildings, energy consumption can be reduced and losses can be kept to a minimum (Sağbaş & Başbuğ, 2018). It is possible to save 25-30% as a result of controlling HVAC (Heating Ventilating and Air Conditioning) and lighting in buildings (Genli, 2005; Gündüz, 2015). A common energy consumption unit, TOE (Tonne of Oil Equivalent), has been created to enable comparison of the energy consumption values of buildings, facilities, and industrial enterprises using different types of energy. It is known as TOE (ton oil equivalent) in English (Kiyilmaz, 2019).

Meeting the need arising from the increasing energy demand from non-renewable resources that are harmful to the environment but produce significant amounts of energy may cause problems that will restrict the living spaces of all living things. The energy produced by renewable energies without disrupting the ecosystem cycle is included in clean, renewable, and reliable energy sources. Electrical energy is not the only energy we use to meet our needs. Fossil fuels are used to a large extent in transportation, heating, and some industrial products. However, with the developments in recent years, the widespread use of electric vehicles in transportation continues rapidly. In addition to passenger vehicles, electric trucks, and buses have started to be used in recent years. Twenty percent of the energy consumed worldwide is from renewable sources. As of 2016, 35% of electricity production in our country is obtained from renewable sources. Hydroelectric power plants (HEPP) come to the fore among renewable energy sources in our country. However, the desired level has not been reached in wind and solar energy (Uçar, 2016).

A resource is anything we take from the living or non-living environment to meet our needs and wants. In terms of energy production, resources are divided into two parts. These are Non-renewable resources and Renewable resources. Figure 1 shows resource, energy use, environmental

impact, and sustainability conversion. Non-renewable resources are coal, oil, natural gas, etc. These are resources that are constantly consumed by people, that constantly harm the environment as they are consumed, and that decrease over time. Environmental pollution caused by its consumption leads to climate changes, resulting in floods, melting of polar glaciers, and increased temperatures. As a result, a situation contrary to sustainable development is developing, with living life under threat. Non-renewable energy resources are inversely proportional to sustainable development and directly proportional to environmental pollution. The predominant use of fossil energy resources is an indication that the responsibility towards the environment, living creatures, and future generations is not fulfilled. Now, with a reverse approach, it is mandatory to use renewable energy sources. Energy resource use and a clean environment must be considered together. Renewable energy sources are geothermal, solar, wind, hydraulic, etc. The energy generated as a result of their consumption either leaves no waste or very little waste. In addition, obtaining energy from the wastes produced by people (burnt oil, garbage, used paper, glass, etc.) and reducing waste while obtaining energy constitute sustainable development. As a result, the creation of a clean world is inevitable (Aydın, 2016; Selici et al., 2005).

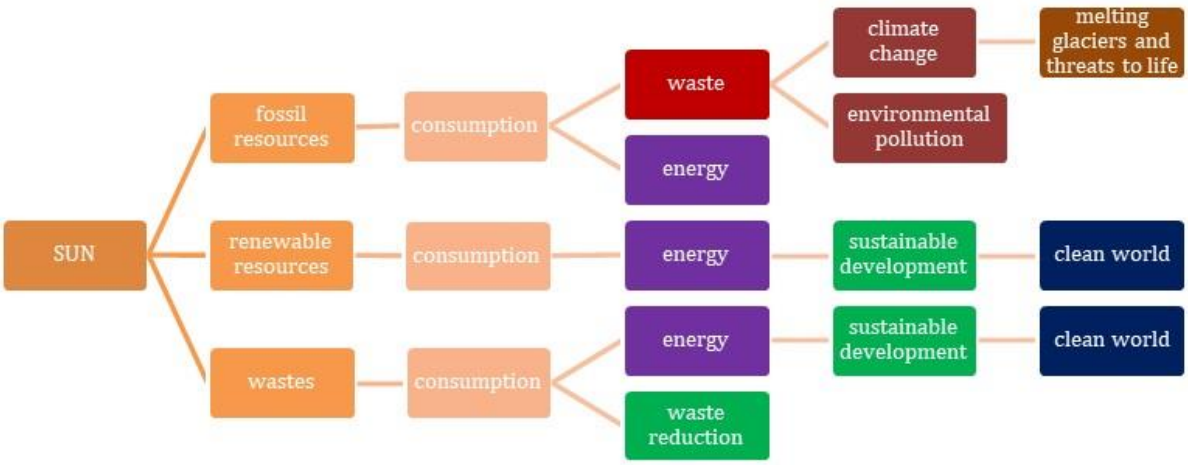


Figure 1. Energy resources use, environmental impact, and sustainability transformation (Selici et al., 2005)

To better understand sustainable development, it will be useful to consider it from several perspectives.

a- What is meant by economic development is the production of goods and services that will meet the unlimited demands of people by creating an advanced economic system and ensuring the increase of welfare and happiness in society.

b- What is meant by social development is to increase social welfare by ensuring improvements in issues such as education, health, culture, urbanization, and infrastructure.

c- What is meant by environmental development is the establishment of an environmentally sustainable system that is not classified as an economic resource, but includes the protection of atmospheric balance, biodiversity, and other ecosystem functions.

There is a need to make energy use more efficient, not only because of the scarcity of resources and the rise in prices of fossil energy fuels but also to protect the environment and climate. Additionally, energy use has great significance in the economic process. Because almost every production activity is associated with energy consumption.

With this work;

-More efficient and effective use of our resources,

-Considering that we previously needed TOE for more energy and these needs were imported, to prevent the current account deficit for our country,

-As it is a higher education institution, it ensures that the widespread and appropriate use of greener technologies is explained to our young people who come for educational activities,

-Preventing fuel oil flows and leaks that cause environmental pollution,

-To use the volume occupied by the old system for useful purposes,

-Preventing the heavy oil derivative odor that occurs during filling and transfer to the school storage tank,

-More flexible and precise comfortable heating thanks to the automation system,

-More effective and efficient use of state resources,

-Ensuring the performance of a fully automatic system with less personnel employment,

-In terms of environmental pollution, emission discharge is reduced to natural gas emissions, which is a more acceptable energy source,

-Ensuring the promotion of cleaner and greener technologies in terms of application and sustainability,

-There are many social, and environmental effects that we have difficulty in counting. Most importantly, this work has made it possible to leave a cleaner environment to our young people, who are the guarantee of our future.

According to the studies carried out by the General Directorate of Electrical Power Resources Survey and Development Administration (EİE), an energy-saving potential of 30% in the building sector, 20% in the industrial sector, and 15% in the transportation sector, with a total monetary value of approximately 7.5 billion TL, has been determined. It is roughly explained that the potential is at a level that can build four Keban Dams (Yücel & Ekmekçiler, 2008).

In this context, the "Low Carbon Emission and Automatic Controlled Heating System" study has many benefits and advantages. However, its main purpose is to provide our institution with a heating system that uses a more environmentally friendly energy source with low operating costs, automation, and high thermal efficiency. The scope of the project implementation is to implement more efficient energy use in the education building of Selçuk University, Sarayönü Vocational High School. The objectives of this study are;

- Observing the trend-related decrease in the energy production method currently used in our school and the corresponding energy consumption,
- Determining a more environmentally friendly and sustainable energy use method,
- Achieving more energy efficiency with less labor,
- Having a more flexible and precise working system thanks to the automation system,
- Reducing carbon emissions,
- Having existing infrastructure and using primary energy sources,
- Planning the system with lower operating and installation costs,
- In addition to many other direct and indirect goals, such as implementing an exemplary project that will reduce fuel costs by using public equity resources more profitably, this project serves as a guide in terms of demonstrating its applicability to many public institutions.

2. Materials and Methods

2.1. Contribution/Compatibility Of The Heating System To Its Strategic Goals

Since the place of project implementation is the Higher Education Institution, the education and research studies must be carried out in a more efficient and cleaner environment. In addition, it is essential to use public resources more efficiently. In light of this information, the newly established system ensured that the energy budget previously transferred to the institution was transferred to education and research activities. The half-cylindrical boiler and smoke pipes used in heating the educational building can be seen in Figure 1. and Figure 2.

Figure 2. Old Heating System Images

As seen in Table 1, in natural gas-fueled systems with high lower calorific value and high H_2O ratio, the ratio of convective heat transfer to radiative heat transfer from the surface increases. This increases the efficiency of boiler systems with the same heating surface.

Table 1. Lower Calorific Values of Energy Resources and Conversion Coefficient to Oil Equivalent TOE rates refer to official document No. 3505/BCT-KHCN, 19/04/2011. Energy conversion rates were calculated using the IPCC conversion value of 1 TOE = 41,870 MJ.

Unit	**Type**	**Lower calorific value kcal**	**TOE/unit**	**MJ/unit**	**CO_2 emission ton CO_2/unit**
kWh	Electricity	880.000	0.1543	-	0.9130
Ton	Coal	6.100.000	0.7-0.75	29309 - 31402.5	2.77-2.97
Ton	DO	10.200.000	1.02	42707.4	3.165
Ton	FO	9.860.000	0.99	41451.3	3.208
Ton	LPG	10.900.000	1.09	45638.3	2.880
1000m^3	NG	8.250.000	0.9	37683.0	2.114
Ton	Gasoline	10.400.000	1.05	43963.5	3.047
Ton	Jet Fuel	10.150.000	1.05	43963.5	3.143
Ton	Wood	3.000.000	-	16200	-

Figure 3. Old Heating System Boiler and Burner Collector Images

2.2. Techniques and Methods Used in Heating Efficiency

Unlike classical systems, the newly installed heating system has a structure that provides heat capacity modulation in line with seasonal changes. Due to this feature, the cascade heating system provides optimum fuel consumption during seasonal transitions. In addition, thanks to a cascade automation panel with a weekly program, automatic temperature adjustments can be made day and night. Full automation is achieved thanks to the external weather compensation device that can make acute automatic temperature adjustments in response to the variability of external weather conditions.

2.3. Risks in the Heating System and Precautions Taken

Project components consist of TSE and CE-certified modules that comply with the relevant standards. All parts were assembled by complying with occupational health and worker safety measures. Before the system was put into operation, it was inspected by an independent organization authorized by Energy Market Regulatory Authority (EMRA), and its compliance with security tests was determined and activated. In addition, since the energy fuel type used is natural gas, gas safety systems were activated to prevent leaks and leaks. The differences between the installed system and its transformation are shown in Figure 4. and Table 2.

Figure 4. Sarayönü Vocational School and Approximate Resource Usage Amounts

Table 2. Revised system and New System TOE Calculation

Previously Heating System TOE Value	New Heating System TOE value
25,140 x 9600 = 241,344,000KCal = 241,344,000/10,000,000 **=24.134 TOE**	17640 X 8250 = 145,530,000KCal = 145,530,000 / 10,000,000 **= 14.553 TOE**

*Table 1 was used for lower calorific values.

3. System Implementation and Design

3.1. Activity and Implementation Plan of The Project

As a result of the technical study and heat loss calculations of the building, the Cascade System design shown below was realized. The system assembly was carried out as indicated in Figure 6 and Figure 7.

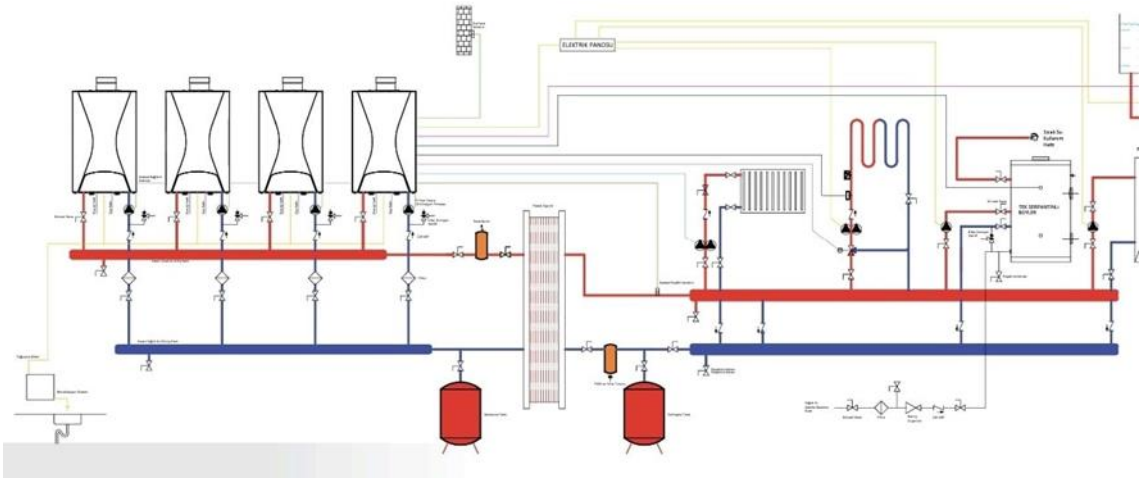


Figure 5. New Heating System Project Image

Figure 6. Installation of cascade heating system

Figure 7. Cascade heating system pomps and balance tank installation

3.2. Sustainability of the Heating System

Before the project system investment, the monthly winter season approximate consumption was calculated as 24,134 TOE. After the investment, it was calculated as approximately 14,553 TOE per

month in the winter season. Thanks to the new cascade natural gas system built after the investment cost, almost 40% TOE energy consumption unit gain was achieved. This calculation shows us that approximately 9,581 tons of oil equivalent (TOE) was gained.

The low cost of using the newly installed heating system amortizes the initial investment cost within 2 years.

3.3. Measurable effects of the Heating System on operating performance

During the education and research carried out in line with the mission of our institution, the old system was not able to provide a homogeneous heat distribution, negatively affecting the performance of staff and students. With the commissioning of the new system subject to the project, homogeneous thermal comfort has been achieved. In addition, optimum heat capacity is provided thanks to the system automation and thermostatic valves in the heaters. Figure 8.

Figure 8. Thermostatic Valve Application

Thermostatic valves are used in central heating systems and other heating systems such as combi boilers, floor heaters, etc. It is used to ensure room temperature comfort in systems. It allows you to determine the room comfort temperature from the sTOE settings on the thermostatic valve. Adjusting the temperature coming to the radiators in heating systems according to the room temperature need provides comfort and economy in heating by saving approximately 15%.

3.4. Carbon Emission Reduction

Combustion is defined as the rapid chemical combination of combustible C and H in the fuel with oxygen in the air. Carbon dioxide (CO_2) from flue gas emissions and carbon monoxide (CO) formed as a result of poor combustion are gases that negatively affect the environment and human health. Therefore, it is very important to use energy effectively and efficiently in heating buildings.

CO_2 emissions resulting from the combustion of fuels were used as the basic parameter in this study (Doğan & Yılankırkan, 2015).

Carbon dioxide is the largest greenhouse gas produced by human activities. The biggest factor in the release of CO_2 emissions is the oxidation of carbon during the burning of fossil fuels. At the same time, burning fossil fuels accounts for 70-90% of the CO_2 emissions resulting from human activities (Kimble et al., 2007).

Tonne of Oil Equivalent (TOE) is an energy unit that defines the amount of energy released by burning 1 ton of crude oil. 1 TOE is approximately equal to 10 million kcal (kilocalories), 42 GJ (gigajoule), or 11628 kWh (kilowatt-hour). TOE conversion coefficients of all energy resources were determined under the "Regulation on Increasing Efficiency in the Use of Energy Resources and Energy" dated October 25, 2008 (Yılmaz et al., 2024). Terajoule (TJ) is equal to one trillion (1012) joules. Approximately 63 TJ of energy was released by an atomic bomb exploding in Hiroshima (Mendoza et al., 2015). Lower calorific values of fuels are given in Table 3. 85% of the waste gases released as a result of the burning of fuels used in heating installations are CO_2, and 15% are emissions such as sulfur dioxide (SO_2), carbon monoxide (CO), particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$), nitrogen oxide compounds (NO_x). However, since the percentage rates of emission values other than CO_2 are small, CO_2 emissions are taken into account as a general approach in the calculations. In the Regulation on Energy Performance in Buildings published in the Official Gazette No. 27075 on December 5, 2008, the annual CO_2 emissions of buildings are limited, and conversion coefficients (FSEG) are given to determine the amount of CO_2 released as a result of final energy consumption, depending on the energy source (fuel type) used. Depending on the net energy consumption of the building and the type of fuel used, the annual CO_2 emission amount is calculated from equation (1) according to the annual heating energy need (Arslan, 2015; Gazete, 2008; Gökçen et al.)

Table 3. Lower calorific value, boiler efficiency, and College Average Consumption Amount of some fuels

Fuel Type	Fuel Lower Calorific Value [18]	Fuel Lower Calorific Value Fuel Lower Calorific Value [19]	Approximate Boiler Efficiency, %	Seasonal Average Consumption, 6 months
Natural gas	34535 kJ/m^3	34526.2 kJ/m^3	0.85-0.92	17640 m^3
Lignite coal	23020 kJ /kg	19451.8 kJ/kg	0.70-0.85	-
Fueloil	41860 kJ /kg	40594.5 kJ/kg	0.75-0.90	25140 kg

$$EMy = 0{,}278\ 10{-}3ByHuDK \quad (1)$$

EMy in this equation is the annual CO_2 emission amount (kg); DK refers to the CO_2 emission conversion coefficient according to fuel type.

The DK (CO_2) conversion coefficients of the fuel types used in the study and included in the Energy Performance Regulation in Buildings are given in Table 4.

Table 4. DK (CO_2) conversion coefficients of fuel types

Fuel Type	DK (CO_2) conversion coefficient (kg eq.CO_2/kWh)
Coal	0.433
NG	0.234
Fueloil	0.330
Gasoline	0.320

The amount of CO_2 emissions varies depending on the amount of carbon (C) in the type of oil-based energy consumed. The fixed carbon (C) rate in natural gas is known to be approximately 75%. As a result of burning 1 Sm3 of natural gas, 2.75 kg of CO_2 is formed. Similarly, 1 kWh of electricity consumption produces approximately 0.55 kg of CO_2. As a result, the amount of CO_2 formed in a business is calculated in kg as the sum of the CO_2 amounts formed from all energy sources consumed. The amount of CO_2 per product is obtained by dividing the total CO_2 amount by the product (ton) value (CO_2/kg product) (Özbudak, 2011; Rüşen, 2019). With the data and figures obtained, CO_2 Emission (Ton/year) was reduced by 35% with the help of the natural gas heating system.

Table 5. Fuel Consumption in our Vocational School by Years

Year	Fuel Type	Average Monthly Consumption Amount	Fuel Unit Price	Approximate Total Amount, ₺/Month
2021 2022	Fuel-oil No:4	4190 kg/month	5,19 TL/kg	21.590,40
2021 2022	Natural Gas	2940 m^3/month	3,62 TL/m^3	10.642,80

4. Conclusion

During the education and research carried out in line with the mission of our institution, the old system was not able to provide a homogeneous heat distribution, negatively affecting the performance of staff and students. With the commissioning of the new system subject to the project, homogeneous thermal comfort has been achieved. In addition, optimum heat capacity is provided thanks to system automation and thermostatic valves in the heaters. The project is expected to contribute to the country's economy by reducing the current account deficit. It can be considered as a sTOE towards more efficient and effective use of public equity resources. Within the scope of the project, over 49% savings in fuel bills were achieved, as seen in Table 5. While Fueloil 4 (kalyak) was used before the investment within the scope of the project, the energy source used in one winter season was calculated as 24,134 TOE. Thanks to the new cascade natural gas system built after the investment cost, almost 40% TOE energy consumption unit gain was achieved. After the project system investment, it was calculated as approximately 14,553 TOE per month in the winter season. This calculation shows us that approximately 9.5814 tons of oil equivalent (TOE) profit was achieved and this cost was prevented from being paid from public resources. With the data and figures obtained, CO2 Emission (ton/year) was reduced by 35% with the help of the natural gas heating system.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Arslan, F. (2015). IE3 Sınıfı İndüksiyon Motorlarda Enerji Tüketimi. *Journal of Bartin University Engineering and Technological Sciences Vol*, *3*(1), 1-3.

Aydın, M. (2016). Enerji verimliliğinin sürdürülebilir kalkınmadaki rolü: Türkiye değerlendirmesi. *Yönetim Bilimleri Dergisi*, *14*(28), 409-441.

Çağlar, H. (2021). *Sürdürülebilir Mimarlık Bağlamında Eğitim Yapılarının Enerji Etkin Aydınlatma Açısından İncelenmesi ve Uygulama Örneklerinin Değerlendirilmesi* Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü].

Doğan, H., & Yılankırkan, N. (2015). Türkiye'nin enerji verimliliği potansiyeli ve projeksiyonu. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, *3*(1), 375-384.

Durmuşoğlu, S. (2015). *Türkiye'nin enerji politikaları ve komşu ülkeler ile uluslararası ilişkilerine etkileri* İstanbul Ticaret Üniversitesi].

Gazete, R. (2008). Binalarda enerji performansı yönetmeliği. *Resmi Gazete Tarihi*, *5*(2008), 20081205-20081209.

Genli, M. M. (2005). *Bina otomasyon sistemleri* yüksek lisans tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul].

Gökçen, G., Yaman, M. C., Seçkin, A., Aytaş, B., Poyraz, M., Kala, M. E., & Toksoy, M. Konutlarda Enerji Performansi Standart Değerlendirme Metodu (Kep-Sdm) İçin Geliştirilen Enerji Sertifikalandirma Yazilimi (KEP-İYTE-ESS).

Gündüz, V. M. (2015). *Akıllı binalarda kullanılan otomasyon ve güvenlik sistemlerinin örneklerle incelenmesi* Fen Bilimleri Enstitüsü].

Kimble, J. M., Rice, C. W., Reed, D., Mooney, S., Follett, R. F., & Lal, R. (2007). *Soil carbon management: economic, environmental and societal benefits*. CRC press.

Kiyilmaz, M. B. (2019). *Sanayide enerji yönetimi esasları ve enerji verimliliğinin araştırılması* Fen Bilimleri Enstitüsü].

Mendoza, E. M., Tovar, L. A. R., Lambert, G. F., & Vera, P. S. (2015). Social perception of wind energy in the Isthmus of Tehuantepec. *Journal of Sustainable Development*, *8*(9), 206.

Özbudak, A. (2011). Endüstriyel Fırınlarda Enerji Etüdü Çalışması. *Türkiye Makine Mühendisleri Odası*.

Rüşen, S. E. (2019). Elektrik Motorlarının Verimlilik ve CO_2 Emisyon Analizi; Bir Gıda Fabrikası Örneği. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(17), 564-569.

Sağbaş, A., & Başbuğ, B. (2018). Sürdürülebilir Kalkınma Ekseninde Enerji Verimliliği Uygulamaları: Türkiye Değerlendirmesi. *European Journal of Engineering and Applied Sciences*, *1*(2), 43-50.

Selici, T., Utlu, Z., & İlten, N. (2005). Enerji Kullaniminin Çevresel Etkileri Ve Sürdürülebilir Gelişme Açisindan Değerlendirilmesi.

Sevım, C. (2012). Küresel enerji jeopolitiği ve enerji güvenliği. *Yaşar Üniversitesi E-Dergisi*, *7*(26), 4378-4391.

Uçar, R. C. (2016). *Türkiyede yenilenebilir enerji alanında yatırım fırsatlarının yatırımcı yaklaşımı ile kodlanarak teknoloji bazında değerlendirilmesi* Fen Bilimleri Enstitüsü].

Yavuz, V. A. (2010). Sürdürülebilirlik kavramı ve işletmeler açısından sürdürülebilir üretim stratejileri/concept of sustainability and sustainable production strategies for business practices. *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, *7*(14), 63-86.

Yılmaz, K., Aksu, İ. Ö., Göçken, M., & Demirdelen, T. (2024). Sustainable Textile Manufacturing with Revolutionizing Textile Dyeing: Deep Learning-Based, for Energy Efficiency and Environmental-Impact Reduction, Pioneering Green Practices for a Sustainable Future. *Sustainability*, *16*(18), 8152.

Yücel, M., & Ekmekçiler, Ü. S. (2008). Çevre dostu ürün kavramina bütünsel yaklaşim; temiz üretim sistemi, eko-etiket, yeşil pazarlama. *Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi*, *7*(26), 320-333.

Uzun, B., Yıldırım, V., Terzi, F., Atasoy, B. A., Uzun, S. (2024). Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Kamulaştırmaya İlişkin Eleştirel Bir Yaklaşım. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2050-2068.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2050-2068, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1518292

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Kamulaştırmaya İlişkin Eleştirel Bir Yaklaşım

Bayram UZUN[1], Volkan YILDIRIM[2], Fatih TERZİ[3], Bura Adem ATASOY[4]*, Semih UZUN[5]

Öz

Arazi ve Arsa Düzenlemesi (AAD) uygulamaları içinde gerçekleştirilen kamulaştırma işlemleri, 3194 sayılı İmar Kanunu ile Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik hükümleri doğrultusunda hayata geçirilmektedir. Danıştay Altıncı Dairesi ve Danıştay İdari Dava Daireleri Kurulu tarafından verilen yürütmeyi durdurma kararları, AAD uygulamalarına ilişkin birçok soru işaretini beraberinde getirmiştir. Cevabı aranan sorulardan bir tanesi de AAD uygulamaları kapsamında yapılacak kamulaştırma işlemlerine ilişkindir. Yürütmeyi durdurma kararları sonrasında kesinti oranı yüzde kırk beş üzerinde hesaplanan düzenleme sahalarında uygulama yapılması mümkün değildir. Mevcut durum özelinde öncelikli olarak mevzuat tarafından çözüm bulunamayan sorunların tespit edilmesi gerekmektedir. Belirlenen sorunların çözümü için yeni çözüm önerilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışma kapsamında meri mevzuatın kamulaştırma mantığına ilişkin sorunlar tespit edilmiştir. AAD içindeki kamulaştırma sürecine ilişkin olası seçenekler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arazi ve arsa düzenlemesi (AAD), kamulaştırma, düzenleme ortaklık payı (DOP), kesinti sınırı, yürütmeyi durdurma.

A Critical Approach to Expropriation in Land Readjustment Implementations

Abstract

Expropriation procedures within Land Readjustment (LR) implementations are carried out in accordance with the provisions of the Zoning Law No. 3194 and the Regulation on Land Readjustment. The stay of execution decisions issued by the Sixth Chamber of the Council of State and the Council of Administrative Divisions of the Council of State have raised many questions regarding LR implementations. One of the questions to be answered is related to the expropriation procedures to be carried out within the scope of LR implementations. Following the stay of execution decisions, it is not possible to implement in the LR implementation areas where the deduction rate is calculated above forty-five percent. In the current situation, it is necessary to first identify the problems that cannot be solved by the legislation. New solutions are needed to solve the problems identified. Within the scope of the study, problems regarding the expropriation logic of the current legislation were identified. Possible options for the expropriation process within the LR are presented.

Keywords: Land readjustment (LR), expropriation, contribution rate (CR), deduction limit, stay of execution.

[1,2,4]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye,
buzun@ktu.edu.tr yvolkan@ktu.edu.tr bugratasoy@ktu.edu.tr
[3,5]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harita Mühendisliği ABD, Trabzon, Türkiye,
fatihterzi@ktu.edu.tr semihuzun8@gmail.com
[2]GISLand Bilişim Ticaret Ltd. Şti., Trabzon Teknoloji Geliştirme Bölgesi, Trabzon Teknokent, Trabzon, Türkiye.
[1,2,3,4,5]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Coğrafi Bilgi Sistemleri Ar-Ge Lab, Arazi ve Arsa Düzenlemesi Çalışma Grubu, Trabzon, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 18.07.2024 **Kabul/Accepted:** 10.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

İmar planı uygulama yöntemleri kendi içinde ikiye ayrılmaktadır: *(i) parçacıl yöntemler ve (ii) bütüncül yöntemler*. Yola terk, ifraz, ihdas, tevhid ve trampa işlemleri; parçacıl yöntemlere örnek olarak verilebilir. Bütüncül yöntemler ise 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesi uyarınca gerçekleştirilen Arazi ve Arsa Düzenlemesi (AAD) ve kamulaştırma yöntemleridir (Uzun, 2000; Çelik Şimşek ve Uzun, 2018; Karaca, 2018). İmar planları anlamında öncelikli uygulama yöntemi AAD'dir. Kamulaştırma yöntemi, imar planının kamuya yüklemiş olduğu yükümlülüğün yerine getirilmesinde kullanılsa da pahalı ve zaman alıcı bir yöntemdir. Bununla birlikte kamu yararının gerektiği hallerde, proje yatırım alanlarında yer alan taşınmazların edinimi için sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (Boztoprak ve ark., 2016). Planların uygulanmasında etkin olarak kullanılan her iki yöntem (Çoruhlu ve ark., 2019a), maliyet ve mülkiyet faktörleri açısından kıyaslanabilir. AAD hem maliyet hem de mülkiyet anlamında kamulaştırmaya göre daha kazançlı bir uygulamadır. Kamulaştırma uygulamalarında, bedelin peşin veya taksit olarak ödenmesi ve mülkiyetin ortadan kalkması durumu söz konusudur (Türk ve Türk, 2006). AAD ise imar uygulaması sonrasında meydana gelecek değer artışı karşılığında parsel alanının en çok yüzde kırk beşinin bedelsiz olarak alınması ilkesine dayanmaktadır

Kamulaştırma ve AAD, birbirlerinden farklı yöntemler olsalar da özellikle AAD uygulamalarında kamulaştırma yöntemine başvurulabilmektedir. Bu yöntemler, devletin tek taraflı müdahale aracı olarak da adlandırılmaktadır (Kapaklıkaya, 2022). 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinin ikinci fıkrası uyarınca Düzenleme Ortaklık Payı (DOP), düzenleme sahasındaki arazi ve arsaların düzenleme öncesindeki yüz ölçümlerinin yüzde kırk beşini aşamamaktadır. Özetle, AAD uygulamaları için yasal kesinti sınırı %45'tir. Düzenleme sahası içerisinde yer alan umumi veya kamu hizmet alanlarının durumuna bağlı olarak Düzenleme Ortaklık Payı Oranının (DOPO), yasal kesinti sınırı olan yüzde kırk beşten fazla çıkması durumunda bu oranının üzerindeki kesintilerin ilgilisince kamulaştırılması gerekmektedir. Fazla çıkan alanların temin edilmesi için 3194 sayılı İmar Kanunu'nda ve Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik (AADHY) içerisinde yer alan hükümler uygulanmaktadır. Buna göre İmar Kanunu'nun 18. maddesinin beşinci ve altıncı fıkraları, AAD uygulamalarında ortaya çıkacak kamulaştırma sürecini şekillendirmektedir. Beşinci fıkraya göre düzenleme sahasında yer alan donatıların toplam alanı, yapılan kesinti karşılığında elde edilemediği takdirde DOP'tan fazla çıkan miktar için çeşitli adımların takip edilmesi gerekmektedir. Yönetmelik'in on beşinci maddesi uyarınca DOP'a konu alanların yasal kesinti sınırından fazla olması durumunda eksik kalan miktarın sırasıyla; tescil harici alanlardan, belediye mülkiyetindeki alanlardan veya onayları alınmak koşulu ile kamuya ait taşınmazlardan ya da Hazine mülkiyetindeki taşınmazlardan bedelsiz olarak karşılanması öngörülmektedir (Resmî Gazete, 2020). Bu seçenekler

uygulanamadığı takdirde belediye veya valilik tarafından kamulaştırma yoluna gidilir. Bu durumda DOP, ilgili Kanun'un 18. maddesinin altıncı fıkrasına göre kamulaştırılan alan haricindeki diğer alanlardan kesilir. (Resmî Gazete, 1985a; Erdoğan ve Ergen, 2005).

Kanun'da ve ilgili Yönetmelik'te yer alan hükümler detaylı olarak irdelendiğinde kamulaştırma öncesi tüketilecek yollar arasında bir uyuşmazlık olduğu görülmektedir. Kamulaştırma öncesinde tüketilmesi gereken yollar sıralanırken Yönetmelik'te, İmar Kanunu'nun 18. maddesinin beşinci fıkrasından farklı olarak, belediye mülkiyetindeki alanlar da yer almaktadır. Ancak AADHY'de bu alanların kullanılması için muvafakat şartı aranmamaktadır. Ek olarak, Kanun hükümlerinde eksik kalan miktarın bedelsiz edinimine ilişkin bir hüküm yer almamaktadır (Muratoğlu, 2023). AADHY'ye göre belirtilen öncelik sıralamasında bulunan alanlar yeterli olmadığı durumda, beşinci maddenin ikinci fıkrasının b bendi uyarınca kamulaştırma yapılması gerekir (Resmî Gazete, 2020).

Danıştay Altıncı Dairesi ve Danıştay İdari Dava Daireleri Kurulu tarafından AAD uygulamalarında kamulaştırma sürecine rehberlik eden hükümlere ilişkin verilen yürütmeyi durdurma kararları, AAD uygulamalarında yapılacak kamulaştırma işlemlerini dayanaksız bırakmıştır. Yürütmesi durdurulan ibareler sebebiyle DOPO'su yüzde kırk beşi aşan AAD uygulamalarının gerçekleştirilebilmesi yasal olarak mümkün değildir. Bu sebeple, mevcut durum özelinde öncelikli olarak mevzuat tarafından çözüm bulunamayan durumların tespit edilmesi gerekmektedir. Belirlenen sorunların çözümü için yeni çözüm önerilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Boztoprak ve ark., 2016).

Literatürde AAD uygulamalarında kamulaştırmayı konu edinen çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır (Erdoğan ve Ergen, 2005; Boztoprak ve ark., 2016; Yılmaz ve Yılmaz, 2024). Bu konudaki en kapsamlı çalışma, Yılmaz ve Yılmaz (2024) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada AAD uygulamalarında gerçekleştirilen kamulaştırma amaçlı tahsis yaklaşımı incelenmiş ve sorun tespitlerinde bulunulmuştur. Ancak çalışmada kamulaştırma miktarının hesaplanmasına yönelik kullanılan eşitlik yanlış sonuç vermektedir. Uygulama örneğinde yapılan kamulaştırma işlemi sonrasında hesaplanan DOPO, yasal sınır olan %45'in üzerinde çıkmaktadır.

Bu çalışma ile AAD uygulamalarında fazla çıkan miktarın (*düzenleme ortaklık payını aşan alanların*) elde edilmesi için kullanılacak mevzuat hükümlerinin uygulanabilirliği bir çalışma alanında test edilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak yapılan matematiksel işlemler ve analizler neticesinde tespit edilen sorunların giderilebilmesi için mevcut kamulaştırma yaklaşımına bir alternatif geliştirilmiştir. Geliştirilen alternatif yaklaşım, matematik modelleri ile birlikte temellendirilmiştir. Danıştay tarafından verilen yürütmeyi durdurma kararlarının muhtemel bir iptal kararına dönüşmesi halinde kanun koyucu tarafından yapılacak mevzuat değişikliği için öneriler sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kamulaştırma

Devlet ve kamu-tüzel kişileri tarafından kamu yararının gerektirdiği hallerde, gerçek karşılıkları peşin ödenmek koşulu ile 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu'nda gösterilen usul ve esaslara göre özel mülkiyette bulunan taşınmazların tamamının veya bir kısmının edinimi, ilgilisi adına tescili veya terkini ya da irtifak kurulması işlemleri; kamulaştırma olarak adlandırılmaktadır (Çoruhlu ve ark., 2019b; Marabaoğlu ve Uzun, 2019). Kamulaştırma işlemi, kişinin hukukunu korumakla birlikte yasal yollarla taşınmazların sahiplerinden izin alınmaksızın istimlak edilmesinin önünü açmaktadır (Erol ve Suri, 2019).

Kamulaştırma işlemi, belirli temel ilkeler üzerinden hareket edilerek yürütülmektedir. Kamulaştırma uygulaması, teknik bir işlemdir. Buna göre kamulaştırma, kamu-tüzel kişilerince yapılabilmektedir. 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu ile yetkilendirilmiş kamu kurumları, kuruluş ve teşkilatları hakkındaki yasada tanımlanmış görevlerine ilişkin taşınmaz ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kamulaştırma yöntemini kullanabilirler. Kamulaştırmaya konu olan taşınmazın kamulaştırılması; kısmi veya tüm mülkiyet kamulaştırmasına ve/veya bu taşınmazlar üzerinde irtifak kamulaştırmasına konu olabilir (Marabaoğlu ve Uzun, 2019).

Kamulaştırma yapılabilmesi için mutlaka kamu yararı bulunması zorunludur. Bu noktada vurgulanması gereken husus, yürürlükte bir imar planı bulunduğunda kamu yararı kararı alınmasına gerek olmadığıdır. İmar planının varlığı durumunda sadece kamulaştırma kararı alınmalıdır. Aksi takdirde projeye uygun bir kamu yararı kararı alınması gereklidir.

Kamulaştırmaya konu edilecek taşınmazlar, gerçek ve özel-tüzel kişilerin bünyesinde bulunan taşınmazlardır. Bir kamu kurumu, diğer bir kamu kurumunun özel mülkiyetindeki taşınmazları kamulaştıramaz. Kamu kurumu mülkiyetleri, kendi içerisinde özel ve kamu mülkü olarak ikiye ayrılmaktadır. Kamu kurumlarının kamusal mülkleri kamulaştırmaya konu edilebilirken özel mülklerinin kamulaştırılması söz konusu değildir. Ancak 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu'nun 30. maddesine göre belirli bir bedel karşılığın taşınmazın devredilmesi mümkündür.

Kamulaştırma, kamuya ait bir hizmetin sunulabilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Yöntemin uygulanması ile birlikte hizmetin sunulacağı alanın mülkiyeti elde edilerek kamunun mülkiyetine geçer (Yomralıoğlu ve Uzun, 2001). Yöntem, arazi edinimi anlamında bütüncül bir edinim mantığına sahiptir.

2.2. Arazi ve Arsa Düzenlemesi

AAD, kamu altyapı tesisleri için gerekli olan alanların değer artışı karşılığında karşılıksız olarak edinilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Taşınmazlar, AAD uygulamaları ile imar planındaki kurallara düzenleyici hükümlere uygun olarak şekil, konum ve büyüklük ölçütleri dikkate alınarak amaca uygun olarak biçimlendirilir (Doebele, 1982; Seele, 1982; Tüdeş, 1997; Larsson, 1994). Plana ilişkin amaçların elde edilmesi ve şehircilik anlamında alınan kararların uygulanması amacıyla sıklıkla AAD'ye başvurulmaktadır (Kalabalık, 2022).

AAD, düzenleme sahası içerisinde yer taşınmaz sahiplerinin yararlanacağı umumi ve kamu hizmet alanları için ortak alan kesintisi yapılması ilkesine dayanır. Düzenlemeye alınan taşınmazlar için adaletin sağlanmasını amaçlar (Uzun, 2000). Kentsel gelişmenin en önemli araçlarından biri olarak, belediyelere ve valiliklere belirli koşulları sağlamak üzere çok geniş yetkiler bahşeden bir yasal yöntemdir. 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesi, yöntemin yasal dayanağını oluşturmaktadır.

Düzenleme sahası içerisinde yer alan ortak alanların (*umumi ve kamu hizmet alanları*) kamunun eline geçmesinde uygulamaya alınan parsel alanlarından ortak alan kesintisi yapılması gerekmektedir. AAD uygulamasına alınan parsellerden, düzenleme sonucunda ortaya çıkacak değer artışı karşılığında yüzde kırk beşe kadar alan kesintisi yapılabilir. Kesinti yapılan alan miktarı, DOP olarak isimlendirilir. DOP miktarının, düzenlemeye alınan parsel alanlarına olan oranı ise DOPO'yu verir (Resmî Gazete, 2020). DOPO hesabında, Eşitlik (1)'den yararlanılır.

$$DOPO = \frac{\sum KPA - \sum İAA}{\sum KPA} \quad (1)$$

- *DOPO: düzenleme ortaklık payı oranını,*
- *KPA: kadastro parseli alanlarını,*
- *İAA: imar adası alanlarını* göstermektedir.

2.3. Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Kamulaştırma

AAD uygulamaları özelinde düzenleme ortaklık payından fazla çıkan miktarın elde edilmesi konusunda mülga ve meri mevzuatın bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. 1973 ve 1985 tarihli mülga Yönetmeliklerin (T.C. Resmî Gazete, 1973; 1985b) 32. maddesinde ele alındığı şekliyle DOP'un yasal sınıra (*uygulama dönemlerine bağlı olarak önce yüzde yirmi beş, sonrasında ise yüzde otuz beş ve yüzde kırk*) düşürülmesi için öncelikli olarak düzenleme sahasında mevcut olan belediye

mülkiyetindeki arsalardan yararlanılmaktaydı. Düzenleme sahasında belediyeye ait arsaların bulunmadığı veya yeterli olmadığı durumlarda belediyeye devredilmesi imkân dahilinde olan Hazine ya da özel idare mülkiyetindeki parsellerin umumi hizmetlere isabet eden kısımlarının devri söz konusu olmaktaydı. Bunlar da yetmediği takdirde kamulaştırma işlemlerinde meri Yönetmeliklerde yer alan sıralama gözetilmekteydi.

22 Şubat 2020 tarihinde yayınlanan meri Yönetmelik kapsamında ise AAD sürecinde işleyecek kamulaştırma mantığında değişikliğe gidilmiş; "*parsellerin imar planında kamu ve umumi hizmet alanlarına denk gelen kısımları"* için parsellerden, donatılara "*denk gelen alanları oranında kamulaştırma*" yapılması suretiyle *"kamu ve umumi hizmet alanlarına tahsis"* mantığı yürürlüğe alınmıştır. Ancak Danıştay Altıncı Dairesinin ilgili kararı ile bu hükmün yürütmesi durdurulmuş durumdadır. Mülga ve meri mevzuat ile ilgili hükümlerin kıyaslaması Tablo 1 ile sunulmaktadır.

Tablo 1. Mülga ve meri mevzuatın AAD kamulaştırmaları kapsamında kıyaslanması

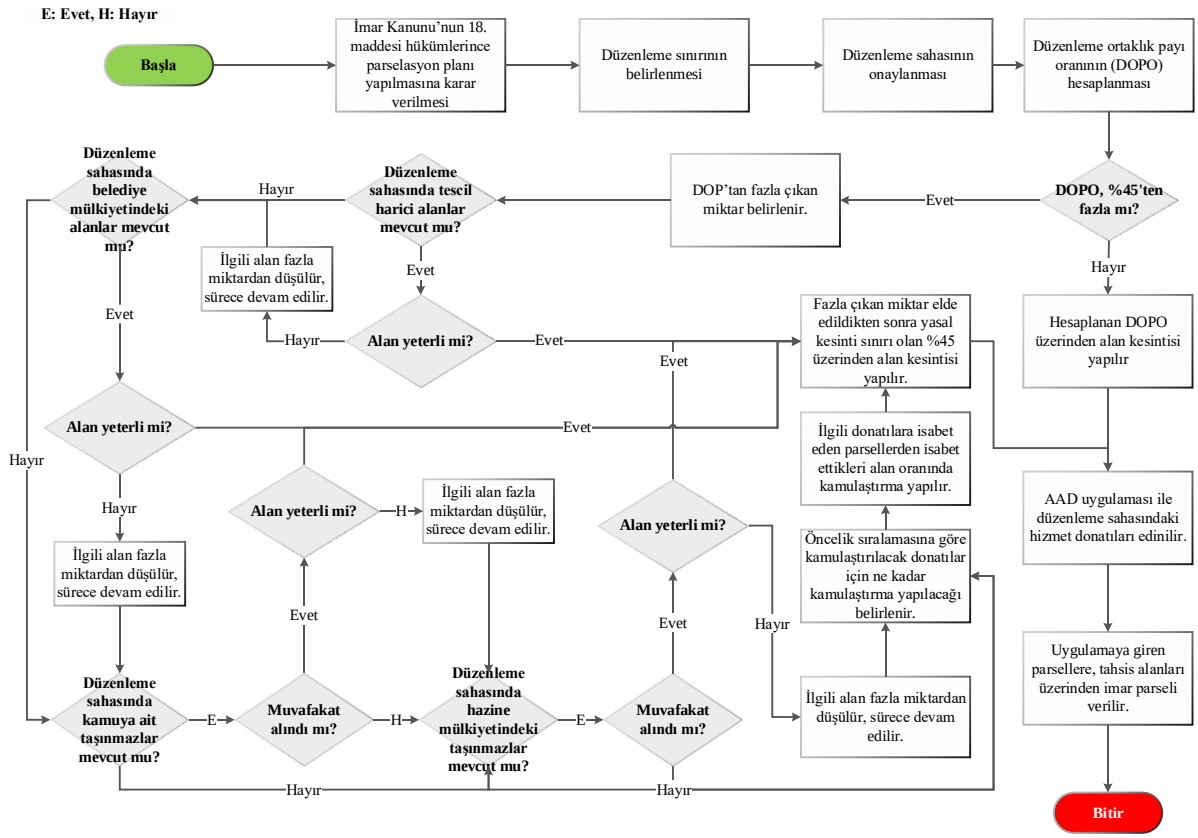
Kıyas unsuru	**1973 tarihli mülga Yönetmelik**	**1985 tarihli mülga Yönetmelik**	**2020 tarihli meri Yönetmelik**
DOP oranı	%25	Öncesinde %35, sonrasında %40	%45
Kamulaştırma öncesinde izlenecek yol	Düzenleme sahasında bulunan; - Belediye ait arsalar, - Belediyeye devri mümkün Hazine veya özel idare mülkiyetindeki parseller	Düzenleme sahasında bulunan; - Belediye ait arsalar, - Belediyeye devri mümkün Hazine veya özel idare mülkiyetindeki parseller	Düzenleme sahasında bulunan; - Tescil harici alanlar, - Belediye mülkiyetindeki alanlar, - Kamuya ait taşınmazlar (muvafakat almak koşulu ile), - Hazine mülkiyetindeki taşınmazlar (muvafakat almak koşulu ile)
Yeterli tahsis sağlanamadığında izlenecek sıralama	a) Alanları en küçük bir imar parseli alanının dörtte birinden daha küçük olan kadastro ve varsa eski imar parsellerinin en küçüğünden başlanarak yeteri kadarı, b) Tamamı meydan, otopark, çocuk bahçesi ve yeşil saha gibi kamu tesislerine isabet eden kadastro ve varsa eski imar parsellerinin yeteri kadarı, c) Kadastro parsellerinin yüzölçümü en büyük	a) Kadastro parsellerinin yüz ölçümü en büyük olanından başlamak kaydıyla müstakil imar parselleri verildikten sonra geriye kalan miktarlar, b) Alanları en küçük bir imar parseli alanının dörtte birinden daha küçük olan kadastro ve varsa imar parsellerinin en küçüğünden başlanarak yeteri kadar, c) Tamamı yol, meydan, park, yeşil	2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu kapsamında, ilgisine göre Hazine veya ilgili idarelerin mülkiyetindeki taşınmazlar ile trampa yapılmak ya da satın alınmak suretiyle, ilgili kamu kurum ve kuruluşunca kamulaştırılarak kamu mülkiyetine geçirilir.

Kıyas unsuru	1973 tarihli mülga Yönetmelik	1985 tarihli mülga Yönetmelik	2020 tarihli meri Yönetmelik
	olanından başlamak üzere tam imar parsellerinden arta kalan miktarları kamulaştırılır.	saha, genel otopark, cami, karakol gibi umumi tesislere isabet eden kadastro ve varsa imar parsellerinin yeteri kadarı kamulaştırılır.	
Kamulaştırma mantığı	Mülga mevzuat kapsamında sıralanan işlem adımlarına uyarak	Mülga mevzuat kapsamında sıralanan işlem adımlarına uyarak	Kamulaştırılması gereken donatıya isabet eden parsellerden, alanları oranınca

Meri AADHY kapsamında yapılacak kamulaştırma işlemlerinde dört işlem adımı izlenmektedir. Bu kapsamda, ilk olarak DOP'tan fazla çıkan miktar karşılığında ne kadar kamulaştırma yapılması gerektiği belirlenir. Sonrasında ise düzenleme sahasında bulunan donatılar arasından meri Yönetmelik'te yer alan öncelik sıralamasına göre hangi donatı için kamulaştırma yapılacağı tespit edilir. Kamulaştırılması gereken donatıların tespitinde 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinin değişik 4. fıkrası ile AADHY'nin 14. maddesinden yararlanılmaktadır. İlgili mevzuat hükümlerinde kamulaştırma sürecini doğrudan ilgilendiren bir öncelik sıralaması yapılmıştır. Ancak burada Kanun ve Yönetmelik içerisinde yapılan sıralamaların birbirinden farklı olduğunu tekrar vurgulamak gerekir.

Yönetmelikte yer alan öncelik sıralaması hakkında Danıştay İdari Dava Daireleri Kurulu tarafından verilen kararda; "*…düzenleme ortaklık payından karşılanacak olan alanlar arasında belirli bir önem ve öncelik sırası gözetilerek, uygulamayı yapacak olan idarenin bağlı yetki içerisine sokulması uygulamada kamu yararına uygun olmayan sonuçlara sebep olacaktır…"* hükmüne varılmıştır (Danıştay İDDK'nın 3/11/2022 tarihli ve YD İtiraz No.:2022/392 sayılı kararı; Anonim, 2022). Danıştay Altıncı Dairesi'nin AADHY'nin 15. maddesinin dördüncü fıkrasına ilişkin getirilen yürütmeyi durdurma kararında ise "*düzenleme ortaklık payı ile elde edilmesi gereken kamusal alanların düzenleme ortaklık payının yetersiz kalması sebebiyle parselasyon neticesinde kişiye tahsis edilmesi mümkün olmadığından, Kanun ile kaldırılan kamu ortaklık payına benzer bir düzenleme getirilerek*" değerlendirmesi yapılmış ve *"parsellerin imar planında kamu ve umumi hizmet alanlarına denk gelen kısımları, denk gelen alanları oranında kamulaştırmaya konu kamu ve umumi hizmet alanına tahsis edilir"* şeklindeki Yönetmelik maddesi hukuka uyarlı bulunmamıştır (Danıştay Altıncı Dairesinin 8/6/2021 tarihli ve E.:2020/5904 sayılı kararı; Anonim, 2021).

Kamulaştırma işlemlerinin üçüncü aşamasında kamulaştırma yapılacak donatılar için ne kadar kamulaştırma yapılacağı belirlenir. Son aşama olarak ilgili donatılara isabet eden parsellerden isabet ettikleri alan oranında ne kadar kamulaştırma yapılacağı tespit edilir. Meri Yönetmelik kapsamında 18. madde uygulaması kapsamının genel işleyişine ve DOP'tan fazla çıkan miktarın edinimine yönelik iş akışı, Şekil 1 üzerinden takip edilebilmektedir.



Şekil 1. Meri Yönetmelik kapsamında 18. madde uygulamasının genel işleyişine ve DOP'tan fazla çıkan miktarın edinimine yönelik iş akışı

2.3.1. Kamulaştırma Miktarının Hesabı

AAD uygulamalarında kamulaştırma yapılması gereken durumlar söz konusu olduğunda öncelikli olarak kamulaştırma miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Kamulaştırma miktarı belirlendikten sonra hangi taşınmazların kamulaştırılacağına karar verilmelidir (Muratoğlu, 2023). DOPO'nun yüzde kırk beşi aşması durumu için mülga Yönetmelik'te kamulaştırma için belirtilen sıralama meri mevzuat ile tamamen değiştirildiği için kamulaştırma miktarının hesaplanması oldukça önemlidir.

Kamulaştırma miktarı hesaplanırken; öncelikli olarak uygulamaya giren parsel alanları toplamı, hesaplanan DOPO (1) ile çarpılır. Böylelikle uygulama sonrasında edinilecek umumi ve kamu hizmet alanları toplamı elde edilir (2). Sonrasında uygulamaya giren parsellerin alanları toplamı, yasal kesinti sınırı olan yüzde kırk beş ile çarpılır (3). Eşitlik (2) ve (3) kullanılarak elde edilen değerler birbirinden çıkarılarak fark hesaplanmış olur (4). Eşitlik (4) ile elde edilen değer, (5) numaralı eşitlikte kullanılarak kamulaştırma miktarı belirlenir. İlgili eşitlikler, aşağıda sunulmaktadır:

$$a = (\sum_{i=1}^{n} KPA) \times DOPO_{hesaplanan} \quad (2)$$

$$b = (\sum_{i=1}^{n} KPA) \times 0{,}45 \quad (3)$$

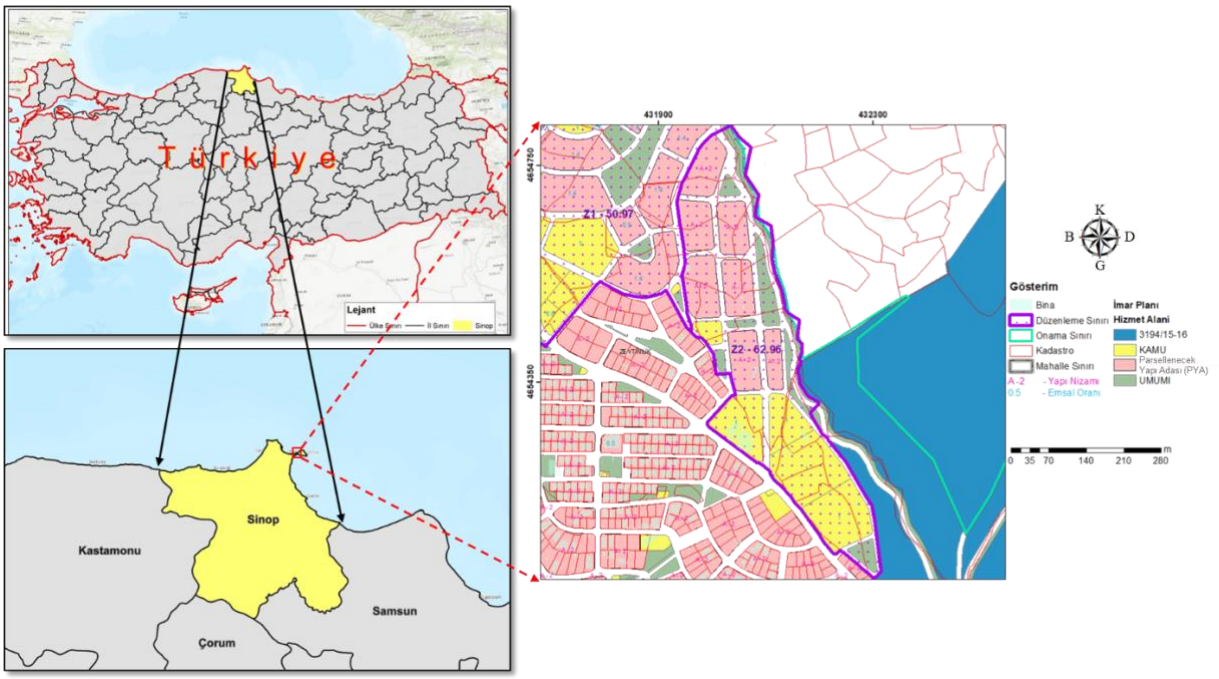
$$c = a - b \quad (4)$$

$$Kamulaştırılacak\ alan = \frac{100}{(100-45)} \times c \quad (5)$$

Kamulaştırma miktarının hesabında, uygulayıcıların bu başlık altında verilen işlem adımlarına uyulması gerekmektedir.

2.4. Çalışma Alanı

AAD uygulaması kapsamındaki kamulaştırma süreçlerinin örnek bir uygulama üzerinden incelenmesi amaçlanmıştır. Sinop Belediyesinin beş yıllık imar programı kapsamında düzenleme sahası olarak belirlenmiş Zeytinlik-2 numaralı bölge, çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Çalışma alanının tayininde, düzenleme sahası için öngörülen DOPO'nun yüzde kırk beşten yüksek olması etkili olmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. Zeytinlik-2 bölgesi çalışma alanı

Çalışma alanında izlenen metodoloji, iki işlem adımından oluşmaktadır. Buna göre, meri Yönetmelik'in kamulaştırma yaklaşımı ve çalışma kapsamında önerilen yaklaşım olmak üzere iki kamulaştırma uygulaması yapılmıştır. Özetle, ilk olarak her ne kadar üzerinde yürütmeyi durdurma kararı bulunsa da umumi veya kamu hizmet donatılarına isabet eden parseller üzerinden donatılara

isabet ettikleri alanları oranınca kamulaştırma yapılmıştır. İkinci aşamada ise meri Yönetmelik'in uygulanabilir nitelik kazanması için önerilen yöntem kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Uygulama bulguları üzerinden tespiti yapılan sorunlara ilişkin çıkarımlar ve çözüm olarak geliştirilen öneriler, çalışma kapsamında paylaşılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Meri Yönetmelik Hükümleri Doğrultusunda Yapılan Kamulaştırma Uygulaması

Uygulamaya giren kadastral parsellerin tapu alanları toplamı, 104398.06 m^2'dir. Parsellenecek yapı adaları toplamı ise, 38670.12 m^2'dir. Eşitlik (1) üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde çalışma alanı için hesaplanan DOPO, 0.6295897'dir. Buna göre, yasal kesinti sınırının üzerinde kesinti yapılması gerekmektedir. DOP'tan fazla çıkan miktarın sağlanması için ilk olarak meri Yönetmelik çerçevesinde düzenleme sahası içerisinde sırasıyla; tescil harici alanların, belediye mülkiyetindeki alanların, kamuya ait taşınmazların ya da Hazine mülkiyetindeki taşınmazların mevcudiyet durumu irdelenmiştir. Yapılan irdelemeler sonucunda öncelik sıralaması ile sayılan alanların düzenleme sahası içerisinde yer almadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple uygulama kapsamında kamulaştırma yapılması gerekmektedir.

Kamulaştırılacak miktarın hesaplanmasında (2), (3), (4) ve (5) numaralı eşitliklerden yararlanılmıştır. Düzenlemeye alınan parsellerden, hesaplanan DOPO karşılığında, toplamda 65727.94 m^2'lik kesinti yapılması gerekmektedir. Eşitlik (3)'e göre, yüzde kırk beş yasal kesinti sınırı oranınca, en fazla 46979.13 m^2'lik kesinti yapılabilmektedir. Yapılacak kesinti ile yasal üst sınır kesinti arasındaki fark 18748.81 m^2'dir. Kamulaştırılacak alan hesabında Eşitlik (5)'ten yararlanılmış ve 34088.75 m^2 kamulaştırma yapılması gerektiği belirlenmiştir.

Yapılan işlemin doğruluğunun kontrolü için tekrardan Eşitlik (1)'den yararlanılmış ve işlemlerin sağlaması yapılmıştır. Kontrol hesaplaması şu şekildedir:

$$DOPO = \frac{[(\sum KPA) - Kamulaştırılacak\ Alan] - \sum İAA}{[(\sum KPA) - Kamulaştırılacak\ Alan]} = \frac{[104398.06 - 34088.75] - 38670.12}{[104398.06 - 34088.75]} = 0.45$$

Kamulaştırma miktarının belirlenmesinin ardından öncelik sıralamasına göre hangi donatı için kamulaştırma yapılacağı meri Yönetmelik kapsamında belirlenmiştir. Düzenleme sahasında yer alan donatıların, DOP'tan karşılanacağı öncelik sıralaması şu şekildedir: *park, çocuk bahçesi, anaokulu alanı, ilkokul alanı, ortaokul alanı ve lise alanı*. DOP'tan karşılanma sıralamasının tam tersi

kamulaştırma sıralaması olarak nitelenebilir. Tablo 2 ile sırasıyla donatılar için ne kadar kamulaştırma yapılacağı hesaplanmıştır.

Tablo 2. Kamulaştırması yapılacak donatıların belirlenmesi ve kamulaştırılacak alan hesabı

İmar Parsel Vasıf	**Tapu Alanı (m^2)**	**Kamulaştırma (m^2)**	**DOP'tan Karşılanacak Alan (m^2)**
Lise Alanı	10637.10	10637.10	0.00
Ortaokul Alanı	12821.25	12821.25	0.00
İlkokul Alanı	5787.07	5787.07	0.00
Anaokulu Alanı	8618.87	4843.33	3775.54
Çocuk Bahçesi	1877.05		1877.05
Park	3635.87		3635.87
Park	1871.61		1871.61
Park	1663.19		1663.19
Park	991.06		991.06
Park	893.47		893.47
Park	732.05		732.05
Park	712.98		712.98
TOPLAM	**50241.57**	**34088.75**	**16150.86**

Son işlem adımı olarak hangi parselden ne kadar kamulaştırma yapılacağına ilişkin analizler gerçekleştirilmiştir. Meri Yönetmelik hükümleri doğrultusunda parsellerden yapılacak kamulaştırma miktarının hesabı için Eşitlik (6) kullanılmıştır. Buna göre ilgili donatılara isabet eden parsellerden isabet ettikleri alan oranınca kamulaştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 3 ile sunulmaktadır.

$$\frac{D\dot{I}EA_i}{\sum_{i=1}^{n} D\dot{I}EA_i} \times KM \tag{6}$$

- $D\dot{I}EA_i$: *Kamulaştırılacak donatı üzerinde bulunan i parselinin, kamulaştırılacak donatıya isabet eden alanı,*
- KM: *Donatı için yapılması gereken kamulaştırma miktarını* göstermektedir.

Tablo 3. Meri Yönetmelik hükümleri doğrultusunda donatılara isabet eden parsellerden yapılacak kamulaştırma hesabı

Donatı	Kadastro Parseli	Parsel Alanı (m^2)	Donatıya İsabet Eden Alan (m^2)	Kamulaştırma Miktarı (m^2)	Hesaplama
LİSE ALANI	337/10	9317.81	9317.81	7999.04	[9317.81 / (9317.81+3072.99)] x 10637.10
	337/14	9160.20	3072.99	2638.06	[3072.99 / (9317.81+3072.99)] x 10637.10
	TOPLAM		**12390.80**	**10637.10**	
ORTAOKUL ALANI	337/10	1318.77	971.26	1049.36	[971.26 / (12821.25)] x 12821.25
	337/11	3405.40	3394.87	3667.84	[3394.87 / 12821.25] x 12821.25
	337/12*	**3881.03**	3795.32	**4100.49**	[3795.32 / 12821.25] x 12821.25
	337/13	5369.85	1135.96	1227.30	[1135.96 / 12821.25] x 12821.25
	337/14	6522.14	2569.64	2776.26	[2569.64 / 12821.25] x 12821.25
	TOPLAM		**11867.05**	**12821.25**	
İLKOKUL ALANI	685/46	24996.93	2432.30	2730.67	[2432.30 / 5787.05] x 5787.05
	337/12*	**-219.46**	85.71	**96.22**	[85.71 / 5787.05] x 5787.05
	337/13	4142.55	2636.71	2960.16	[2636.71 / 5787.05] x 5787.05
	TOPLAM		**5154.72**	**5787.05**	
ANAOKUL ALANI	685/46	22266.26	2251.05	4843.33	[2251.05 / 2251.05] x 4843.33
	TOPLAM		**2251.05**	**4843.33**	

Tablo 3 üzerinde yapılan detaylı irdelemeler neticesinde mevzuatın cevap veremediği sorunlarla karşılaşılmıştır. Meri Yönetmelik içerisinde öncelik sıralamasına göre kamulaştırma işlemi tesis edildiğinde bazı parsellerden, parsel alanından daha fazla kamulaştırma yapılması gerektiği belirlenmiştir. Ek olarak birden fazla donatıya isabet eden parsellerin, öncelik sıralamasına göre ilk donatı kamulaştırmasından sonra geriye kalan alanları; diğer donatılar için yapılacak kamulaştırma için yeterli olmamaktadır. İlgili tabloda işaretlendiği üzere 337/12 parsele dair kamulaştırma işlemi şu şekilde özetlenebilir:

337/12 parsel, uygulama imar planında ortaokul ve ilkokul alanına isabet etmektedir. Parselin alanı, 3881.03 m^2'dir. Buna göre, ilgili donatılara isabet eden alanları oranında ortaokul alanının edinilmesi için parselden yapılması gereken kamulaştırma ise 4100.49 m^2'dir. Dolayısıyla kamulaştırma miktarı, parsel alanından daha fazladır. İşlemin devamında parselden, ilkokul alanı için 96.22 m^2 kamulaştırma yapılması gerekirken ilk kamulaştırma işleminden sonra parselden kamulaştırılabilecek alan kalmamıştır. Bu durum, meri mevzuatın getirmiş olduğu kamulaştırma mantığının aksayan yönlerinden biri olarak nitelenebilir.

3.2. Düzenleme Ortaklık Payından Fazla Çıkan Miktarın Elde Edilmesi İçin Önerilen Matematiksel Model

Meri Yönetmelik hükümlerine göre yapılan kamulaştırma uygulamasında, kamulaştırmaya konu edilen parsellerden yapılacak kamulaştırma miktarının, parsel alanından daha fazla olması sorunu ile karşılaşılmıştır. Bu durum, hesapların sağlıklı bir şekilde yapılmasının önünde bir engel teşkil etmektedir. Tespit edilen sorunun çözümü için AAD uygulamalarına ilişkin kamulaştırma sürecinin yeniden ele alınması zaruridir.

AAD uygulamalarında bir parselden yapılabilecek kamulaştırmanın miktarı en fazla o parselin alanı kadar olabilir. Mevzuat hükümlerinin uygulanmasında bu durumun bazı senaryolar için sağlanamadığı görülmektedir. O halde hesapların gerçekleştirilmesi sırasında parsel alanları da dikkate alınmalıdır. Bir veya birden fazla donatıya isabet eden parseller için donatıların öncelik sıralamasına göre kamulaştırma yapılırken öncelikli olarak parsel alanı ile hesaplanan kamulaştırma miktarı arasında bir inceleme yapılır. Kamulaştırma miktarı, ilgili parselin uygulamaya giren alanından ya da parselin birden fazla donatıya isabet ettiği durumlar özelinde yapılacak kamulaştırmadan geriye kalan alandan daha az ise uygulamaya devam edilir. Şayet parsel alanı ya da kamulaştırma işleminden geriye kalan alan, kamulaştırma miktarından az ise kamulaştırma işlemi sözü edilen bu alanlar üzerinden karşılanır. Umumi veya kamu hizmet donatısına isabet eden parselden karşılanamayan alan ise bu donatıya isabet eden diğer parseller üzerinden elde edilir. Önerilen kamulaştırma modelinde kullanılan matematik formülü, Eşitlik (7) ve Eşitlik (8) ile sunulmaktadır. Eşitlik (7); bir parselden uygulamaya giren alanı kadar kamulaştırma yapılması durumunda kamulaştırma miktarından geriye kalan alanın, donatıya isabet eden farklı parseller üzerinden alındığı durumda kullanılmaktadır. Eşitlik (8) ise bir donatı için kamulaştırılacak parselden farklı bir donatı için kamulaştırma yapmanın mümkün olmadığı durumlar için geçerlidir.

$$\frac{\left(KM - \sum_{i=1}^{n} PA_i\right) \times \text{İ}KP_i}{\sum_{i=1}^{n} \text{İ}KP_i} \tag{7}$$

- PA_i: *Parsel özelinde hesaplanan kamulaştırma miktarı, kendi alanından fazla olan i parselinin alanı,*
- $\text{İ}KP_i$: *İlave kamulaştırma yapılacak i parselinin, kamulaştırılacak donatıya isabet eden alanı,*
- KM: *Donatı için yapılması gereken toplam kamulaştırma miktarını* göstermektedir.

$$\frac{KM \times \text{İ}KP_i}{\sum_{i=1}^{n} \text{İ}KP_i} \quad (8)$$

- $\text{İ}KP_i$: *İlave kamulaştırma yapılacak i parselinin, kamulaştırılacak donatıya isabet eden alanı,*
- KM: *Donatı için yapılması gereken toplam kamulaştırma miktarını* göstermektedir.

Önerilen model doğrultusunda donatılara isabet eden parsellerden yapılacak kamulaştırma miktarının hesabı, Tablo 4'te sunulmuştur. [c] kodlu sütunda yer alan kamulaştırma miktarlarının hesabında (6) numaralı eşitlikten yararlanılır. [d] kodlu sütun ise çalışma kapsamında önerilen modelin çalışma mantığına uygun olarak, parsel alanı [*a kodlu sütun*] ve hesaplanan kamulaştırma miktarı [*c kodlu sütun*] arasındaki karşılaştırmaya göre hesaplanır. Buna göre;

- Parsel alanı, parsel için hesaplanan kamulaştırma miktarından büyükse ([a]>[c]), Eşitlik (6) ile hesaplanan kamulaştırma miktarı üzerinden doğrudan işlem yapılır.
- Parsel için hesaplanan kamulaştırma miktarı, parsel alanından büyükse ([a]<[c]) ilgili parsel alanının tamamı kamulaştırılır. Parsel üzerinden yapılamayan kamulaştırma miktarı ise Eşitlik (7) kullanılarak donatıya isabet eden diğer parsellerden karşılanır.
- Yapılan kamulaştırmalar neticesinde parsel, farklı donatı veya donatılar için tamamen kamulaştırılmış ise ([a]=0.00 m^2) parselin ayak bastığı diğer bir donatı veya donatılar için yapılacak kamulaştırmalar, sözü edilen donatıya isabet eden farklı parseller üzerinden gerçekleştirilir. Bu durumda ise Eşitlik (8) kullanılarak gerekli işlemler gerçekleştirilir.

Tablo 4. Önerilen model doğrultusunda donatılara isabet eden parsellerden yapılacak kamulaştırma hesabı

Donatı	Kadastro Parseli	Parsel Alanı (m^2)	Donatıya İsabet Eden Alan (m^2)	Hesaplanan Kamulaştırma Miktarı (m^2)	Kamulaştırılan Miktar	Kalan Miktar
		[a]	[b]	[c]	[d]	[e] = [a]-[d]
LİSE ALANI	337/10	9317.81	9317.81	7999.04	7999.04	1318.77
	337/14	9160.20	3072.99	2638.06	2638.06	6522.14
	TOPLAM		**12390.80**	**10637.10**	**10637.10**	
ORTAOKUL ALANI	337/10	1318.77	971.26	1049.36	1149.44	169.33
	337/11*	**3405.40**	3394.87	**3667.84**	**3405.40**	**0.00**
	337/12**	**3881.03**	3795.32	**4100.49**	**3881.03**	**0.00**
	337/13	5369.85	1135.96	1227.30	1344.35	4025.50
	337/14	6522.14	2569.64	2776.26	3041.03	3481.11
	TOPLAM		**11867.05**	**12821.25**	**12821.25**	
İLKOKUL ALANI	685/46	24996.93	2432.30	2776.85	2776.85	22220.08
	337/12**	**0.00**	85.71	**-**	-	**0.00**

Donatı	Kadastro Parseli	Parsel Alanı (m^2)	Donatıya İsabet Eden Alan (m^2)	Hesaplanan Kamulaştırma Miktarı (m^2)	Kamulaştırılan Miktar	Kalan Miktar
		[a]	[b]	[c]	[d]	[e] = [a]-[d]
	337/13	4025.50	2636.71	3010.22	3010.22	1015.28
	TOPLAM		**5154.72**	**5787.07**	**5787.07**	
ANAOKUL ALANI	685/46	22220.08	2251.05	4843.33	4843.33	17376.75
	TOPLAM		**2251.05**	**4843.33**	**4843.33**	

Tablo 4'e göre kamulaştırma önceliği olan donatı, lise alanıdır. Lise alanına isabet eden 337 ada 10 ve 14 numaralı parsellerden, donatıya isabet ettikleri alan oranınca kamulaştırma yapılarak lise alanı elde edilmiştir. Öncelik sıralamasına göre ikinci sırada ortaokul alanı yer almaktadır. Ortaokul alanı için yapılan hesaplamalarda ilgili parsellerden, donatıya isabet eden alanları oranınca yapılacak kamulaştırma hesabında; 337 ada 11(*) ve 12(**) numaralı parsel alanlarının, hesaplanan kamulaştırma miktarından küçük olduğu görülmüştür. Bu durumda, 337 ada 11 ve 12 numaralı parsellerin tümü kamulaştırılmıştır. Kamulaştırma miktarından arta kalan alan ise 337 ada 10, 13 ve 14 numaralı parsellerden elde edilmiştir. Devam eden aşamada ilkokul alanı için yapılacak kamulaştırma işleminde 337 ada 12 numaralı parsel, öncesinde tamamen kamulaştırıldığı için kamulaştırma yükü 685/46 ve 337/13 numaralı parseller arasında dağıtılmıştır.

Yapılan kamulaştırma işlemleri neticesinde DOP, yasal kesinti sınırı olan yüzde kırk beşe çekilmiştir. Kamulaştırma işlemleri sonrasında DOP kesintisi yapılacak birincil tahsis alanları elde edilmiştir. Yasal kesinti oranında yapılan alan kesintisi sonrasında ise uygulamaya giren parsellerin kesin tahsis alanları hesaplanmıştır. Özet ve denge cetveli, Tablo 5 ile sunulmaktadır.

Tablo 5. Özet ve denge cetveli

Ada Parsel No	Parsel Alanı (m^2)	Kamulaştırılan Miktar (m^2)	Birinci Tahsis (m^2)	DOP (%45) (m^2)	Kesin Tahsis Alanı (m^2)
685/23	5883.66	0.00	5883.66	2647.65	3236.01
685/30	6053.78	0.00	6053.78	2724.20	3329.58
685/31	4353.38	0.00	4353.38	1959.02	2394.36
685/32	5353.51	0.00	5353.51	2409.08	2944.43
685/33	2706.11	0.00	2706.11	1217.75	1488.36
685/34	1722.72	0.00	1722.72	775.22	947.50
685/35	2784.58	0.00	2784.58	1253.06	1531.52
685/36	6556.89	0.00	6556.89	2950.60	3606.29
685/37	2213.48	0.00	2213.48	996.07	1217.41
685/45	9703.74	0.00	9703.74	4366.68	5337.06
685/46	24996.93	7620.18	17376.75	7819.54	9557.21
337/10	9317.81	9148.47	169.34	76.20	93.14
337/11	3405.40	3405.40	0.00	0.00	0.00
337/12	3881.03	3881.03	0.00	0.00	0.00
337/13	5369.85	4354.57	1015.28	456.88	558.41
337/14	9160.20	5679.10	3481.10	1566.50	1914.61

Ada Parsel No	Parsel Alanı (m^2)	Kamulaştırılan Miktar (m^2)	Birinci Tahsis (m^2)	DOP (%45) (m^2)	Kesin Tahsis Alanı (m^2)
711/1	934.99	0.00	934.99	420.75	514.24
TOPLAM	104398.06	34088.75	70309.31	31639.19	38670.12

4. Tartışma

Çalışma alanı özelinde AAD sürecindeki kamulaştırma hesaplamalarına odaklanan bu çalışmamız ile meri Yönetmelik hükümlerinin uygulanması durumunda karşılaşılması muhtemel sorunlar tespit edilmiştir. Buna göre, Yönetmelik hükümlerinin uygulanması sonucunda bazı parsellerden yapılacak kamulaştırmanın; parsel alanından daha fazla çıktığı tespit edilmiştir. İkinci olarak bazı parsellerin, kamulaştırma süreci içerisinde birden fazla donatıya isabet etmesi söz konusu olmaktadır. Dolayısıyla bir donatı için yapılan kamulaştırma sonrasında geriye kalan parsel alanının, farklı bir donatı için yapılacak kamulaştırma için yeterli olmaması da söz konusudur.

Mülga yönetmeliğe göre yapılan kamulaştırma işlemlerinde eşitlik ilkesinin göz önünde bulundurulduğunu söylemek mümkündür. Uygulamada halihazırda terk edilmiş olan bu yaklaşım, AAD kapsamında gerçekleştirilen kamulaştırma işleminin üstün bir yönü olarak kabul edilebilir. Ancak kamulaştırma anlamında ortaya çıkan işlem ve maliyet yükü de uygulamanın olumsuz yönü olarak değerlendirilebilir. Kamulaştırma süreçleri, malik sayısı, tebligat yükü ve uzun dava süreleri gibi durumlar; bu olumsuzluklara örnek olarak verilebilir.

Mülga mevzuat uygulamaları kapsamında, istenmeyen durumların yaşanmasının önüne geçilebilmesi adına getirilen değişikler neticesinde kamulaştırılacak parsel sayısında ciddi bir azalma olması hedeflenmektedir. Ancak bu durum, öngörülemeyen bir mülksüzleştirmenin önünü açmaktadır. Ek olarak düzenleme ortaklık payından fazla çıkan miktarın sağlanması için takip edilecek kamulaştırma işlemlerinin uygulayıcılar tarafından anlaşılmasının da zor olduğu değerlendirilmektedir.

Elde edilen bulgular, yapılan çıkarımlar, Danıştay Altıncı Dairesi ve İdari Dava Daireleri Kurulu tarafından verilen yürütmeyi durdurma kararları neticesinde mevzuat hükümlerinin eşitlik ilkesine aykırı ve tutarlı sonuçlar vermekten uzak olduğu düşünülmektedir. Önerilen yaklaşım ile kanun koyucunun kamulaştırmaya ilişkin yaklaşımının uygulanabilir nitelik kazanması için revize edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, parsel alanlarının kamulaştırılacak miktardan daha az olması durumunda yapılabilecek azami kesinti, parsel alanı ile sınırlandırılmıştır. Bir donatı için yapılacak kamulaştırma işlemleri için parsel alanı üzerinden elde edilen alandan geriye kalan miktar ise donatıya isabet eden diğer parsellerden elde edilmiştir.

Her ne kadar yürütmeyi durdurma kararı, kesin iptal kararı olarak kabul edilemeyecek olsa da kamulaştırma sürecine ilişkin yaklaşımın bu kapsamda gözden geçirilmesinde fayda vardır.

Yönetmelik içeriğinde yapılacak muhtemel bir değişikliğin hangi kapsamda olacağını bilmek mümkün olmamakla birlikte öncelikle kamulaştırma mantığının aksayan yönlerinin giderilmesi gerekmektedir. Bu durumda, mülga Yönetmelik hükümlerine dönüş de bir seçenek olarak değerlendirilebilir. Kamulaştırma Ortaklık Payı (KOP) olarak adlandırılan ve her parselden eşit oranlı kesinti yapılarak kamulaştırma yoluna gidilmesine dayanan yaklaşım, getirdiği külfet nedeniyle meri Yönetmelik ile terk edildiği için mevcut kamulaştırma yaklaşımın korunması halinde çalışmamız kapsamında önerilen yaklaşımın değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

5. Sonuçlar

AAD ve kamulaştırma, özellikle İmar Kanunu'nun 18. maddesi kapsamında yürütülen uygulamalar için yasal kesinti sınırının aşıldığı düzenleme sahalarında bir arada kullanılması gereken yöntemlerdir. Sözü edilen yöntemler, ancak ve ancak yasal mevzuatın öngördüğü şekilde uygulanabilir. Bugün özellikle meri Yönetmelik içerisinde yürütmesi durdurulan hükümler, AAD uygulamalarında kamulaştırma sürecinin işlerlik kazanmasının önüne geçmektedir. Ek olarak, mevzuat kapsamında yer alan kuralların iptal edilmesi ihtimalinde bu sürecin nasıl yürütüleceği bir soru olarak karşımıza çıkmaktadır.

Danıştay Altıncı Dairesinin ve İdari Dava Daireleri Kurulunun vermiş olduğu yürütmeyi durdurma kararları, mevzuatta öngörülen kamulaştırma yaklaşımının eksik yönlerinin varlığını ispatlar niteliktedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular da mevzuatta yer alan kamulaştırma yaklaşımının, matematiksel olarak temellendirilemeyeceğini göstermiştir. Mevzuatta yapılacak iyileştirmeler ile kamulaştırma işlemlerinin daha anlaşılır kılınması gerektiği aşikardır. Kamulaştırılacak donatıya isabet eden parsellerden alanları oranınca kamulaştırma yapılması ilkesine dayanan yaklaşımın devam ettirebilmesi için parsellerden yapılacak azami kamulaştırmanın parsel alanı ile sınırlandırılması gerekmektedir. Ayrıca kamulaştırma sürecinde karşılaşılabilecek farklı senaryolar da göz önünde bulundurularak yeni yaklaşımlar da ortaya koyulabilir.

Uygulamalar meri mevzuatın izin verdiği ölçüde yapılsa da uygulayıcılar için farklı çözüm seçeneklerinin de sunulması gerekmektedir. Kamulaştırmanın, idareler nezdinde getirdiği maliyet yükü oldukça fazladır. Kesinti oranının yasal sınırı aştığı ve kamuya ayrılan alanlar için eksik kalan kısmın ancak kamulaştırma yoluyla karşılanabileceği durumlarda düzenleme sahaları özelinde yenilikçi yaklaşımlara başvurulabilmelidir. Örneğin birbirleri ile sınır komşuluğu bulunmayan düzenleme sahaları, eş zamanlı bir AAD uygulamasına konu edilebilir. Ancak burada sözü edilen yaklaşımların imar mevzuatı kapsamında yasal zemine oturtulması gerekmektedir. Karşılıklı rızaya dayanan uygulamalar haricinde yasal dayanağı bulunmayan çözümlerin, yargı denetiminden geçmesi mümkün değildir. 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu'nun geçici altıncı maddesinde belirtilen trampa

seçeneği kapsamında, taşınmaz maliklerine başka bir bölgede imar hakkı tanınması, daha etkin bir şekilde kullanılabilecek bir alternatiftir.

Genel bir değerlendirme yapılması gerekirse yeniden şekillendirilecek mevzuat hükümlerinin yasal kurallar haline dönüştürülmeden önce örnek uygulamalar üzerinden test edilmesi gerekmektedir. Yönetmelik mevzuatının gerekçelerinin de açıklamalı olarak yazılı hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Böyle bir yaklaşım, uygulayıcıların karşılaşabilecekleri muhtemel problemlerin önüne geçilmesi için oldukça önemlidir. Matematiksel olarak uygulanabilirliği ispatlanan ve yasal dayanağı bulunan hükümlerin, yargı denetimleri neticesinde iptal edilmesi olasılığı oldukça azalacaktır. Sonuç itibari ile mevzuat hükümlerinin hazırlık aşamasında gerekçeli kararlarının da oluşturulması gerekmektedir. Uygulanabilirliği test edilen hükümler için bir uygulama rehberinin yayınlanması da oldukça önemlidir. Böylelikle mevzuat hükümlerinin yanlış yorumlanması ve ülke genelinde yürütülen uygulamalar arasındaki farklılıklar da engellenebilir.

Kaynaklar

Anonim. (2021). Danıştay Kararı. 6. Daire, E: 2020/5904, T: 8/6/2021.

Anonim. (2022). Danıştay Kararı. İdari Dava Daireleri Kurulu, YD İtiraz No.:2022/392, T: 3/11/2022.

Boztoprak, T., Demir, O., ve Çoruhlu, Y. E. (2016). Arazi yönetimi uygulamalarında kamulaştırma düzenlemesi. *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(1), 40-50.

Çelik Şimşek, N., ve Uzun, B. (2018). İptale konu imar planı uygulamalarında geri dönüş işleminin irdelenmesi. *Türkiye Adalet Akademisi Dergisi*, (33), 709-720.

Çoruhlu, Y. E., Uzun, B., ve Yıldız, O. (2019a). Taşınmaz mülkiyeti üzerinde imar planından kaynaklı tevhit şartı kısıtlamasının incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Hukuk Fakültesi Dergisi*, 27(3), 411-434.

Çoruhlu, Y. E., Uzun, B., ve Yıldız, O. (2019b). Kamulaştırmasız hukuki el atma kavramının incelenmesi ve muhtemel çözüm yaklaşımlarının getirilmesi (Investigation of Disappling Zoning Plan comes from Legal Confiscating without Expropriating and Developing the Possible Solutions for Them). *Türkiye Adalet Akademisi Dergisi*, (39), 1-28.

Doebele, W. A. (Ed.). (1982). *Land readjustment: A different approach to financing urbanization*. Lexington Books.

Erdoğan, S., ve Ergen, C. (2005). 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesi uygulamalarının yasal dayanakları yönünden incelenmesi. *Mevzuat Dergisi*, 8-93.

Erol, Y. ve Suri, L. (2019). Yerel yönetimlerde (Belediyelerde) kamulaştırma problemleri ve çözüm önerileri. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18(36), 57-92.

Kalabalık, H. (2022). *İmar hukuku dersleri*. 11. Baskı, Seçkin Yayıncılık.

Kapaklıkaya, İ. (2022). *İmar hukukunda mülkiyet hakkı*. 1. Baskı, Seçkin Yayıncılık.

Karaca, E. (2018). İmar Planı Uygulama Yöntemlerinden Arazi ve Arsa Düzenlemesinin İlgili Mevzuat Çerçevesinde İncelenmesi. *Uyuşmazlık Mahkemesi Dergisi*, (11), 217-261.

Larsson, G. (1997). Land readjustment: A tool for urban development. *Habitat International*, 21(2), 141-152.

Marabaoğlu, S. N., ve Uzun, B. (2019). Yüksek voltajlı iletim hatları ve taşınmaz değeri. *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası*, 17, 25-27.

Muratoğlu, T. (2023). *Teşkilat, planlama ve uygulama boyutlarıyla imar hukuku*, 3. Baskı, Seçkin Yayıncılık.

T.C. Resmî Gazete. (1973). İmar Kanununun 42 nci maddesi uyarınca Yapılacak Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik. 14485.

T.C. Resmî Gazete. (1985a). İmar Kanunu. 18749.

T.C. Resmî Gazete. (1985b). İmar Kanununun 18 inci Maddesi Uyarınca Yapılacak Arazi ve Arsa Düzenlemesi ile İlgili Esaslar Hakkında Yönetmelik (mülga). 18916.

T.C. Resmî Gazete. (2020). Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik. 31047

Tüdeş, T. (1997). *Kentsel alan düzenlemelerinde imar planı uygulama teknikleri. Arsa ve arazi düzenlemesi (18. madde uygulaması) ve önemi*, JEFOD Yayını, Trabzon.

Türk, C., ve Türk, Ş. Ş. (2006). *Hukuki ve teknik boyutları ile arazi ve arsa düzenlemesi*. Beta.

Seele, W. (1982). *Land readjustment in the Federal Republic of Germany*. In *Land readjustment*, ed. W. A. Doebele, 175—206. Lexington, MA: Lexington Books.

Uzun, B. (2000). *Çevre yolu-mülkiyet ilişkilerinin imar hakları açısından incelenmesi ve arazi düzenlemesi yaklaşımıyla bir model önerisi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Yılmaz, A., ve Yılmaz, O. (2024). Arazi ve arsa düzenlemesinde kamulaştırma amaçlı tahsis yaklaşımının incelenmesi. *Jeodezi ve Jeoinformasyon Dergisi*, *11*(2), 171-189.

Yomralıoğlu, T., ve Uzun, B. (2001). Okul alanlarının bedelsiz olarak kamuya kazandırılması. *Milli Eğitim Dergisi*, 150, 1301-7669.

Altıok, E., Mahfuz, M. (2024). Software Development with the R Programming Language for Studying Tyrosinase Enzyme Kinetics in Giresun Chanterelle Mushrooms. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2069-2081.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2069-2081, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1518620

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Software Development with the R Programming Language for Studying Tyrosinase Enzyme Kinetics in Giresun Chanterelle Mushrooms

Evren ALTIOK[1*], Maya MAHFUZ[2]

Abstract

In this study, a software application for enzyme kinetics analysis was developed using the R programming language. The software was designed utilizing the kinetic measurement values of tyrosinase enzyme from Giresun chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushrooms. Detailed step-by-step documentation of the software development process is provided. The program includes statistical evaluations and applies the Michaelis-Menten enzyme kinetics model to describe the enzyme kinetics of Giresun chanterelle. Initial reaction rate values were determined with a high correlation and regression coefficient ($R^2 > 0.95$). The software plotted rate values against substrate concentration, yielding Km and Vmax values of 0.25 mM and 0.0016 mM/s, respectively. These values were used to plot the theoretical curve, and its correlation with experimental data was statistically analyzed. The results demonstrate that the developed software can rapidly analyze data with minimal errors. As an open-access and extensible tool, the program can be effectively utilized and further developed for studies on enzyme activation or inhibition.

Keywords: R programming, Enzyme kinetics, Michaelis-Menten equation, Giresun chanterelle mushroom, tyrosinase.

Giresun Kantarel Mantarında Tirozinaz Enzim Kinetiğinin İncelenmesi için R Programlama Dili ile Yazılım Geliştirme

Öz

Bu çalışmada R programlama dili kullanılarak enzim kinetiği analizi için bir yazılım geliştirilmiştir. Yazılım, Giresun kantarel (*Cantharellus cibarius*) mantarındaki tirozinaz enzim aktivitesine ait kinetik ölçüm değerleri kullanılarak tasarlanmıştır. Yazılım geliştirme sürecinin ayrıntılı adım adım dokümantasyonu sağlanmıştır. Program, istatistiksel değerlendirmeler içermekte olup Giresun kantarel enzim kinetiğini Michaelis-Menten enzim kinetiği modeli ile açıklamaktadır. Başlangıç reaksiyon hızı değerleri yüksek korelasyon ve regresyon katsayısı ($R^2 > 0.95$) ile belirlenmiştir. Yazılım, hız değerlerini substrat konsantrasyonuna karşı çizerek Km ve Vmax değerlerini sırasıyla 0.25 mM ve 0.0016 mM/s olarak hesaplamıştır. Bu değerler, teorik eğrinin çizilmesinde kullanılmış ve deneysel verilerle olan korelasyonu istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, geliştirilen yazılımın verileri hızlı ve minimum hatayla analiz edebileceğini göstermektedir. Açık erişimli ve geliştirilebilir bir araç olarak, yazılım enzim aktivasyonu veya inhibisyonu üzerine yapılan çalışmalarda etkili bir şekilde kullanılabilir ve daha da geliştirilebilir.

Anahtar Kelimeler: R programlama, Enzim Kinetiği, Michaelis-Menten denklemi, Giresun kantarel mantarı, Tirozinaz.

[1]Giresun University, Department of Genetics and Bioengineering, Giresun, Turkey,
evren.altiok@giresun.edu.tr maya_mahfuz@yahoo.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 18.07.2024 **Kabul/Accepted:** 04.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

To understand, predict, and analyze processes in biology and engineering, and to perform the necessary calculations, it is essential to first define the existing problem and identify its components. Research conducted for this purpose yields data that is used to develop conceptual models, typically framed as testable hypotheses. As scientific knowledge advances, biological processes are observed to become increasingly complex, complicating the examination and analysis of process data. To address these challenges, various algorithms and software packages have been developed. Among these, free and easily accessible programs offering open-source capabilities provide significant advantages.

R is a freely accessible software known for its simplicity of use, comprehensive documentation, tutorials, and open-access courses available for learning. It benefits from a highly active user community, making it easy to obtain support. R stands out among paid programs due to its free and open-source nature, and its ability to download numerous packages from CRAN (**C**omprehensive **R** **A**rchive **N**etwork) for various analyses. It allows users to develop their own packages, handle large datasets, create models, generate graphics, and present results in LaTeX format (Tingley, 2022). Additionally, R can process a variety of data types such as data frames, matrices, vectors, and lists, demonstrating its versatility for both academic and industrial applications. R promotes code-based analysis, ensuring that analyses are reproducible and shareable.

R provides numerous functions and advantages for bioengineering studies and the analysis of resulting data. It significantly contributes to specific areas such as adsorption, purification, enzyme activity determination, extraction, fermentation, kinetic data analysis, genetic analyses and bioinformatics, drug delivery, and release kinetics. Its extensive package and library support enable the efficient processing and analysis of large datasets in these fields. R's powerful statistical analysis and modeling capabilities allow for the accurate and efficient evaluation of complex biological data in bioengineering. Additionally, R's advanced graphics and data visualization features facilitate the understanding and effective presentation of analysis results. R provides several advantages in biological data analysis over Excel, such as superior big data processing capabilities, more efficient, rapid, and accurate performance of complex tasks like statistical analysis, modeling, and hypothesis testing, and practical application of various data through code. Packages like ggplot2 enhance data visualization and the effective presentation of analysis results (Hartvigsen, 2021).

Effectively and accurately evaluating enzyme kinetics is crucial not only for understanding biological systems but also for industrial applications. A classical approach in enzyme kinetics is the application of the Michaelis-Menten equation, which describes the dependency of the reaction rate catalyzed by an enzyme on substrate concentration. Under default conditions, data analysis can often

be explained by the Michaelis-Menten equation. However, in cases where these conditions are not met, more complex enzymatic models can be employed. Several software programs such as DynaFit (Kuzmič, 1996), KinTek (Johnson, 2009), ENZO (Bevc et al., 2011), PENNZYME (Schremmer et al., 1984) have been developed to analyze enzyme kinetics data. However, assumptions in these models can lead to misleading results in classical Michaelis-Menten equation analyses (Aledo, 2022). The use of these software programs can be costly, challenging to understand for beginners, and may complicate analysis without fundamental knowledge. Therefore, researchers often opt for general-purpose software like GraphPad Prism and Microsoft Excel for enzyme kinetics analysis. However, these software packages can be time-consuming and prone to human error. Additionally, methods such as unweighted regression analysis may lead to misleading results in kinetic parameters.

Chanterelle mushrooms (locally known as “tavuk mantarı”) grown in Giresun are naturally found in the region's humid and forested areas. This mushroom stands out with its bright yellow-orange colors and umbrella-shaped structure. Chanterelles have a firm and resilient texture, with a strong aroma and a slight peppery taste. The climate and soil structure of Giresun facilitate the efficient growth of chanterelle mushrooms (Peksen et al., 2016). Typically harvested in the autumn months, they hold significant culinary importance in the region due to their delicious and nutritious properties. Chanterelle mushrooms are known for their high levels of antioxidants and are rich in vitamins A, C, D, and B groups. They also contain enzymes of the oxidoreductase class, such as tyrosinase, which play a crucial role in the mushroom's biochemical processes (Muszynska et al., 2016). These enzyme activities contribute to the oxidation of phenolic compounds, preservation of the mushroom's color, and enhancement of its nutritional value.

The aim of this study is to develop a step-by-step software using the R programming language to model enzyme reactions based on the classic Michaelis-Menten model, with a statistical approach to accurately determining model parameters such as Vmax (maximum velocity) and Km (Michaelis-Menten constant). The software was developed based on kinetic data obtained from a study on the tyrosinase enzyme activity of chanterelle mushrooms grown in Giresun. The goal is for the software to be practical for use in other enzyme activity and inhibition studies, and to be adaptable for modeling complex enzyme mechanisms.

2. Materials and Methods

2.1. Setting Up R and RStudio Programs and Generating Commands

The open-access R programming language and its simplifying interface, RStudio, can be downloaded and installed from their respective links (R Core Team, 2020; https://www.r-project.org) and (RStudio Team, 2016; https://www.rstudio.com/), allowing users to upgrade to the latest versions.

In RStudio, there are four panels. In the top-left panel, there is a "script file" section where lines of code can be entered as a script. RStudio allows multiple script files to be open in this section and creates tabs to help navigate them. The bottom-left panel is the "console," where commands can be typed and their outputs can be viewed (or "command prompt"). The top-right panel displays a section (environment) that shows variables and their assigned values, along with tabs for history, connections, and applications. The bottom-right panel contains sections for files, plots, packages, and help files (Figure 1).

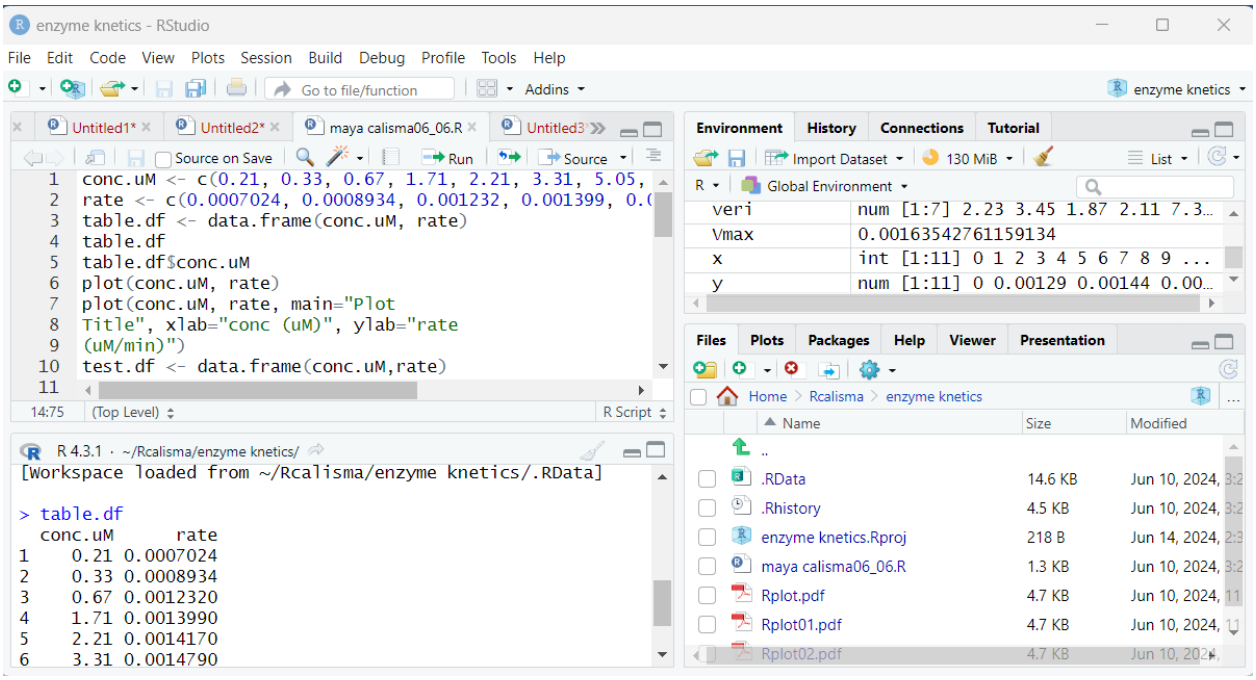


Figure 1. Four panels of RStudio

The R program operates on a package-based system, requiring users to install and activate desired packages according to their application needs. For this study, to create graphics, the ggplot2 package needs to be installed and activated, while for data manipulation, packages such as data.table, tidyr, tidyverse, and broom are necessary.

Commands for enzyme kinetics analysis have been constructed step-by-step with detailed explanations, enabling users to understand fundamental concepts and create customized software tailored to their specific needs.

2.2. Preparation of Crude Enzyme and Collecting Enzyme Kinetics Data

Tyrosinase enzyme was extracted from Giresun chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushrooms. For this purpose, 10 g of mushrooms were blended in 100 mL of 10 mM phosphate buffer (pH 7.0) at 25°C for 3 minutes. The solution was then filtered using a 0.22 µm hydrophilic syringe filter (PVDF) to remove large mushroom particles. Thus, a crude tyrosinase extract was obtained and kept on ice (+2°C) for analysis. To determine enzyme activity, reactions with catechol were conducted at room temperature following the procedure described by Flurkey et al., 2017. A 10 mM stock catechol solution was prepared using 0.5 mM orthophosphoric acid, and substrate initial concentrations (ranging from 0.33 to 7.10 mM) were adjusted with appropriate dilutions. The reaction volume was 1.5 mL, with the enzyme amount fixed at 125 µL. Absorbance values (A410) were recorded every 10 seconds for 130 seconds using a UV-visible spectrophotometer (Mapada 1100) at 410 nm.

During the reaction process, absorbance values recorded over time were plotted against time in RStudio to obtain curves. The initial linear portions of these curves were used to calculate reaction rates using RStudio. After determining the slopes, the values were divided by the extinction coefficient (ε) according to Lambert-Beer's law (which is approximately 1623 $M^{-1}cm^{-1}$ for catechol at 410 nm), and then multiplied by 1000 to obtain rate values in units of mM/s. Enzyme reaction rates against substrate concentration were graphically generated using RStudio, and the resulting curve was analyzed using the Michaelis-Menten model equation to determine model parameters.

3. Findings and Discussion

3.1. Tyrosinase Enzyme Kinetics Data

Tyrosinase enzyme kinetics data for eight different initial catechol concentrations were obtained by recording absorbance values at 410 nm every 10 seconds, as presented in Table 1. Codes S1 to S8 indicate catechol concentrations of 0.21, 0.33, 0.67, 1.71, 2.21, 3.31, 5.05, and 7.10 mM in the reaction volume, respectively.

Table 1. A_{410} values of tyrosinase enzyme kinetics at different substrate concentrations

t(s)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
0.01	0.0873	0.1005	0.1175	0.1414	0.1521	0.1621	0.1671	0.1599
10	0.0987	0.1119	0.1476	0.1538	0.1751	0.1898	0.1905	0.1747
20	0.1101	0.1233	0.1577	0.1862	0.1981	0.2155	0.2159	0.2083
30	0.1215	0.1347	0.1798	0.2186	0.2211	0.2322	0.2493	0.2309
40	0.1329	0.1481	0.1979	0.2310	0.2541	0.2509	0.2687	0.2595
50	0.1443	0.1591	0.2180	0.2584	0.2687	0.2856	0.3041	0.2801
60	0.1557	0.1795	0.2481	0.2758	0.2850	0.3103	0.3125	0.3107
70	0.1671	0.2056	0.2582	0.2942	0.3131	0.3350	0.3479	0.3323
80	0.1733	0.2228	0.2793	0.3206	0.3361	0.3597	0.3703	0.3609
90	0.1925	0.2346	0.3284	0.3430	0.3591	0.3654	0.3654	0.3875
100	0.1925	0.2447	0.3309	0.3324	0.3324	0.3324	0.3324	0.3624
110	0.2133	0.2565	0.3228	0.3470	0.3470	0.3470	0.3470	0.3510
120	0.2251	0.2582	0.3231	0.3503	0.3501	0.3501	0.3501	0.3591
130	0.2295	0.2814	0.3328	0.3422	0.3423	0.3423	0.3423	0.3483

3.2. Defining Data Using R Programming

In order to evaluate enzyme kinetics, two of the most useful formats for storing data in RStudio are vectors and data frames. For instance, concentrations of a substrate at different levels can be stored in a vector named 'conc.uM' using the 'c()' function (e.g., conc.uM <- c(S1, S2, S3, ...)). Alternatively, data prepared in Excel or as a text file can be imported into RStudio.

To import enzyme kinetics data for tyrosinase, the data should be saved in a .csv format with a specified filename within the predefined working directory in R. In RStudio, navigate to the <files> tab in the bottom-right panel, select <import dataset> to locate and import the data file from the designated folder. This procedure ensures that the data is properly imported into RStudio. In this study, the data file is named 'enzimveri'. This file contains absorbance values over time for catechol substrates at various concentrations ranging from 0.21 to 7.10 mM across 8 different studies. The data should be organized to delineate these studies effectively. For this purpose, the values collected for the first substrate concentration (S1) are named "deney_1" and defined by pulling them from the "data" file.

```
deney_1 <- enzimveri %>%
select(c(1, 2)) %>%
```

The first column is labeled as "time." and the second column is labeled as "absorbance".

```
  rename(time = 1, absorbance = 2) %>%
```

R software interprets all data in a .csv file as character if there are any character's present; definitions must be made to convert this to numeric format.

```
  mutate(time = as.numeric(time), absorbance = as.numeric(absorbance))
  head(deney_1)
```

To determine which substrate concentration each data point belongs to the data should be defined separately. For this purpose, a function named "data_set_al" has been created.

```
data_set_al <- function(data, time_col, abs_col) {
  new_data <- enzimveri %>%
    select(c(all_of(time_col), all_of(abs_col))) %>%
    rename(time = 1,
           abs = 2) %>%
    mutate(time = as.numeric(time),
           abs = as.numeric(abs)) }
```

Thus, by changing only the `abs_col` number, the data has been prepared so that it can be used separately for each experiment.

```
deney_1 <- data_set_al(data = data. rows_to_get = 1:14, time_col = 1, abs_col = 2)
deney_2 <- data_set_al(data = data. rows_to_get = 1:14, time_col = 1, abs_col = 3)
“ “ “ “
```

3.3. Generation of Enzyme Kinetics Curves

For each dataset, an absorbance graph against time was generated using the `geom_point()` function in ggplot2. A linear trendline passing through the data points was added using the `geom_smooth` function. Deviations from linearity were observed at high S concentrations (Figure 2, blue solid lines). To address this, a subset of the data was created using the `subset` command to achieve higher correlation specifically for high substrate concentration data (S3-S8). Following the addition of highly correlated linear trendlines (Figure 2., red solid lines), the slopes of these lines were recorded. The following codes were developed for these procedures:

```
deney_1 %>%
  ggplot(aes(time. abs)) +
  geom_point() +
  labs(x = "time (s)",
       y = "Absorbance at 410 nm") +
  geom_smooth(method = "lm", se = FALSE)
```

Upon completing operations for all datasets, graphs as shown in Figure 2 were obtained.

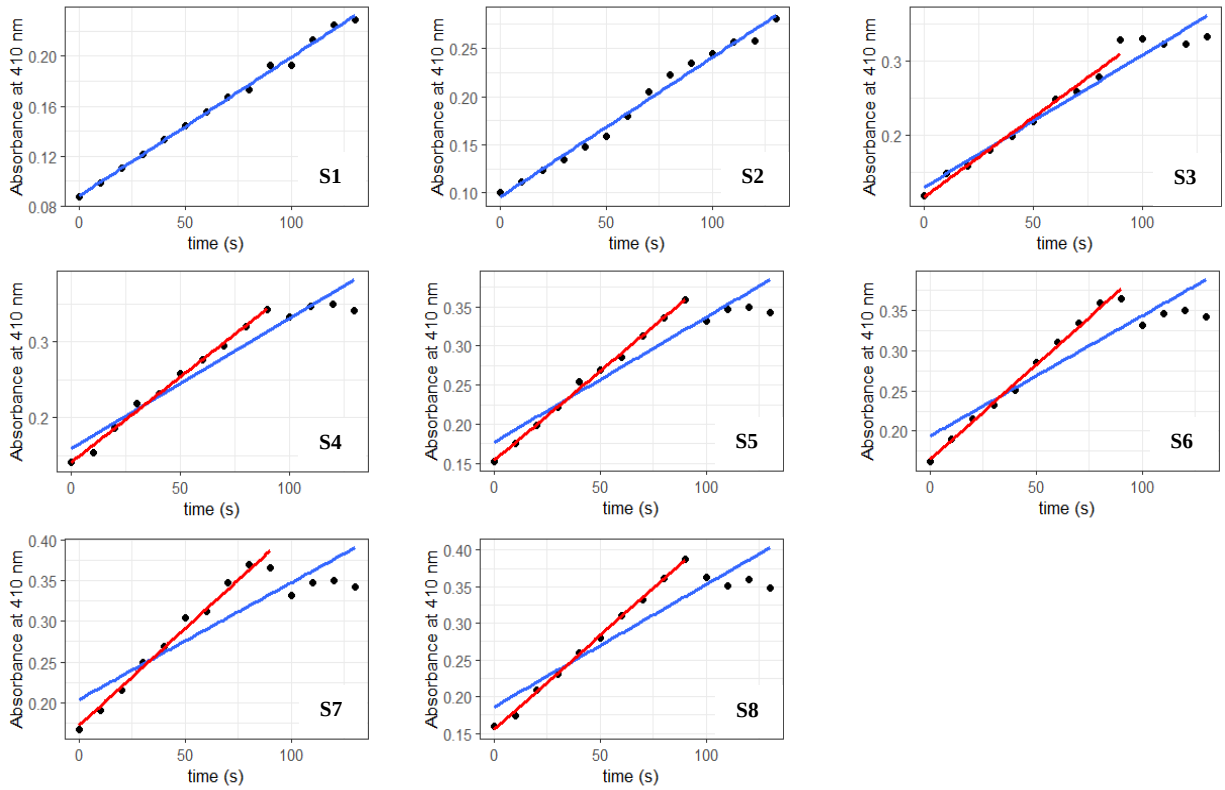


Figure 2. RStudio environment. enzyme kinetics data graphs at eight different substrate concentrations (blue lines: based on all data; red line: based on subset data).

The slopes of the linear lines generated in the graphs were determined using the "tidy" function.

```
deney_1 %>%
lm(abs ~ time, data = .) %>%
tidy()
```

Following the execution of the function, the values obtained for deney_1 data were computed including the intercept and slope (time) (Table 2).

Table 2. Parameters of the linear fit obtained for deney_1 data (RStudio data)

```
A tibble: 2 × 5
  term        estimate std.error statistic  p.value
  <chr>          <dbl>     <dbl>     <dbl>    <dbl>
1 (Intercept)  0.0880  0.00156         56.4 6.32e-16
2 time         0.00111 0.0000204       54.6 9.42e-16
```

The slope value for the deney_1 dataset was found to be 0.00111. The remarkably low standard error indicates a good fit of the data to the linear curve. Analyses were conducted for the other experimental datasets; however, as expected, the standard errors increased notably in the S3-S8 analyses due to deviations from linearity in these data (Figure 2). Therefore, data restrictions based on absorbance values or time were applied to redraw the lines (Figure 2, red lines). An example function for the S3 study was constructed as follows:

```
deney_3 <- data_set_al(data = data,  time_col = 1,  abs_col = 4)
deney_3 %>%
  ggplot(aes(time. abs)) +
  geom_point() +
  labs(x = "time (s)", y = "Absorbance at 405 nm") +
  geom_smooth(method = "lm", se = FALSE)+
  geom_smooth( data = subset(deney_3, time < 90).
  method = "lm", col="red", se = FALSE)
```

The unit of the calculated slope values should be adjusted accordingly. It has been converted to s^{-1} using the equation provided below, based on the Lambert Beer law, where ε represents the molar absorption coefficient with a value of 1623 M^{-1} cm^{-1} for catechol product at 410 nm wavelength. The path length (l) is 1 cm. C denotes the solution concentration in mol L^{-1}. Values are divided by ε and multiplied by 1000 to express them in mM.

$$A = \varepsilon * l * C \quad (1)$$

Table 3. Slopes of the adjusted trendlines and calculated rate values

Samples	Slope	Rate (mMs^{-1}) $x10^{-4}$
S1	0.00111	7.024
S2	0.00145	8.934
S3	0.00200	1.232
S4	0.00227	1.399
S5	0.00230	1.417
S6	0.00240	1.479
S7	0.00262	1.614
S8	0.00255	1.571

The rate values were defined as a data.frame based on the respective substrate concentrations and plotted against each other using the plot function. Figure 3 illustrates the dependency of enzyme reaction rate on substrate concentration. This hyperbolic curve can be described by the typical Michaelis-Menten equation and characterized by the *Vmax* parameter, representing maximum velocity in the equation. According to Figure 3, at low S concentrations, rate values show nearly linear increase; but as S concentration increases, a rectangular hyperbola formation becomes evident. *Km* is determined by the substrate concentration that gives half of the *Vmax* value and is a parameter defining the enzyme's substrate affinity. Low *Km* values indicate high substrate affinity of the enzyme.

```
concs <- c(0.21, 0.33, 0.67, 1.71, 2.21, 3.31, 5.05, 7.10)
rate <- c(0.0007024, 0.0008934, 0.001232, 0.001399, 0.001417, 0.001479. 0.001614. 0.001571)
table.df <- data.frame(concs, rate)
plot(concs, rate, main="rate vs substrate concentrations", xlab="S (mM)", ylab="rate (uM/min)")
```

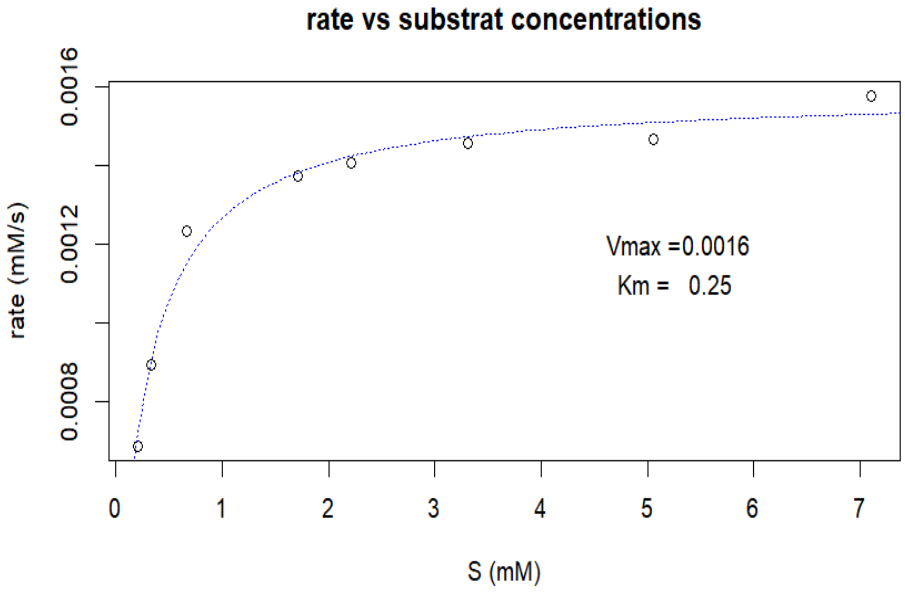


Figure 3. Change in rates dependent on substrate concentrations

The Michaelis-Menten equation is one of the fundamental equations describing the substrate-enzyme relationship:

$$V = \frac{V_{max}[S]}{(K_m+[S])} \quad (2)$$

To perform nonlinear regression using the R program, the `nls` function is employed. In this function, the equation must be defined, data selected and initial Michaelis-Menten equation's parameters (*Vmax* and *Km*) provided for fixed parameters. These initial values should be chosen considering the data of Figure 3.

```
mm.nls <- nls(rate ~ (Vmax * concs /(Km + concs)), data=table.df,
start=list(Km=0.25, Vmax=0.006))
bestfit <- nls(mm.nls, table.df, start=list(Vmax=0.006,Km=0.25))
bestfit
```

The result was presented in Rstudio is as follows:

```
Nonlinear regression model
model: rate ~ (Vmax * concs/(Km + concs))
   data: table.df
    Vmax       Km
0.001583 0.250038
residual sum-of-squares: 1.261e-08

Number of iterations to convergence: 3
Achieved convergence tolerance: 3.573e-07
```

The program has calculated Km and Vmax values by performing three different iterations, using the residual sum of squares to achieve highly accurate results. These *Km* and *Vmax* values were extracted from the model constants using the unname function for further analysis.

```
Km <- unname(coef(mm.nls)["Km"])
Vmax <- unname(coef(mm.nls)["Vmax"])
```

Using these parameters, rate values were calculated for different substrate concentration values to obtain a theoretical curve. For this purpose, x values were generated for substrate concentrations using the seq function with increments of 0.1 from 0 to 8 mM. and corresponding y values were computed. When plotted onto Figure 3, a blue dashed curve was obtained. *Km* and *Vmax* values were annotated on the graph using the text function.

```
x <- seq(0,8,0.1)
y <- (Vmax*x/(Km+x))
lines(x,y, lty="dotted", col="blue")
```

The residuals graph is used to evaluate whether the residuals in regression analysis are normally distributed and exhibit homoscedasticity. The residual analysis was performed using the `resid` function, and the graph was obtained (Figure 4a). To determine whether the residuals follow a normal distribution, a Q-Q plot was generated using the `qqnorm()` function (Figure 4b).

```
mm.resid <- resid(mm.nls)
plot(table.df$kons.mm.resid)
qqnorm(mm.resid)
qqline(mm.resid)
```

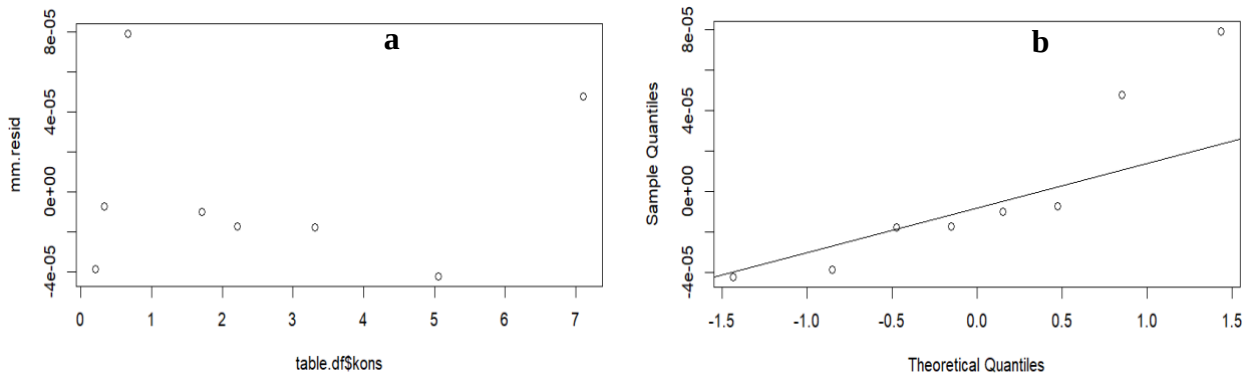


Figure 4. Residual analysis (a) and Q-Q graph (b)

The tyrosinase enzyme present in the crude extract of Giresun chanterelle mushrooms exhibits high affinity towards the catechol substrate, with a *Km* value of 0.25 mM. For mushroom tyrosinase with catechol, *Km* values reported in various studies range from 0.26 mM to 0.95 mM. The *Km* value for crude extracts obtained from *Agaricus bisporus* mushrooms was determined to be between 0.75 and 0.933 mM, indicating high affinity of the tyrosinase enzyme for the substrate (Zaidi et al., 2014). These values are reported as 0.90 and 0.85 mM for *Pycnoporus sanguineus* and *Lentinula edodes* mushrooms, respectively (Halaouli et al., 2005; Kanda et al., 1996). The *Vmax* value was calculated as 0.0016 mM s^{-1}. If this unit is converted, it is expressed as 98.89 µM min^{-1}, and the activity of 1 mL crude extract is expressed as 1186.68 µmol/min/mL. This value is reported as 2518 µmol min^{-1} mL^{-1} for *Agaricus bisporus* mushroom purified with ammonium sulfate (Kaur et al., 2022). For pure

mushroom tyrosinase (Sigma 34 U mg^{-1} mushroom tyrosinase, 145 µg in 1 mL of 0.1 mM acetate buffer), the *Vmax* value is reported as 174 mM min^{-1} (Rodríguez-Sevilla et al., 2014).

The *Km* value may decrease with enzyme purification, likely due to the removal of potential inhibitors and activators present in the crude extract. Similarly, the *Vmax* value can increase with purification. However, the purification steps may induce conformational changes, potentially damaging the enzyme structure and reducing its activity, which would affect both *Km* and *Vmax* values.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, an R software program was developed for the analysis of enzyme activity using a mathematical model equation. The model parameters indicate the enzyme's efficiency and affinity for the substrate used. Comparing these values across different studies shows variability, likely due to differences in experimental setups, enzyme sources, and methods used to purify and characterize the enzyme. Therefore, in studies on enzyme activity, it is crucial to rapidly evaluate experimental data and make comparisons in a more consistent manner. The R program developed in this study will address this need. As the software includes a basic programming structure, it can be revised with different codes and approaches to meet various requirements.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Aledo. J. C. (2022). renz: An R package for the analysis of enzyme kinetic data. *BMC Bioinformatics*. *23*(1). https://doi.org/10.1186/s12859-022-04729-4

Bevc. S., Konc. J., Stojan. J., Hodošček. M., Penca. M., Praprotnik. M. and Janežič. D. (2011). ENZO: A web tool for derivation and evaluation of kinetic models of enzyme catalyzed reactions. *PLoS ONE*. *6*(7). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0022265

Flurkey. W. H. and Inlow. J. K. (2017). Use of mushroom tyrosinase to introduce michaelis-menten enzyme kinetics to biochemistry students. *Biochemistry and Molecular Biology Education*. *45*(3). 270–276. https://doi.org/10.1002/bmb.21029

Halaouli. S., Asther. Mi., Kruus. K., Guo. L., Hamdi. M., Sigoillot. J.-C., Asther. M., and Lomascolo. A. (2005). Characterization of a new tyrosinase from Pycnoporus species with high potential for food technological applications. *Journal of Applied Microbiology*. *98*(2). 332–343. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02481.x

Hartvigsen. G. (2021). *A Primer in Biological Data Analysis and Visualization Using R*. Columbia University Press. http://www.jstor.org/stable/10.7312/hart20212

Johnson. K. A. (2009). Chapter 23 Fitting Enzyme Kinetic Data with KinTek Global Kinetic Explorer. In *Methods in Enzymology* (Vol. 467. Issue C. pp. 601–626). https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)67023-3

Kanda. K., Sato. T., Ishii. S., Enei. H. and Ejiri. S. (1996). Purification and Properties of Tyrosinase Isozymes from the Gill of Lentinus edodes Fruiting Body. *Bioscience. Biotechnology. and Biochemistry*. *60*. 1273–1278. https://doi.org/10.1271/bbb.60.1273

Kaur. R., Sharma. S., Kaur. S. and Sodhi. H. S. (2022). Biochemical characterization with kinetic studies of melanogenic enzyme tyrosinase from white button mushroom. Agaricus bisporus. In *Indian Journal of Biochemistry and Biophysics* (Vol. 59).

Kuzmič. P. (1996). Program DYNAFIT for the Analysis of Enzyme Kinetic Data: Application to HIV Proteinase. In *ANALYTICAL BIOCHEMISTRY* (Vol. 237).

Muszynska. B., Kała. K., Firlej. A. and Ziaja. K. (2016). Cantharellus cibarius - Culinary-medicinal mushroom content and biological activity. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*. *73*. 589–598.

Peksen. A., Bulam. S. and Ustun. S. (2016). *Edible Wild Mushrooms Sold in Giresun Local Markets*.

Rodríguez-Sevilla E., Ramírez-Silva M.-T., Romero-Romo. M., Ibarra-Escutia. P. and Palomar-Pardavé. M. (2014). Electrochemical Quantification of the Antioxidant Capacity of Medicinal Plants Using Biosensors. *Sensors*. *14*(8). 14423–14439. https://doi.org/10.3390/s140814423

Schremmer. S. D., Waser. M. R., Kohn. M. C. and Garfinkel. D. (1984). A computer program for analyzing enzyme kinetic data using graphical display and statistical analysis. *Computers and Biomedical Research*. *17*(3). 289–301. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-4809(84)80020-8

Tingley. M. W. (2022). Applied Statistics with R: A Practical Guide for the Life Sciences by Justin C. Touchon. *The Quarterly Review of Biology*. *97*(4). 301–302. https://doi.org/10.1086/722666

Zaidi. K. U., Ali. A. S. and Ali. S. A. (2014). Purification and Characterization of Melanogenic Enzyme Tyrosinase from Button Mushroom. *Enzyme Research*. *2014*. 1–6. https://doi.org/10.1155/2014/120739

Mete, B., Karadeniz, G. E., Bayram, A. (2024). Water Quality Assessment of the Erfelek Dam Lake in the Context of Drinking Water Treatment Plant, Sinop Municipality, Northern Türkiye. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2082-2102.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2082-2102, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1522375

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Water Quality Assessment of the Erfelek Dam Lake in the Context of Drinking Water Treatment Plant, Sinop Municipality, Northern Türkiye

Betül METE[1*], Gül Eda KARADENİZ[2], Adem BAYRAM[3]

Abstract

Domestic water demand for the city of Sinop has been supplied by the Erfelek Dam Lake on the Karasu Stream after treatment at the drinking water treatment plant of the Sinop Municipality, Türkiye. The aim of this study is to assess the dam lake water quality firstly with reference to seven parameters: water temperature, hydrogen ion concentration, dissolved oxygen concentration, electrical conductivity, turbidity, total iron, and manganese ion. It is to assess the suitability for human consumption lastly with reference to six more indicators: ammonium nitrogen, nitrite nitrogen, nitrate nitrogen, chlorine, residual chlorine, and copper ion. Daily water quality data was considered for two periods, each of which is one year. The quality assessment was performed according to the Turkish Surface Water Quality Regulation (TSWQR). The results for the untreated reservoir waters matched the permissible levels by the TSWQR. On the other hand, the after treatment water quality and safety of the reservoir waters matched the standards imposed by the Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption. In addition, water quality index (WQI) values for the years 2014 and 2023 were calculated for the Erfelek Dam Lake, and the temporal change of the water quality was investigated. Calculated WQI values indicated a significant deterioration in the water quality of the Erfelek Dam Lake in 2023, particularly in the summer months, compared to 2014. With this study, the drinking water quality of Sinop Province is assessed for the first time.

Keywords: Drinking water, Karasu Stream, Sinop Province, Water quality index.

Sinop Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisi Kapsamında Erfelek Baraj Gölü Su Kalitesinin Değerlendirilmesi

Öz

Sinop ili içme ve kullanma suyu ihtiyacı, Karasu Çayı üzerindeki Erfelek Baraj Gölü'nden temin edilen suların Sinop Belediyesi içme suyu arıtma tesisinde arıtılması ile karşılanmaktadır. Bu çalışmanın amacı su sıcaklığı, hidrojen iyonu konsantrasyonu, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik, bulanıklık, toplam demir ve mangan iyonu olmak üzere yedi göstergenin referans alınarak baraj gölü su kalitesinin değerlendirilmesidir. Ayrıca, içme amaçlı kullanılan sular için arıtma sonrası su kalitesi amonyum azotu, nitrit azotu, nitrat azotu, klor, bakiye klor ve bakır iyonu olmak üzere altı göstergeye göre daha değerlendirilmiştir. Her biri bir yıl olmak üzere iki dönem için günlük su kalitesi verileri incelenmiştir. Kalite değerlendirmesi Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'ne (YSKY) göre yapılmıştır. Arıtılmamış rezervuar suları için sonuçlar, YSKY tarafından izin verilen seviyelere uygun bulunmuştur. Diğer yandan, arıtma sonrası su kalitesi, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e uygun bulunmuştur. Erfelek Baraj Gölü için 2014 ve 2023 yılları su kalitesi indeks değerleri de hesaplanmış ve su kalitesinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Erfelek Baraj Gölü su kalitesinde, özellikle de 2023 yılının yaz aylarında, 2014 yılına kıyasla önemli bir bozulma olduğu sonucuna varılmıştır. Sinop ilinin içme suyu kalitesi ilk kez bu çalışma ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İçme suyu, Karasu Çayı, Sinop İli, Su kalitesi indeksi.

[1]Karadeniz Technical University, Department of Civil Engineering, Trabzon, Türkiye, betulmete@ktu.edu.tr
[2]MS Süren İnşaat Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi, Samsun, Türkiye, guledakaradeniz@gmail.com
[3]Karadeniz Technical University, Department of Civil Engineering, Trabzon, Türkiye, adembayram@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 25.07.2024 **Kabul/Accepted:** 14.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Water is a vital and indispensable resource for all living things. Although about 75% of the Earth's surface is covered with water, usable freshwater only covers 2.5% of the total water resources. Approximately 69% of them are in ice and glaciers, and 30% are underground. Surface freshwater resources such as rivers and lakes account for about 1% of the world's total freshwater (Xiong et al., 2016). The pressure on existing water resources, which is caused of climate change, industrialization, urbanization and population growth, degrades natural ecosystems and reduces the availability of clean water for human consumption (Rijsberman, 2006; Kukrer and Mutlu, 2019). For this reason, sustainable management of existing freshwater resources, protection and improvement of water quality is of great importance.

The demand for water in cities is increasing day by day due to population growth and urbanization. Many resources are utilized to meet the demand for water. Dam reservoirs are one of the widely used surface fresh water resources for drinking and utility water supply (Park and Kim, 2003). After the required amount of water is taken from the dam reservoirs and subjected to the necessary treatment processes, it is transmitted to the settlements through transmission and distribution lines. To understand the water quality characteristics of the reservoirs, and to ensure the safety of regional drinking water, water should be examined in terms of physical, chemical and biological parameters (Lachhab et al., 2021). In Türkiye, the surface waters have been classified with reference to the Turkish Surface Water Quality Regulation (TSWQR) published in the Official Gazette dated 30.11.2012 and numbered 28483 (TSWQR, 2012) as well as amended in the Official Gazette dated 15.04.2015 and numbered 29327 (TSWQR, 2015). Their suitability for human consumption has been evaluated with reference to the Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption (RCWIHC) published in the Official Gazette dated 17.02.2005 and numbered 25730 (RCWIHC, 2005) as well as amended in the Official Gazette dated 20.10.2016 and numbered 29863 (RCWIHC, 2016).

Satılmış (2015) investigated the spatial and temporal variation of surface water quality in the Galyan and Kuştul streams feeding the Atasu Dam Lake, which is used to meet the drinking water demand of Trabzon Province. Water temperature (WT), hydrogen ion concentration (pH), dissolved oxygen (DO), conductivity, turbidity (T), and chlorophyll-a (Chl-a) were measured in situ. Additionally, suspended solids (SS), ammonium nitrogen ($NH_4^+ - N$), nitrite nitrogen ($NO_2^- - N$), nitrate nitrogen ($NO_3^- - N$), total nitrogen (TN), total Kjeldahl nitrogen (TKN), total phosphate phosphorus, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), and fluoride ion (F^-) analyses were performed on the water samples collected at semimonthly periods during a one-year period from January to December 2014. The results of the study revealed that the Galyan and Kuştul

streams feeding the dam lake are in the high quality water according to the TSWQR (2015). Bayhan et al. (2017) examined the water quality of the Ömerli Dam Lake, one of the largest dams supplying the drinking water demand of İstanbul Province. In the study, WT, pH, DO, T, Secchi disc depth, and Chl-a were measured in situ, and SS, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, TKN, and phosphate analyses were conducted on the water samples collected from six stations and three different depths in the dam lake. As a result of the detailed classification of the Ömerli Dam Lake, it was determined to have slightly polluted water, but the lake was categorized as polluted water based on trophic level. Basturk (2019) investigated the water quality of Mamasın Dam Lake, which is used to supply the drinking water demand of Aksaray Province. Physico-chemical analyses were carried out for 35 indicators on water samples collected monthly between December 2015 and November 2016 from five stations and three different depths in the dam lake. As a result of the analyses, they determined that the Mamasın Dam Lake waters were suitable for industrial and agricultural use, but not suitable for drinking water supply without treatment. Kalipci et al. (2020) examined the water quality of the Yuvacık Dam Lake, which supplies 90% of the drinking water demand of Kocaeli Province. In the study, WT, pH, DO, conductivity, Chl-a, $NH_4^+ - N$, $NO_3^- - N$, TKN, TN, total phosphorus (TP), ortho-phosphate phosphorus, biochemical oxygen demand (BOD), COD, F^-, manganese ion (Mn^{2+}), and selenium water quality indicators were considered. Measurements and analyses of water quality indicators were carried out at five stations and five different depths in the dam lake between September 2016 and May. As a result of the analyses, it was found that the average values of water quality parameters of the dam lake change the range of high quality and slightly polluted water. Gedikoğlu (2021) investigated the water quality of the İkizcetepeler Dam Lake, which is used to meet the drinking water demand of Balıkesir Province, before and after treatment. In the study, daily pH, DO, T, conductivity, color, hardness, total organic matter, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, aluminium ion (Al^{3+}), iron ion (Fe^{3+}), and Mn^{2+} data for the period of 2017-2019 were considered. It was determined that the dam lake water had high concentrations in terms of color, T, Fe^{3+}, and Mn^{2+} parameters. It was emphasized that the geological structure of the region and acid rains negatively affect the water quality and the dam lake basin should be protected. It was determined that the values of the related parameters of the İkizcetepeler Dam Lake waters after treatment were in accordance with the national standards. Coşkun (2022) investigated the water quality of water samples taken from 20 m depth of the Doğancı Dam Lake, which supply 80% of the drinking water demand of Bursa Province, before and after treatment. Measurements and analyses for 25 water quality indicators were performed weekly on the water samples between January 2018 and December 2018. It was determined that DO, sodium, and chloride ion (Cl^-) values increased and especially heavy metal levels decreased significantly after treatment. It was concluded that the geological structure of the basin, trophic level in the lake and organic

pollution parameters are the parameters that affect the reservoir water quality the most and the Doğancı Dam Lake water is high quality.

Water quality indices (WQIs) are mathematical tools used to determine water quality and developed to assess whether a water resource is suitable for drinking purposes, agricultural irrigation, etc. These indices express water quality as a single numerical value by considering various physical, chemical, and biological parameters in water with a holistic approach (Banda et al., 2020). In addition, they provide the opportunity to compare changes over time in long-term monitoring studies. The WQIs have been widely used by researchers to assess the general ecological status and utilization potential of water resources (Sener et al., 2017; Kukrer and Mutlu, 2019; Mutlu et al., 2021; Muhammad et al., 2024).

The drinking water demand of Sinop Province, which is located in the northernmost part of Türkiye, is supplied from the Erfelek Dam Lake. In the literature, there are no studies on monitoring and assessment of water quality for the province. The aims of the study are to analyze and assess water quality of the Erfelek Dam Lake (i) before treatment considering WT, pH, DO, electrical conductivity (EC), T, total iron (Fe) and Mn^{2+} and (ii) after treatment considering $NH_4^+ - N$, $NO_2^- - N$, $NO_3^- - N$, chlorine (Cl_2), residual Cl_2, and copper ion (Cu^{2+}). The RCWIHC (2016) and TSWQR (2021) were considered for the assessments. Additionally, the water quality of the Erfelek Dam Lake was also evaluated with a holistic approach using Canadian Council of Ministers of the Environment water quality index (CCME-WQI).

2. Materials and Methods

2.1. The study area and water-quality data

With a coastline of 175 km, Sinop Province is located in the Turkish coast of Southern Black Sea, where the province with a surface area of 5862 km^2 is situated. Neighboring provinces are Kastamonu to the west, Çorum to the south, and Samsun to the southeast. Sinop has a typically moderate climate that is neither too warm in summers nor too cold in winters. Considering the meteorological records covering a long period between 1936 and 2018 from Sinop Meteorological Station, the mean minimum monthly temperature changes between 4.1°C in February and 20.3°C in August, while the mean maximum monthly temperature changes between 9.6°C in February and 26.3°C in August. Sinop receives a mean annual precipitation of 686.6 mm ranging from 32.6 mm in July to 90.5 mm in December. Mean annual precipitations in neighboring provinces are 481.9 mm in Kastamonu, 428.1 mm in Çorum, and 717.1 mm in Samsun, respectively.

The total population of the province is 229716, and 30.4% of which live in city centers according to the 2024 census (TÜİK, 2024). The sanitary sewage system serves 116327 people according to the Municipal Wastewater Statistics Survey in 2016. About 7.254×10^6 m^3 per year of wastewater are generated, 75.4% of which is discharged by deep sea discharge systems to the Black Sea, and 24.4% of which is discharged through the streams to the Black Sea (TÜİK, 2022).

The drinking water demand of Sinop city center, Gerze and Erfelek districts, and 48 villages in the province are supplied by the Erfelek Dam Lake on the Karasu Stream. The water taken from the lake is treated in the Sinop Municipality drinking water treatment plant, with a capacity of 54,000 m^3/day, and then transmitted to the tanks via water pipelines (Karadeniz, 2015; Baki et al., 2019). The location of the lake and the appearance of the treatment plant are illustrated in Figure 1. The quality of the water is analyzed using various parameters both before and after treatment.

Figure 1. (a) The Erfelek Dam Lake and (b) the drinking water treatment plant, Sinop Province, NE Türkiye (Baki et al., 2019)

In this study, WT, pH, DO, EC, T, Mn^{2+}, and total Fe parameters were considered in evaluating the water quality for the surface waters in the dam lake before treatment. Six more parameters, which are $NH_4^+ - N$, $NO_2^- - N$, $NO_3^- - N$, Cl_2, residual Cl_2, and Cu^{2+}, were considered in the assessing of the water quality for the water used for drinking purposes after treatment. The daily water quality data were obtained from Karadeniz (2015) for February 2014 to January 2015 and the website of Sinop Municipality (URL-1, 2024) for February 2023 to January 2024.

2.2. Canadian Council of Ministers of the Environment Water Quality Index

The CCME-WQI is developed to provide a clear and concise representation of water quality in rivers, lakes, and other freshwater resources. It calculates a single value to enable holistic assessment of various water quality parameters and performs the assessments using this value. The CCME-WQI is based on three factors, proportion of water quality parameters that do not meet the water quality guidelines (F_1), the percentage of individual test results that do not meet the standards (F_2), and the magnitude of deviation of failed tests exceeding the guideline (F_3). These factors are calculated using Eqs. (1)-(3).

$$\mathrm{F}_1 = \frac{\text{Number of failed parameters}}{\text{Total number of parameters}} \times 100 \tag{1}$$

$$\mathrm{F}_2 = \frac{\text{Number of failed tests}}{\text{Total number of tests}} \times 100 \tag{2}$$

$$\mathrm{F}_3 = \frac{\sum \text{nse}}{\text{Number of failed tests}} \times 100 \tag{3}$$

In Eq. (3) nse is normalized sum of excursions and calculated by Eq. (4).

$$\text{nse} = \frac{\text{Failed test value}}{\text{Guideline value}} - 1 \tag{4}$$

The overall WQI score ranging from 0 to 100 is calculated by Eq. (5) using F_1, F_2, and F_3. Higher values indicate better water quality. CCME (2001) classified the WQI values in five groups as 100-95 (excellent, conditions are very close to natural or pristine levels), 94-80 (good, conditions are rarely depart from natural or desirable levels), 79-60 (conditions are sometimes depart from natural or desirable levels), 59-45 (conditions are often depart from natural or desirable levels), and 44-0 (conditions are usually depart from natural or desirable levels).

$$WQI = 100 - \sqrt{\left(\frac{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}{3}\right)} \tag{5}$$

The main factors for using the CCME-WQI in this study are that the index can be adapted to any water quality guideline depending on the intended use of the water and allows a wide range of parameters to be included in the calculations.

3. Findings and Discussion

In this study, the quality of both the Erfelek Dam Lake and treated waters were comprehensively assessed by considering the water quality indicators monitored before and after treatment. The water quality time series before and after treatment for the years 2014 and 2023 are given in Figures 2-14.

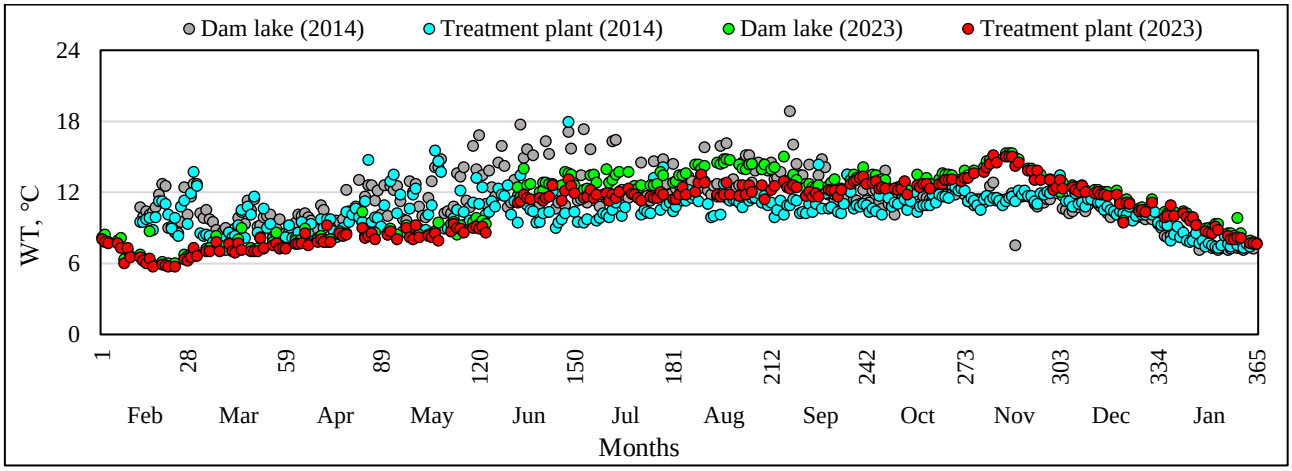


Figure 2. Water temperature time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The WT values ranged from 7.75 (January) to 13.53 ℃ (August) for before treatment and 7.97 (January) to 11.59 ℃ (November) after treatment in 2014. The values varied from 6.92 (February) to 14.10 ℃ (August) and 6.56 (February) to 13.82 ℃ (November) for before treatment and after treatment, respectively, in 2023. Before treatment, the lowest average WT was calculated as 9.09 ℃ (winter) in 2014, while it was 8.21 ℃ (spring) in 2023. The highest average WT were 13.23 ℃ (summer) and 13.35 ℃ (autumn) in 2014 and 2023, respectively. After a period of nine years, there was a decrease of 0.88 ℃ and an increase of 0.12 ℃ in the seasonal mean minimum and maximum WT values, respectively. The annual mean WT values before treatment were computed as 11.40 and 11.04 ℃ for the years 2014 and 2023, respectively. There is no available a specific range for the WT parameter in the amended TSWQR (2021). For both periods, however, the Erfelek Dam Lake was classified as high quality water according to TSWQR (2015) in terms of WT. Ersanli and Hasirci (2013) reported the WT for the Erfelek Dam Lake varied between 6.90 and 29.30 ℃, with an average of 16.20 ℃. On the other hand, Ersanli and Ozturk (2017) reported the WT ranged from 7.0 to 30.0 ℃, with an average of 17.0 ℃ for the four different stations in the Karasu Stream, Sinop.

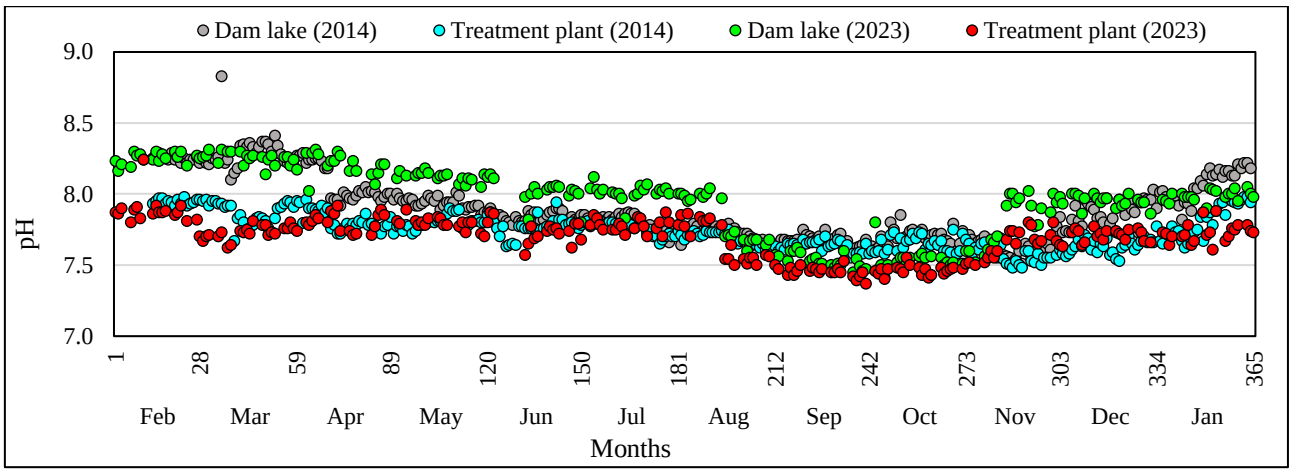


Figure 3. pH time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The pH values ranged from 7.63 (November) to 8.29 (March) before treatment and 7.56 (November) to 7.95 (February) after treatment, in 2014. The values varied from 7.53 (September) to 8.25 (February) and 7.45 (September) to 7.88 (February) before treatment and after treatment, respectively, in 2023. The pH values were lower in autumn compared to other seasons, with 7.67 (2014) and 7.63 (2023) before treatment and 7.62 (2014) and 7.52 (2023) for after treatment. The highest pH values were in spring: 8.10 (2014) and 8.19 (2023) before treatment and 7.62 (2014) and 7.77 (2023) after treatment. After a period of nine years, there was no significant change in pH values. For both periods, the Erfelek Dam Lake was classified as high quality water according to the TSWQR (2021), and pH values after treatment fell within the range imposed by the RCWIHC (2016). Ersanli and Hasirci (2013) reported pH values for the Erfelek Dam Lake varied between 7.8 and 8.6, with an average of 8.4. On the other hand, Ersanli and Ozturk (2017) reported pH values ranged from 6.0 to 8.0, with an average of 7.0 for the four monitoring stations in the Karasu Stream, Sinop. It means that the Erfelek Dam Lake and Karasu Stream are classified as high quality water based on the pH values.

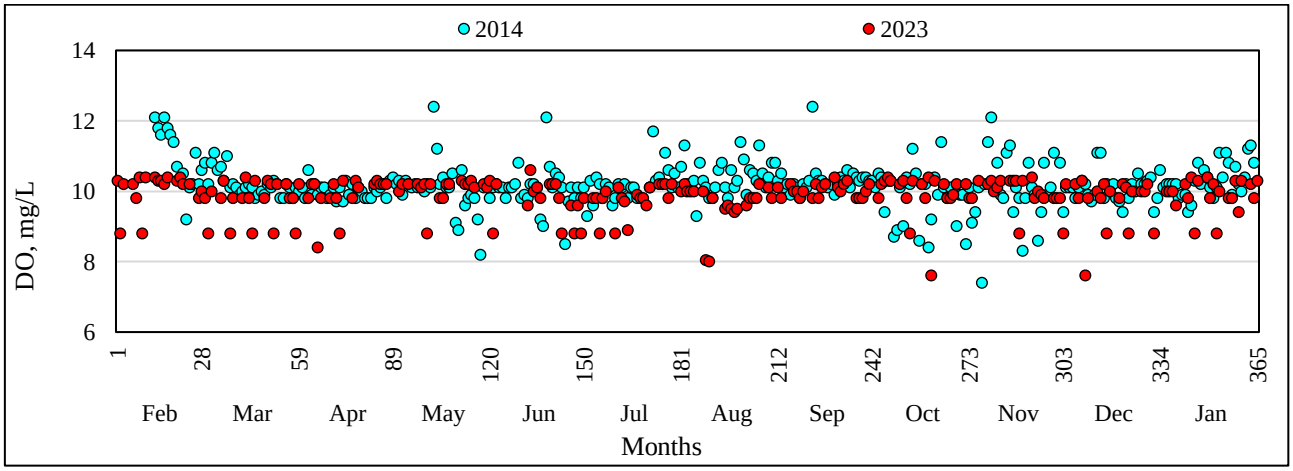


Figure 4. Dissolved oxygen time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The DO concentrations ranged from 9.86 (October) to 10.96 mg/L (February) in 2014 and 9.65 (August) to 13.92 mg/L (March) in 2023, respectively. The lowest seasonal concentrations were calculated as 10.07 and 9.71 mg/L for summer 2014 and spring 2023, respectively. On the other hand, the highest seasonal concentrations were 10.22 and 11.44 mg/L for autumn 2014 and summer 2023, respectively. Bayram (2017) reported that the winter presenting the coldest WT and the summer presenting the highest WT lead the higher and lower DO concentrations, respectively, in Değirmendere and Galyan streams, Trabzon. In this study, it is thought that the highest and lowest DO concentrations and WT occurred in different seasons because the treated water is taken from a certain depth in the Erfelek Dam Lake. The annual average DO concentrations were calculated as 10.18 mg/L for 2014 and 10.25 mg/L for 2023. Although there was no significant change in the concentrations on an annual basis, concentrations varied seasonally between 13.3% (spring) and –5.0% (summer) in the nine-year period. For both periods, the Erfelek Dam Lake was classified as high quality water according to the TSWQR (2021) in terms of DO concentration. Ersanli and Hasirci (2013) reported the DO concentrations for the Erfelek Dam Lake varied between 4.90 and 11.90 mg/L, with an average of 9.60 mg/L. On the other hand, Ersanli and Ozturk (2017) reported the DO concentrations ranged from 5.00 to 12.00 mg/L, with an average of 10.75 mg/L for the four monitoring stations in the Karasu Stream, Sinop.

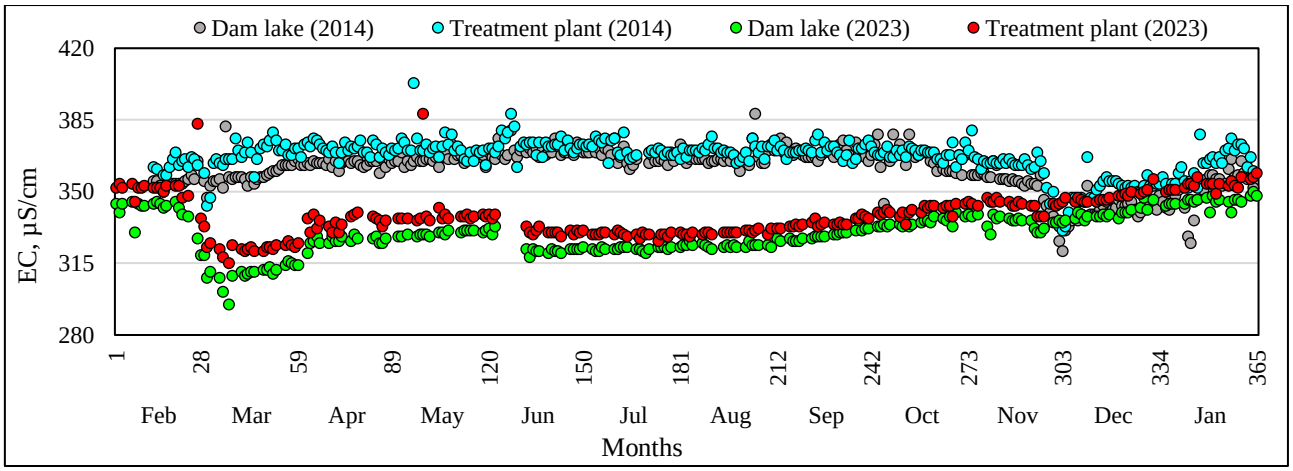


Figure 5. Electrical conductivity time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The EC values ranged from 341.19 (December) to 369.97 µS/cm (June) before treatment and 351.23 (December) to 373.27 µS/cm (June) after treatment in 2014. The values varied from 310.68 (March) to 345.27 µS/cm (January) and 320.54 (September) to 353.64 µS/cm (January) for before treatment and after treatment, respectively, in 2023. Before treatment, the highest seasonal values were 368.25 and 342.57 µS/cm in summer 2014 and winter 2023, respectively, and the lowest seasonal values were 346.03 and 321.68 µS/cm in winter 2014 and spring 2023, respectively. After

treatment, the highest seasonal values were 371.28 and 350.81 µS/cm in summer 2014 and winter 2023, respectively, and the lowest seasonal values were 357.03 and 330.07 µS/cm in winter 2014 and summer 2023, respectively. After a period of nine years, the highest average EC values decreased 25.68 and 20.47 µS/cm before and after treatment, respectively. In addition, the lowest average values also decreased 24.35 and 26.96 µS/cm before and after treatment, respectively. For both periods, the Erfelek Dam Lake was classified as high quality water according to the TSWQR (2021) in terms of EC parameter. Furthermore, the EC values after treatment were lower than the limit value in the RCWIHC (2016). Ersanli and Hasirci (2013) reported the EC values for the Erfelek Dam Lake varied between 235.70 and 378.00 µS/cm, with an average of 341.40 µS/cm. On the other hand, Ersanli and Ozturk (2017) reported the EC values ranged from 296.00 to 894.00 µS/cm, with an average of 450.50 µS/cm for the four monitoring stations in the Karasu Stream, Sinop.

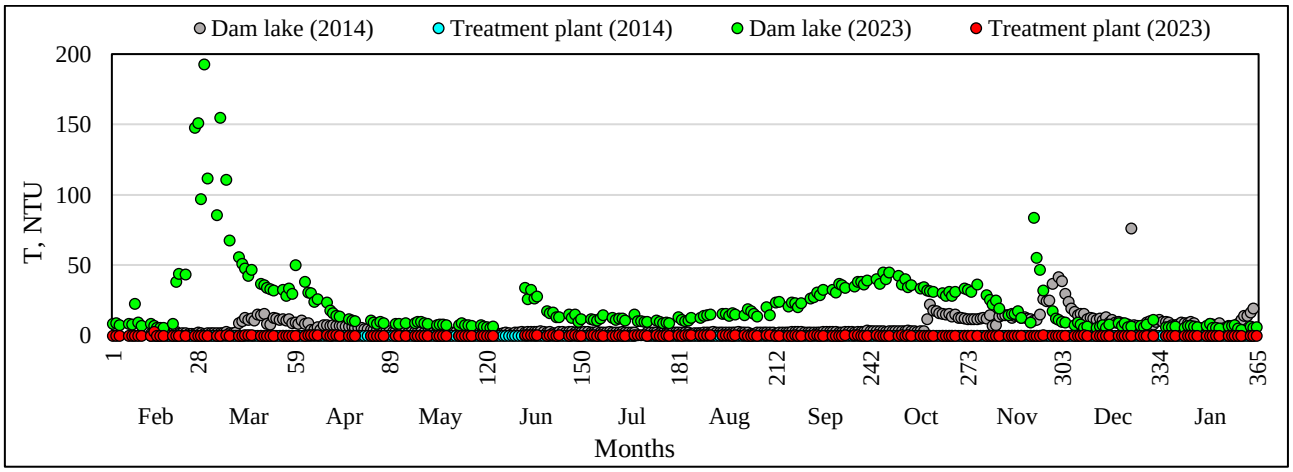


Figure 6. Turbidity time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The T values ranged from 1.89 (February) to 16.64 NTU (November) before treatment and 0.04 (June) to 0.13 NTU (March) after treatment in 2014. The values varied from 6.32 (January) to 64.23 NTU (March) and 0.12 (November) to 0.36 NTU (February) before and after treatment, respectively, in 2023. Before treatment, the highest seasonal T values were 11.65 and 31.54 NTU in winter 2014 and spring 2023, respectively, and the lowest seasonal values were 2.39 and 6.91 NTU in summer 2014 and winter 2023, respectively. After treatment, the highest seasonal values were 0.08 and 0.3 NTU in spring 2014 and summer 2023, respectively, and the lowest seasonal values were 0.06 and 0.15 NTU in summer 2014 and winter 2023, respectively. The annual average T values in 2014 and 2023 were calculated as 6.67 and 22.75 NTU before treatment, respectively, and 0.07 and 0.21 NTU after treatment, respectively. There is a significant difference (246.3% before treatment and 191.7% after treatment) in average T values on annual basis in the nine-year period. There is no classification

for the T in the TSWQR (2015) and TSWQR (2021). However, it is stated that T values should be less than 1 NTU in treated drinking water in the RCWIHC (2016). All values satisfy this condition.

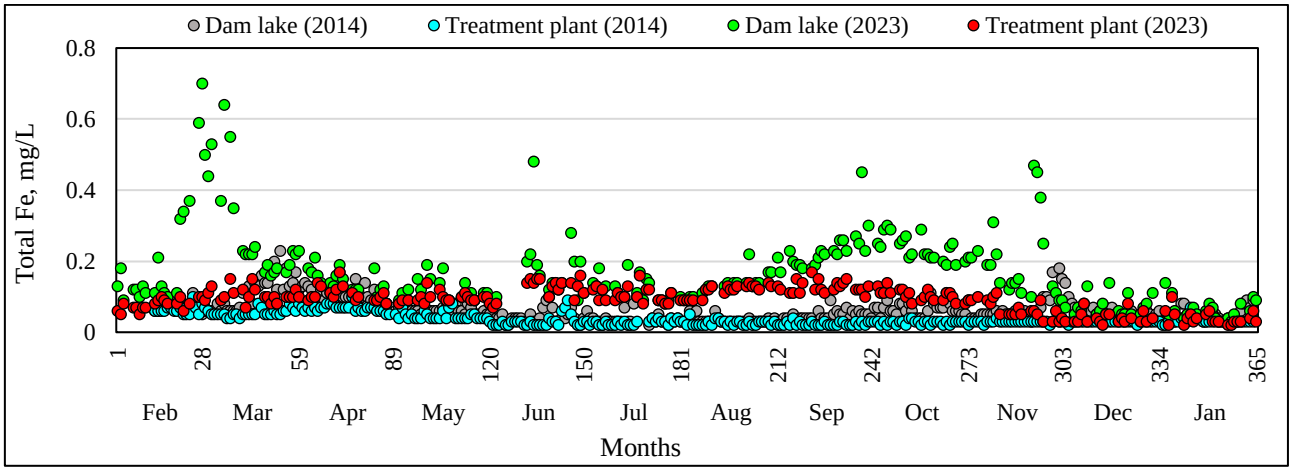


Figure 7. Total iron ion time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The total Fe concentrations ranged from 0.03 (February) to 0.11 mg/L (November) before treatment and 0.02 (September) to 0.07 mg/L (April) after treatment in 2014. The values varied from 0.06 (January) to 0.29 mg/L (March) and 0.04 (January) to 0.13 mg/L (September) before and after treatment, respectively, in 2023. Before treatment, the highest seasonal concentrations were 0.09 and 0.22 mg/L in spring 2014 and autumn 2023, respectively, and the lowest seasonal concentrations were 0.04 and 0.07 mg/L in summer 2014 and winter 2023, respectively. After treatment, the highest seasonal concentrations were 0.06 and 0.12 mg/L in spring 2014 and summer 2023, respectively, and the lowest seasonal concentrations were 0.03 and 0.04 mg/L in winter for both periods. The annual average total Fe concentrations belonging in 2014 and 2023 were calculated as 0.06 and 0.17 mg/L before treatment, respectively, and 0.04 and 0.09 mg/L after treatment, respectively. There is a significant difference (increase 167.9% before treatment and 146.5% after treatment) in average concentrations on annual basis in the nine-years period. There is no available a specific range for the total Fe parameter in the amended TSWQR (2021). According to the TSWQR (2015), however, the Erfelek Dam Lake was classified as high quality water for both periods in terms of total Fe concentration. However, total Fe concentrations after treatment fell within range imposed by the RCWIHC (2016).

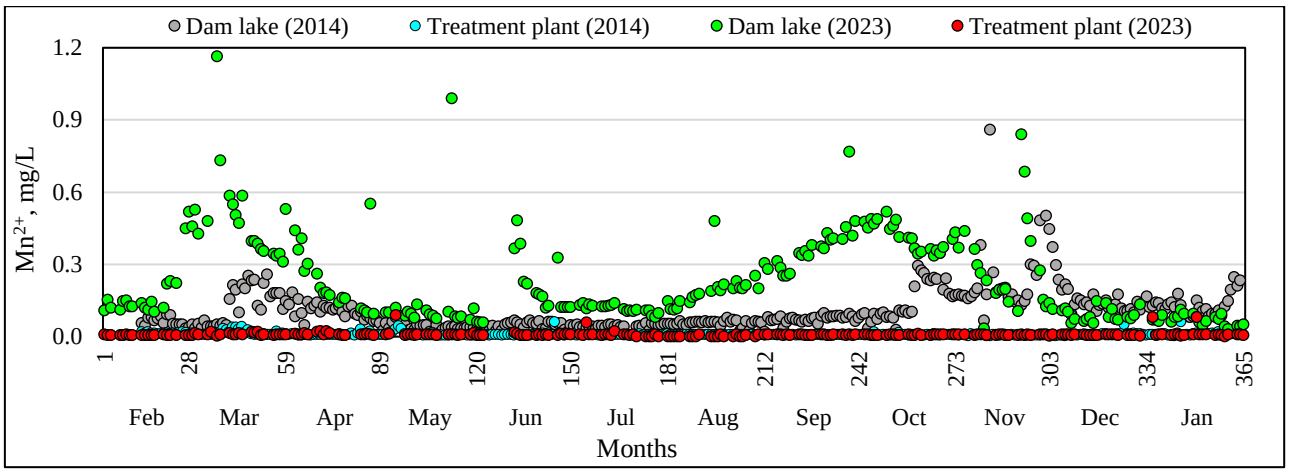


Figure 8. Manganese ion time series, the drinking water treatment plant, Sinop Municipality (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The Mn^{2+} concentrations ranged from 0.04 (May) to 4.80 mg/L (April) before treatment and 0.006 (November) to 0.016 mg/L (March) after treatment in 2014. The values varied from 0.070 (January) to 0.541 mg/L (March) before treatment and 0.004 (August) to 0.014 mg/L (January) after treatment in 2023. Before treatment, the highest seasonal Mn^{2+} concentrations were 0.157 and 0.363 mg/L in autumn 2014 and 2023, respectively, and the lowest seasonal concentrations were 0.050 and 0.081 mg/L in summer 2014 and winter 2023, respectively. After treatment, the highest seasonal concentrations were 0.012 mg/L in spring 2014 and summer 2023, and the lowest seasonal concentrations were 0.007 mg/L in autumn 2014 and summer 2023. The annual average Mn^{2+} concentrations belonging in 2014 and 2023 were calculated as 0.106 and 0.242 mg/L before treatment, respectively, and 0.010 and 0.009 mg/L after treatment, respectively. After a period of nine years, there is a significant difference (an increase of 128.3%) in average concentrations on annual basis before treatment. According to the TSWQR (2021), the Erfelek Dam Lake was classified as slightly polluted water for both periods in terms of Mn^{2+} parameter. Additionally, Mn^{2+} concentrations after treatment fell within the range imposed by the RCWIHC (2016).

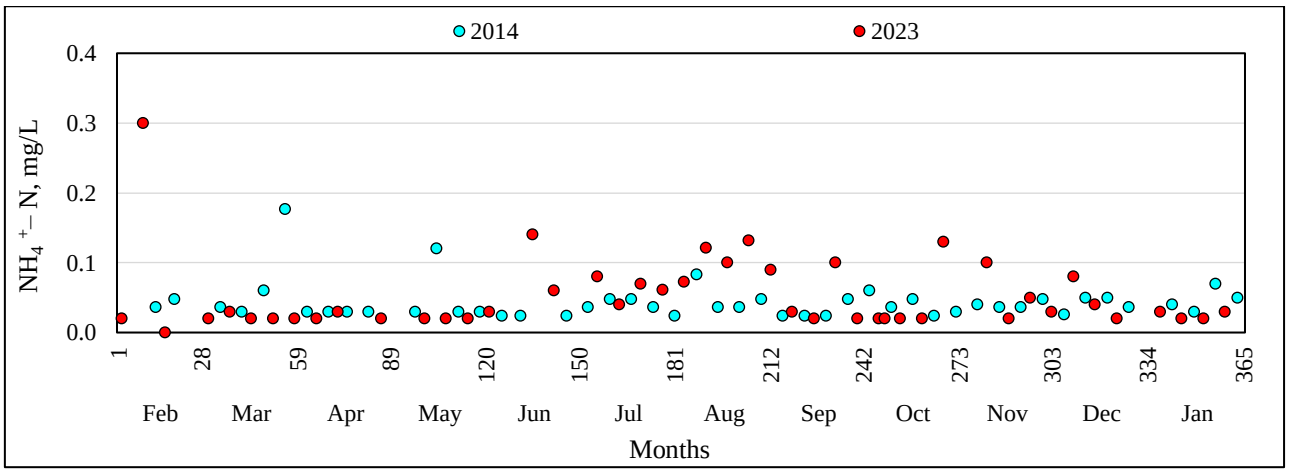


Figure 9. Ammonium nitrogen time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The $NH_4^+ - N$ concentrations ranged from 0.02 (June) to 0.08 mg/L (March) in 2014 and 0.02 (May) to 0.11 mg/L (February) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 0.037 (autumn) and 0.053 mg/L (spring), respectively, in 2014. After a period of nine years, the values were 0.022 (spring) and 0.083 mg/L (summer) in 2023. Seasonal minimum concentrations decreased by 40.2% and maximum concentrations increased by 57.4%. On an annual basis, it increased by 20. 6%. In addition, the seasons, in which extreme values, are observed differ for both periods. $NH_4^+ - N$ concentrations, however, fell within range imposed by the RCWIHC (2016).

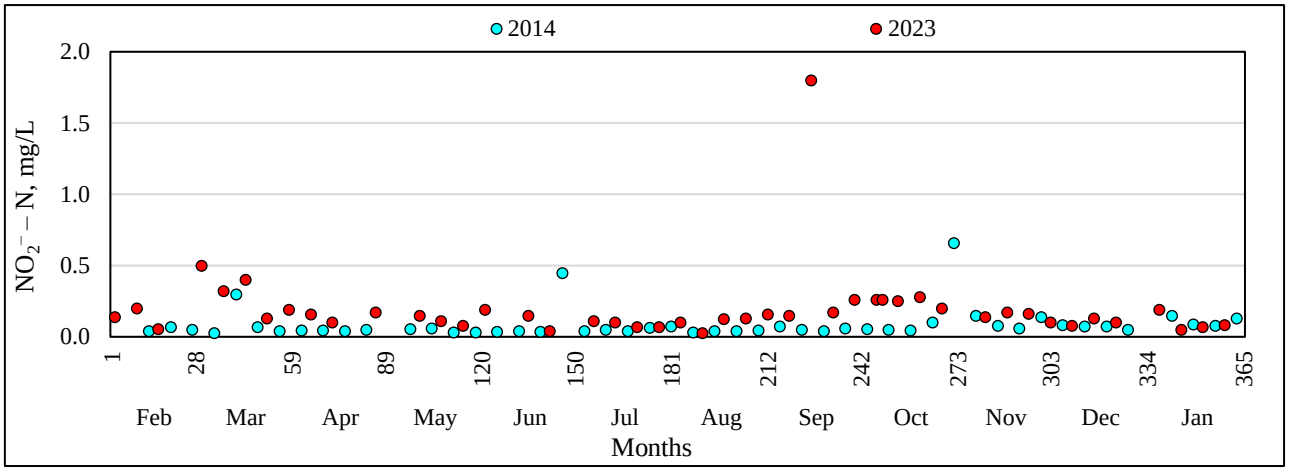


Figure 10. Nitrite nitrogen time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The $NO_2^- - N$ concentrations ranged from 0.02 (August) to 0.08 mg/L (October) in 2014 and 0.09 (July) to 0.60 mg/L (September) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 0.066 (spring) and 0.121 mg/L (autumn), respectively, in 2014. After a period of nine years, the values were 0.101 (winter) and 0.323 mg/L (autumn) in 2023. Seasonal minimum and maximum concentrations increased by 51.6 and 167.3%, respectively. On an annual basis, it increased by 122.7%. $NO_2^- - N$ concentrations, however, were lower than the limit value imposed by the RCWIHC (2016).

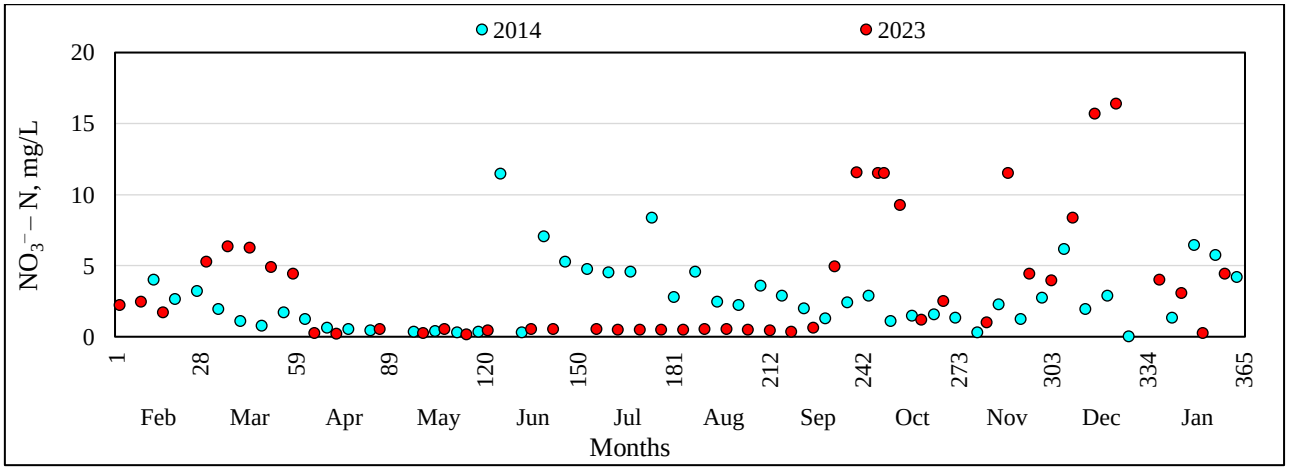


Figure 11. Nitrate nitrogen time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The NO_3^- – N concentrations ranged from 0.36 (May) to 6.04 mg/L (June) in 2014 and 0.33 (May) to 13,50 mg/L (December) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 0.83 (spring) and 4.79 mg/L (summer), respectively, in 2014. After a period of nine years, the values were 0.52 (summer) and 7.47 mg/L (winter) in 2023. Seasonal minimum concentrations decreased by 37.4% and maximum concentrations increased by 56.1%. On an annual basis, it increased by 33.5%. Additionally, the seasons in which extreme values are observed vary between the two periods. NO_3^- – N concentrations, however, were lower than the limit value imposed by the RCWIHC (2016).

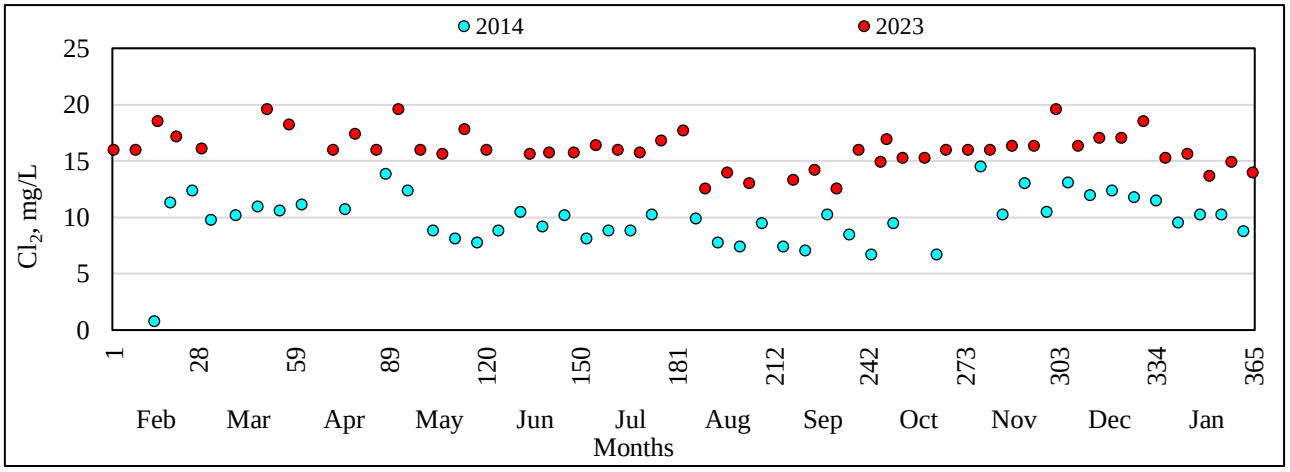


Figure 12. Chlorine time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The Cl_2 concentrations ranged from 7.66 (October) to 12.18 mg/L (December) in 2014 and 14.05 (September) to 18.02 mg/L (March) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 9.14 (summer) and 11.10 mg/L (winter), respectively, in 2014. After a period of nine years, the values were 15.43 (summer) and 17.15 mg/L (spring) in 2023. Seasonal minimum and maximum concentrations increased by 68.7 and 54.6%, respectively. On an annual basis, it decreased by 63.1%. The Cl_2 concentrations were lower than the limit value of 250 mg/L imposed by the RCWIHC (2016).

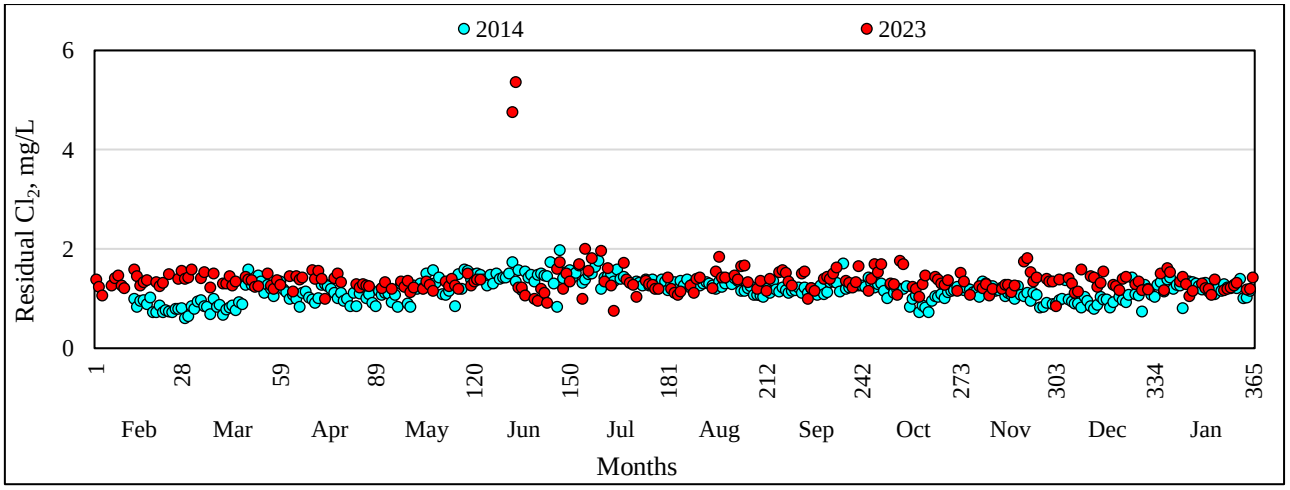


Figure 13. Residual chlorine time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The residual Cl_2 concentrations ranged from 0.83 (February) to 1.45 mg/L (June) in 2014 and 1.28 (January) to 1.70 mg/L (July) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 1.09 (spring) and 1.37 mg/L (summer), respectively. After a period of nine years, the values were 1.30 (winter) and 1.47 mg/L (summer) in 2023. Seasonal minimum and maximum concentrations increased by 19.1 and 7.4%, respectively. On an annual basis, it decreased by 17.6%. The residual Cl_2 concentrations were higher than the range of 0.2 - 0.5 mg/L imposed by the RCWIHC (2016).

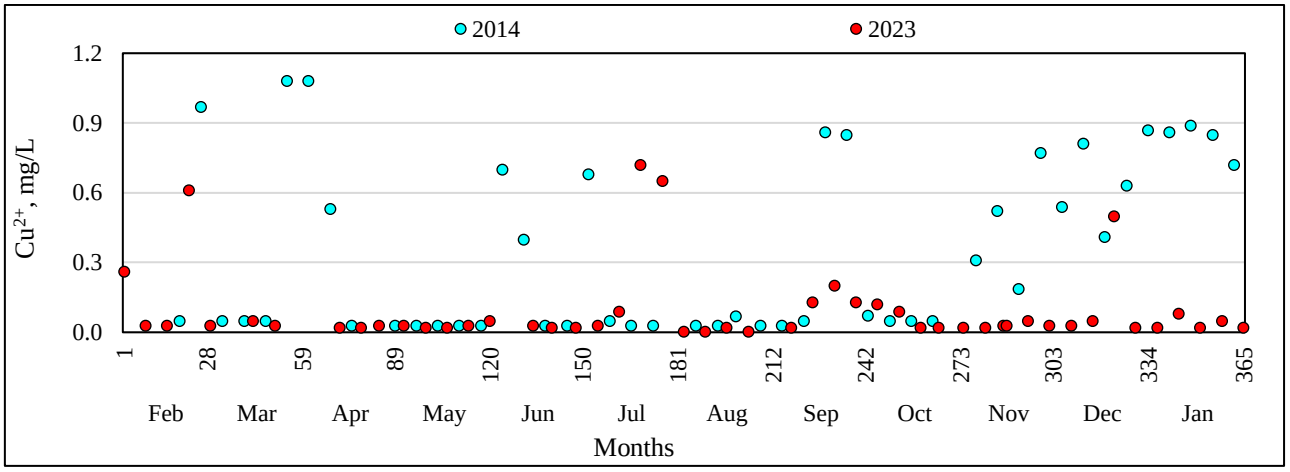


Figure 14. Copper ion time series after treatment (Karadeniz, 2015; URL-1, 2024)

The Cu^{2+} concentrations ranged from 0.03 (May) to 0.83 mg/L (January) in 2014 and 0.01 (August) to 0.37 mg/L (July) in 2023. The lowest and highest seasonal average concentrations were calculated as 0.180 (summer) and 0.731 mg/L (winter), respectively, in 2014. After a period of nine years, the values were 0.03 (spring) and 0.14 mg/L (summer) in 2023. seasonal minimum and maximum concentrations decreased by 82.9 and 80.3%, respectively. On an annual basis, it decreased by 73.6%. Cu^{2+} concentrations were lower than the limit value imposed by the RCWIHC (2016).

Basic statistics of water quality indicators monitored in the Sinop Municipality drinking water treatment plant before treatment, along with the limit values referenced to the TSWQR (2015) and TSWQR (2021), are presented in Table 1. The statistics for these indicators after treatment, along with the mandatory values imposed by the RCWIHC (2016), are provided in Table 2.

Table 1. Basic statistics of water quality indicators before treatment and limit values for the TSWQR (2015) and TSWQR (2021)

Indicator	Unit	Year	Min	Ave	Max	SD	TSWQR (2015)				TSWQR (2021)		
							High quality	Slightly polluted	Polluted	Too much polluted	High quality	Slightly polluted	Polluted
WT	℃	2014	7.10	11.40	18.80	2.15	≤25	≤25	≤30	≥30	-	-	-
		2023	5.90	11.04	15.30	2.64							
pH		2014	7.51	7.89	8.83	0.22	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	<6.0 >9.0	6.0-9.0	6.0-9.0	6.0-9.0
		2023	7.41	7.95	8.31	0.25							
DO	mg/L	2014	7.40	10.18	12.40	0.62	>8.0	6.0	6.0	<3.0	>8.00	6.00	<6.00
		2023	7.60	9.88	10.60	0.52							
EC	µS/cm	2014	321.00	360.87	388.00	10.38	<400	1000	3000	>3000	<400	1000	>1000
		2023	295.00	330.02	350.00	9.95							
T	NTU	2014	1.26	6.57	76.30	7.08	-	-	-	-	-	-	-
		2023	4.52	22.75	193.00	24.89							
Total Fe	mg/L	2014	0.02	0.06	0.23	0.03	<0.3	1.0	5.0	≥5.0	-	-	-
		2023	0.03	0.17	0.70	0.11							
Mn^{2+}	mg/L	2014	0.02	0.11	0.86	0.09	<0.1	0.5	3.0	≥3.0	0.10	0.50	>0.50
		2023	0.03	0.24	1.66	0.20							

Table 2. Basic statistics of water quality indicators after treatment and mandatory values imposed by the RCWIHC (2016)

Indicator	Unit	Year	Min	Ave	Max	SD	RCWIHC (2016)
WT	℃	2014	7.10	10.45	17.90	1.58	-
		2023	5.70	10.46	15.10	2.38	
pH		2014	7.48	7.74	7.98	0.12	6.50 - 9.50
		2023	7.37	7.69	8.24	0.14	
DO	mg/L	2014	-	-	-	-	-
		2023	-	-	-	-	
EC	µS/cm	2014	331.00	366.88	403.00	8.33	2500
		2023	315.00	338.50	388.00	10.35	
T	NTU	2014	0.01	0.07	0.25	0.05	-
		2023	0.01	0.21	3.00	0.21	
Total Fe	mg/L	2014	0.02	0.04	0.10	0.02	0.20
		2023	0.02	0.09	0.17	0.04	
Mn^{2+}	mg/L	2014	0.001	0.010	0.090	0.008	0.05
		2023	0.001	0.009	0.090	0.010	
$NH_4^+ - N$	mg/L	2014	0.02	0.04	0.18	0.03	0.50
		2023	0.00	0.05	0.30	0.05	
$NO_2^- - N$	mg/L	2014	0.03	0.09	0.66	0.11	0.50
		2023	0.03	0.19	1.80	0.26	
$NO_3^- - N$	mg/L	2014	0.05	2.75	11.47	2.37	50
		2023	0.16	3.67	16.40	4.39	
Cl_2	mg/L	2014	0.83	9.86	14.55	2.31	250
		2023	12.60	16.08	19.62	1.65	
Residual Cl_2	mg/L	2014	0.61	1.17	1.98	0.23	-
		2023	0.75	1.37	5.36	0.38	
Cu^{2+}	mg/L	2014	0.03	0.35	1.08	0.37	2.00
		2023	0.002	0.093	0.720	0.168	

SD: Standard deviation

The water quality of the Erfelek Dam Lake was evaluated by CCME-WQI. Seven parameters including pH, WT, DO, EC, T, total Fe, and Mn^{2+} were considered in the index calculation. The limit values specified in the TSWQR (2021) were used for the relevant parameters in the calculations. There is no a limit value specified for T values in the TSWQR (2021). For this reason, a value of 5 NTU specified in WHO (2002) was accepted as the limit for T values. For the Erfelek Dam Lake, the monthly WQI values varied between 70.4 and 100.0 in 2014 and between 72.7 and 83.5 in 2023 (Figure 15).

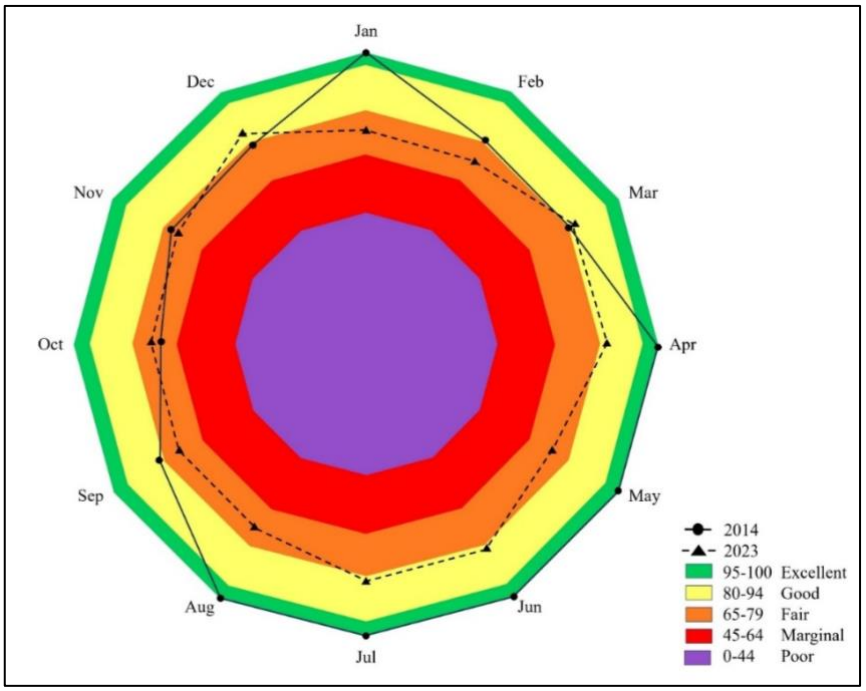


Figure 15. Application of the CCME water quality index for the Erfelek Dam Lake, Karasu Stream, Sinop, Türkiye

The WQI values for 2023 are slightly higher than 2014 in March, October and December. In the rest of months, it is observed that the WQI values of 2014 are higher. Especially in January, April, May, June, July, and August, the WQI values of 2023 are significantly lower compared to 2014. This is caused by T values and Mn^{2+} concentrations exceeded the specified limit values many times in the relevant months of 2023. In the study conducted by Kukrer and Mutlu (2019) to evaluate the water quality of the Saraydüzü Dam Lake (Sinop, Türkiye), it was reported that WQI values were lower in winter months and higher in summer months. A similar situation was observed in the WQI values calculated for 2014 (except February) and 2023 (except January) in the Erfelek Dam Lake. In this study, unlike Boskidis et al. (2010) and Singh et al. (2017), no decrease in water quality was observed in summer months. It is thought that this may be due to the different parameters evaluated. According to the annual average WQI values, the Erfelek Dam Lake was classified as good (89.1) in 2014 and fair (77.3) in 2023 in terms of drinking water quality.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, the water quality of the Erfelek Dam Lake was meticulously assessed before and after treatment process. Before treatment parameters such as water temperature, hydrogen ion concentration (pH), dissolved oxygen, electrical conductivity (EC), turbidity (T), total iron, and manganese ion (Mn^{2+}) were analyzed to determine the condition of the surface water. After treatment analysis focused on six more parameters including ammonium nitrogen, nitrite nitrogen, nitrate nitrogen, chlorine, residual chlorine, and copper ion (Cu^{2+}) to assess the effectiveness of the water treatment process. The assessments were conducted in accordance with the Turkish Surface Water Quality Regulation (TSWQR, 2021) and Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption (RCWIHC, 2016) to ensure comprehensive and accurate results. Finally, the Canadian Council of Ministers of the Environment water quality index values were calculated to assess the water quality of the Erfelek Dam Lake. For the monitoring periods 2014 and 2023, changes in water quality were compared by using the calculated WQI values. The main findings of the study are given below.

As a result of one-year monitoring for both periods, it was concluded that the Erfelek Dam Lake has high quality water according to the TSWQR (2021) in terms of monitored water quality indicators, except for Mn^{2+} concentrations. The lake is classified as slightly polluted water in terms of Mn^{2+} concentrations.

In the Erfelek Dam Lake, the maximum and minimum average values of water quality indicators except pH occurred in different seasons for the years 2014 and 2023. In addition, when the annual averages of these parameters (except for EC) were examined, higher values were calculated in 2023 compared to 2014.

It was determined that the values belonging to the water quality indicators considered after treatment were lower than the limit values imposed by the RCWIHC (2016).

Calculated WQI values indicate a significant deterioration in the water quality of the Erfelek Dam Lake in 2023 compared to 2014. The decrease in the WQI values, particularly in the summer months, can be attributed to frequent exceedances in T values and Mn^{2+} concentrations. This highlights the need for enhanced monitoring and management efforts to address the factors impacting water quality, particularly during the warmer months.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Chemist Arda Bozkurt, who was responsible for the Sinop Municipality drinking water treatment plant in 2014, for his valuable

assistance and support in the water quality monitoring process. Additionally, the authors extend their thanks to all the staff of the plant for their efforts in the 2023 monitoring studies. The authors sincerely thank anonymous reviewers for their constructive comments and suggestions, which helped to improve the article.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Baki, O.T., Karadeniz, G.E., and Bayram, A., (2019). Estimation of manganese(II) ion concentration from turbidity measurements from a dam reservoir: a case study from the Erfelek Dam (Sinop), northeastern Turkey. *Innovation, Sustainability, Technology and Education in Civil Engineering Conference.* (pp.630-639). Hatay, İskenderun Technical University.

Basturk, E., (2019). Assessing water quality of Mamasın Dam, Turkey: using water quality index method, ecological and health risk assessments. *Clean–Soil, Air, Water,* 47(12),1900251.

Bayhan, H., Erguven, G.O., Akkoyunlu, A., and Kanat, G., (2017). The assessment of water quality in Omerli dam reservoir, Istanbul, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(1a), 977-988.

Bayram, A., (2017). Water quality of the Değirmendere stream, drinking water source of Trabzon Province, Turkey. *Desalination and Water Treatment,* 62(1), 120-139.

Boskidis, I., Gikas, G. D., Pisinaras, V., and Tsihrintzis, V. A. (2010). Spatial and temporal changes of water quality, and SWAT modeling of Vosvozis river basin, North Greece. *Journal of Environmental Science and Health Part A, 45*(11), 1421-1440.

CCME, (2001). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: CCME Water Quality Index 1.0, Technical Report. In: Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. Retrieved from https://unstats.un.org/unsd/envaccounting/ceea/archive/Water/CCME_Canada.PDF (Date accessed 20 September, 2024).

Coşkun, F., (2022). D*etermination of phytoplankton and water quality of raw water from Doğanci Dam Lake (Bursa) to treatment plant*. MSc Dissertation, Bursa Uludağ University. (in Turkish with an English abstract)

Ersanli, E.T. and Hasirci, S., (2013). The relationship between environmental variables and the vertical and horizontal assemblages of phytoplankton in Erfelek Reservoir in Sinop, Turkey. *Fundamental and Applied Limnology,* 183(3), 177-18.

Ersanli, E.T. and Ozturk, R., (2017). Ecological and statistical evaluation of algal flora and water quality of Karasu Stream. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi,* 20(3), 193-200.

Gedikoğlu, H., (2021). *Evaluation of annual change of water quality of Balikesir city central drinking water treatment plant and revision recommendations*. MSc Dissertation, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University. (in Turkish with an English abstract)

Kalipci, E., Varol, S., and Cuce, H., (2020). Evaluation of water quality and trophic condition of Yuvacik (Kocaeli-Kurkey) Drinking Water Dam Reservoir. *Mugla Journal of Science and Technology,* 6(2), 128-139.

Karadeniz, G.E., (2015). *Sinop ili içme suyu kalitesinin Sinop - Erfelek içme suyu arıtma tesisleri kapsamında incelenmesi*, Graduated Thesis, Karadeniz Technical University, Faculty of Engineering, Civil Engineering Department, Trabzon, Türkiye.

Kukrer, S. and Mutlu, E., (2019). Assessment of surface water quality using water quality index and multivariate statistical analyses in Saraydüzü Dam Lake, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(2), 71.

Lachhab, A., Trent, M.M., and Motsko, J., (2021). Multimetric approach in the effects of small impoundments on stream water quality: Case study of Faylor and Walker Lakes on Middle Creek, Snyder County, PA. *Water and Environment Journal*, 35(3), 1007-1017.

Muhammad, S., Zeb, A., Ullah, R., Amin, S., Ahmad, A., and Tokatli, C. (2024). Spatial distribution of drinking, irrigation water quality, and health risk indices of high-altitude lakes. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, *134*, 103597.

Mutlu, E., Arslan, N., and Tokatli, C. (2021). Water quality assessment of Yassıalan Dam Lake (Karadeniz Region, Turkey) by using principal component analysis and water quality index. *Acta Scientiarum Polonorum - Formatio Circumiectus*, *20*(2), 55-65.

Park, J.K., and Kim, S.K., (2003). Annual variation of fresh water quality in the Gachang Dam Reservoir. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20, 487-491.

RCWIHC, (2005). Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption. The Turkish Official Gazette. no: 25730, Ankara, Türkiye (in Turkish). Retrieved from https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm (Date accessed 23 October, 2024).

RCWIHC, (2016). Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption. The Turkish Official Gazette. no: 29863, Ankara, Türkiye (in Turkish). Retrieved from https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/10/20161020-3.htm (Date accessed 19 July, 2023).

Rijsberman, F.R., (2006). Water scarcity: fact or fiction? *Agricultural Water Management*, 80(1-3), 5-22.

Satılmış, U., (2015). *A study on spatial and temporal variation of surface water quality in the stream Değirmendere Watershed (Trabzon).* MSc Dissertation, Karadeniz Technical University. (in Turkish with an English abstract)

Sener, S., Sener, E., and Davraz, A. (2017). Evaluation of water quality using water quality index (WQI) method and GIS in Aksu River (SW-Turkey). *Science of the Total Environment*, *584*, 131-144.

Singh, H., Singh, D., Singh, S. K., Shukla, D. N. (2017). Assessment of river water quality and ecological diversity through multivariate statistical techniques, and earth observation dataset of rivers Ghaghara and Gandak, India. *International Journal of River Basin Management*, *15*(3), 347-360.

TSWQR, (2012). Turkish Surface Water Quality Regulation. The Turkish Official Gazette. no: 28483, Ankara, Türkiye. Retrieved from https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/11/20121130-5.htm (Date accessed 23 October, 2024). (in Turkish)

TSWQR, (2015). Turkish Surface Water Quality Regulation. The Turkish Official Gazette. no: 29327, Ankara, Türkiye. Retrieved from https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150415-18.htm (Date accessed 23 October, 2024). (in Turkish)

TSWQR, (2021). Turkish Surface Water Quality Regulation. The Turkish Official Gazette. no: 31513, Ankara, Türkiye. Retrieved from https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/06/20210616-1.htm (Date accessed 23 October, 2024). (in Turkish)

TÜİK, (2024). Coğrafi İstatistik Portalı. Retrieved from https://cip.tuik.gov.tr/ (Date accessed 11 October, 2024). (in Turkish)

TÜİK, (2022). Su ve Atıksu İstatistikleri. https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Su-ve-Atiksu-Istatistikleri-2022-49607#:~:text=Belediyeler%20taraf%C4%B1ndan%20kanalizasyon%20%C5%9Febekesi%20ile,181%20litre%20oldu%C4%9Fu%20tespit%20edildi. (Date accessed 11 October, 2024). (in Turkish)

URL-1, (2024). Sinop Belediyesi Su Analiz Raporları. Retrieved from https://www.sinop.bel.tr/su-analiz-raporu/ (Date accessed 19 July, 2023). (in Turkish)

WHO, (2002). *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization. Retrieved from https://books.google.com.tr/books?hl=en&lr=&id=tDLdvJQAgmAC&oi=fnd&pg=PR5&dq=+Guideli

nes+for+Drinking%E2%80%90Water+Quality,+Vols.+1+and+2.+World+Health+Organization,+Geneva,+Switzerland+(1984).&ots=f0Ja56_D3F&sig=PTaLMOIfc2re8EZ6KlJhE5fkNpY&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (Date accessed 20 September, 2024).

Xiong, Y.J., Hao, X.R., Liao, C., and Zeng, Z.N., (2016). Relationship between water-conservation behavior and water education in Guangzhou, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(1), 1.

Bülbül, H. N., Leblebici, Z. (2024). Determination of Heavy Metal Transfer from Soil to Beta vulgaris L. (Sugar Beet) and Evaluation of Human Health Risks. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2103-2114.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2103-2114, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1522895

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Heavy Metal Transfer from Soil to *Beta vulgaris* L. (Sugar Beet) and Evaluation of Human Health Risks

Hayrun Nisa BÜLBÜL[1], Zeliha LEBLEBİCİ[2*]

Abstract

Heavy metals pass from the soil to plants and negatively affect the development of plants such as sugar beet.In our study aimed to investigate the accumulation of heavy metals on sugar beet plants grown in Kayseri. Six different locations were selected: Kesik, Dağılgan, Hacılımezarlığı, Kıraç Tepe, Hacıbektaş and the control area (Kilcan). Leaf, beet, root and soil samples were taken from *Beta vulgaris* plant. Heavy metal contents were analyzed using ICP-MS device. In terms of sugar beet consumption in Kayseri province, determining heavy metal accumulation and health risks will be very important in terms of these metals. Heavy metal concentration levels in sugar beet samples collected from the region are as follows; copper (Cu) > nickel (Ni) > chromium (Cr) > arsenic (As) > lead (Pb) > cadmium (Cd). When As, Cd and Cr elements are compared with the limit values determined by WHO/FAO, it is seen that they are within the permissible limits.Cu (3.25 μg g^{-1}), Ni (2.49 μg g^{-1}) and Pb (0.26 μg g^{-1}) indicate the potential for negative contributions to health through sugar beet consumption. The study reveals health concerns in terms of heavy metal contents of Cu, Ni and Pb elements evaluated in sugar beet samples grown in Yeşilhisar, Kayseri province.

Keywords: *Beta vulgaris* L., heavy metal, bio-transfer factor, health risk.

Beta vulgaris L.'e (Şeker Pancarı) Topraktan Ağır Metal Transferinin Belirlenmesi ve İnsan Sağlığı Risklerinin Değerlendirilmesi

Öz

Ağır metaller topraktan bitkilere geçerek, şeker pancarı gibi bitkilerin gelişimini olumsuz etkilemektedirler. Çalışmamızda Kayseri'de yetiştirilen şeker pancarı bitkilerinde ağır metal birikiminin araştırılması amaçlanmıştır. Kesik, Dağılgan, Hacılımezarlığı, Kıraç Tepe, Hacıbektaş ve kontrol alanı (Kilcan) olmak üzere, altı farklı lokasyon seçilmiştir. *Beta vulgaris* bitkisinin yaprak, gövde, kök kısımlarından ve yetiştiği toprak örnekleri alınmıştır. Ağır metal içerikleri ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Kayseri ilinde şeker pancarı tüketimi açısından ağır metal birikiminin ve sağlık risklerinin belirlenmesi, bu metaller açısından oldukça önemli olacaktır. Bölgeden toplanan şeker pancarı örneklerinde ağır metal konsantrasyon düzeyleri şu şekildedir; bakır (Cu) > nikel (Ni) > krom (Cr) > arsenik (As) > kurşun (Pb) > kadmiyum (Cd). As, Cd ve Cr elementleri WHO/FAO tarafından belirlenen sınır değerlerle karşılaştırıldığında izin verilen sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. Cu (3.25 μg g^{-1}) Ni (2.49 μg g^{-1}) ve Pb (0.26 μg g^{-1}) değerleri incelendiğinde, sonuçlar şeker pancarı tüketiminin sağlığa olumsuz katkı potansiyeline işaret etmektedir. Çalışma, Kayseri ili Yeşilhisar'da yetiştirilen şeker pancarı örneklerinde değerlendirilen ağır metal içeriklerine ilişkin Cu, Ni ve Pb elementleri açısından sağlık endişelerini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Beta vulgaris* L., ağır metal, biyotransfer faktör, sağlık riski.

[1]Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Institute of Science and Technology, Department of Molecular Biology and Genetics, Nevşehir, Türkiye, hayrnnisabulbul@gmail.com
[2]Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Science and Arts Department of Molecular Biology and Genetics, Nevşehir, Turkey, zleblebici@nevsehir.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 26.07.2024 **Kabul/Accepted:** 13.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Considering the ecological conditions in Türkiye, one of the most produced products is sugar beet (Ekinci et al., 2022). Sugar beet, which is an industrial plant, can be evaluated both by itself and by-products formed during its processing. Although some heavy metals are necessary for sugar beet, the excessive accumulation of these metals in plants shows that the pollution load increases in these plants growing in contaminated agricultural lands (Gomaa et al., 2017). In these plants grown in agricultural areas, beyond the range permitted by the WHO heavy metal pollution and accumulation is observed. In most studies, it has been reported that there is a correlation between high metal concentrations detected in plants and in soil (Ahmed et al., 2022; Kumar et al., 2022). Limit concentrations of heavy metals should not be exceeded in plants, which have an important place in human nutrition, for the benefit of human health. Therefore, it is very important to follow it regularly (Giri et al., 2022; İzol and İnik, 2022). Methods determined by international organizations such as the United States Environmental Protection Agency (USEPA) and WHO encourage scientists to evaluate heavy metals through methods such as daily heavy metal intake amount and total risk indices calculations and limits (Khan et al., 2023; Leblebici et al., 2020; İzol et al., 2021).

Heavy metals, which cause environmental pollution, accumulate in plant tissues, they cause changes in living activities such as transpiration, enzyme activity, photosynthesis, DNA structure and chlorophyll biosynthesis (Xie et al., 2022). Uncontrolled use of fertilizers with high phosphorus content in order to maximize productivity in agriculture, industrial activities, and atmospheric accumulation can accumulate some heavy metals in the soil (Chen et al., 2022; İzol et al., 2023). As a result of plant activities with various fertilizers applied to the soil, the pH of the soil may be change. In this case, heavy metal transfer from soil to plants is affected. Heavy metals also negatively affect the uptake of nutrients in the soil. In this case, insufficient intake of the elements leads to shortening of the root body and length of the plant, decrease in the number of leaves, reduction of the leaf surface area and many other negative effects (Alfaro et al., 2022; Gao et al., 2022; Zhang et al., 2022;). In excess, it causes burns on the leaves, stunting of the roots and stems, and negativities in amino acid binding and protein synthesis.

This study area is located within the borders of Kayseri province, located in the Central Anatolia region. The agricultural areas in Yeşilhisar district of Kayseri province, where sugar beet production is intense, constitute our study area. Industrially in the region; Paddy, corn, sugar beet, potato, cotton and sunflower are produced. Therefore, determining the pollution and possible risk factors in these regions is of great importance for public health.

In this study, sugar beet and soil samples taken from six different regions in Yeşilhisar district of Kayseri province were measured. Bioconcentration factors of heavy metals, estimated daily metal

intake (EDI) and target hazard risk quotient (THQ) indices were also calculated to evaluate whether they pose a risk to human health.

2. Materials and Methods

In this study, Sugar beet (*Beta vulgaris*) parts and soil samples collected from six different stations (Kesik, Dağilgan, Hacılımezarlığı, Kıraç Tepe, Hacıbektaş and the control area (Kilcan)) in Kayseri province, were used as materials (Figure 1).

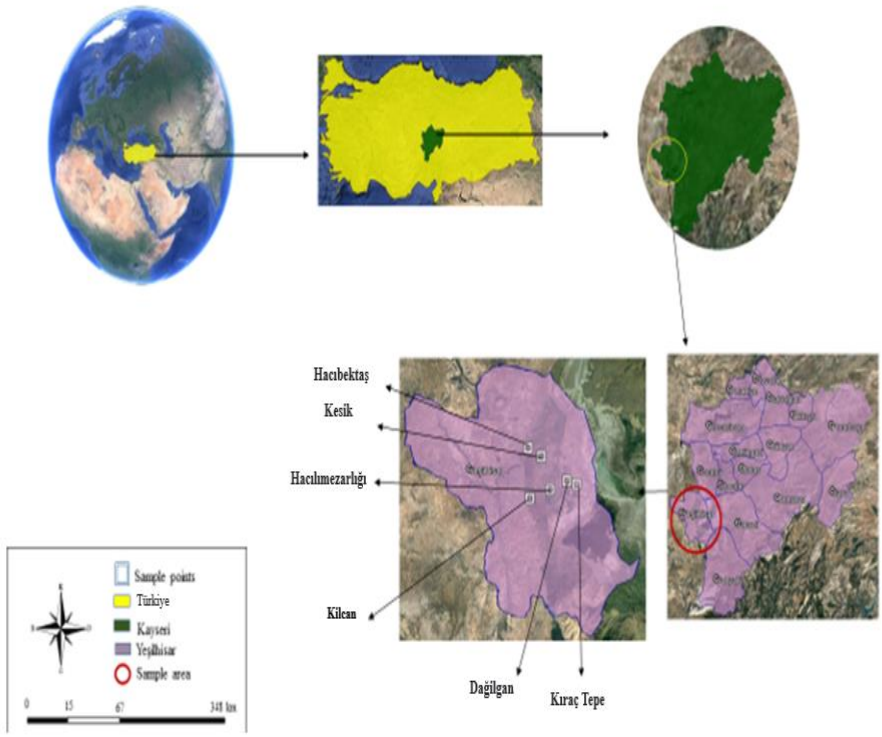


Figure 1. Map of the sampling sites

2.1 Sample Preparation

Three plant and soil samples were collected from each point in the research area. Soil samples were taken from a depth of 10 centimeters. Plant samples washed with double distilled water to remove superficial contamination. All samples were dried in an oven at 80 °C for 24 hours. The samples were ground in a mortar and transferred to bags to make homogeneous

2.2 Sample Digestion and Heavy Metal Analysis

Examples, after dissolving in the microwave using 10 mL pure HNO_3, the volume of the samples was completed to 10 mL with double distilled water. Standard solutions of elements measured with, high sensitivity ICP-MS (ICP MS/MS Agilent 8800 Triple quad) and compared according to NIST SRM® standards (NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA). Multimetal solution specification and standard reference material list given in Table 1. All chemicals used were of analytical purity (Merck, Darmstadt, Germany).

Table 1. Multimetal solution specification and standard reference material list

Element	Specification (µg/ml)	NIST SRM
As	100.0 ± 1.0	3103
Pb	100.0 ± 1.2	3128
Cd	100.0 ± 0.6	3108
Ni	100.0 ± 0.8	3136
Cu	100.0 ± 0.6	3144
Cr	100.0 ± 1.5	3032

Soil samples were dried in a drying oven at 80 °C for 24 hours and homogenized using a 2 mm sieve. Samples were dissolved with 10 ml HNO_3/HCl (1/3) mixture using a microwave device (MileStone). The final volume was completed to 10 ml with ddH_2O. Heavy metal distributions in the samples were determined using the ICP-MS device. All experiments were performed three times (Leblebici and Kar, 2018).

2.3 Bio-transfer Factor of PTEs

To determine the transfer capacity of heavy metals from soil to plant, the bio-transfer factor (BTF) of the samples was calculated. Additionally, the bio-transfer factor (BTF) of the samples was calculated to determine the yield of vegetables (Rahmani and Stenberg, 1999). Formula below used for (1)

BTF calculation: $TF = \frac{Cv}{Cs}$ .....(1)

where Cv is the metal concentration detected in sugar beets and Cs is the metal concentration in the soil.

2.4 Estimated Daily Intakes

Estimated daily intake (EDI) of heavy metals adult life expectancy living in Kayseri Yeşilhisar district was calculated using the formula (Mwelwa et al., 2023);

$$EDI=\frac{(Dc \times Mc)}{W} \quad \ldots\ldots(2)$$

According to this formula (2), Dc is daily sugar beet product consumption and Mc is mean metal concentrations in each sugar beet and W is the average weight of an adult. In this study, the average weight of an adult was determined to be 75 kg and the average consumption of sugar beet products per person was taken as 95 g/day as declared by the WHO.

2.5 Health Risk Index of PTE

The health risk index (HQ) is used to characterize the HRI when contaminated sugar beet products are ingested (USEPA, 2001). The HQ index expresses the ratio between exposure to contaminated sugar beets and references oral dose. If the ratio is below one, there is no risk.
The equation of HRI is as follows (3):

$$HQ= (Div) \times \frac{C\ (metal)}{RfD\ldots} \quad \ldots\ldots\ldots\

3. Findings and Discussion

In our study, sugar beet parts and soil samples collected from 6 different stations; Heavy metal accumulations, transfer factors, correlation, EDI and THQ detected. When the concentrations of toxic elements in soil and sugar beet samples are compared according to stations, similarities are observed. (Table 2 and Table 3). Average PTE concentrations in sugar beet samples are as follows in decreasing order: Cu > Ni > Cr > Pb > As > Cd, and in soil samples it is Cr> Ni > As > Cu > Pb > Cd.

When heavy metal concentrations in sugar beet samples are examined, it is seen that there are significant differences. It is seen that heavy metal accumulation is higher in Hacılımezarlığı and Kıraçtepe stations. However, at Kilcan station, heavy metal accumulation is observed to be low (Table 2). When the highly toxic elements such as As, Cd and Cr in sugar beet samples were examined according to WHO/FAO limit values it seems that there is no risk in terms of human consumption except for some stations (Hacılımezarlığı and Kıraçtepe) (FAO/WHO, 2011).

Table 2 Heavy metal concentrations (mean ± SD, μg g^{-1}) in sugar beets in Kayseri Province, Türkiye

Stations	As	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
Kilcan	**0.01^{a} ± 0.00**	**0.13^{ab}± 0.00**	**0.01^{b}± 0.00**	**1.09^{a}±0.00**	**1.69^{a}± 0.01**	**1.15^{ab}± 0.00**
Kesik	**0.10^{b} ±0.00**	**0.08^{a} ± 0.00**	**0.01^{b}± 0.00**	**1.13^{b}±0.00**	**1.84^{a}± 0.00**	**1.59^{b} ± 0.00**
Dağılgan	**0.02^{b}±0.00**	**0.26^{c} ± 0.00**	**0.00^{a} ± 0.00**	**1.56^{b}±0.00**	**2.17^{b}±0.00**	**1.14^{a}± 0.00**
Hacılımezarlığı	**0.25^{c}±0.00**	**0.21^{b} ± 0.00**	**0.07^{c}± 0.00**	**2.49^{c}±0.01**	**3.25^{c}±0.01**	**2.23^{c} ± 0.00**
Kıraç Tepe	**0.20^{b}±0.00**	**0.23^{b} ± 0.00**	**0.06^{b}± 0.00**	**1.84^{b}±0.00**	**3.03^{b}±0.00**	**2.18^{b} ± 0.00**
Hacıbektaş	**0.02^{b}±0.00**	**0.22^{b}± 0.00**	**0.04^{b}± 0.00**	**1.13^{b}±0.00**	**3.10^{b}±0.01**	**1.74^{b} ± 0.00**
FAO/WHO	**0.1**	**0.20**	**0.1**	**1.5**	**5**	**5**

For a given metal, mean concentrations followed by the same letter are not significantly different ($p<0.05$).

When soil samples are examined, it is seen that the contamination is higher at Hacılımezarlığı and Kıraçtepe stations. At Kilcan station, which is the control group, it is seen that the pollution is less (Table 3).

Table 3 Heavy metal concentration (mean ± SD, μg g^{-1}, n= 50 per location) in soils in Kayseri Province, Türkiye

Stations	As	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
Kilcan	**29.88^{a}±1.31**	**3.04^{a}±0.05**	**0.08^{a}±0.00**	**10.57^{a}±1.84**	**12.99^{ab}±0.19**	**31.68^{a}±1.80**
Kesik	**137.78^{c}±0.61**	**20.15^{bc}±0.09**	**0.34^{c}±0.00**	**107.07^{bc}±0.4**	**18.74^{ab}±0.08**	**121.53^{b}±0.54**
Dağılgan	**39.56^{b}±0.44**	**6.84^{ab}±0.12**	**0.22^{b}±0.00**	**33.14^{ab}±0.14**	**8.81^{a}±0.03**	**69.01^{ab}±0.30**
Hacılımezarlığı	**90.57^{bc}±0.40**	**21.46^{c}±0.09**	**0.22^{b}±0.00**	**119.97^{c}±0.5**	**28.22^{b}±0.12**	**120.05^{b}±0.53**

Kıraç Tepe	**58.13^{b}±0.26**	**20.85^{bc}±0.09**	**0.21^{b}±0.00**	**105.25^{bc}±0.4**	**21.70^{b}±0.09**	**122.01^{c}±0.54**
Hacıbektaş	**58.86^{b}±0.26**	**10.98^{ab}±0.04**	**0.14^{ab}±0.00**	**78.93^{ab}±0.35**	**33.22^{c}±0.14**	**109.79^{b}±0.49**
FAO/WHO	**0.2**	**0.5**	**0.3**	**20**	**75**	**20**

For a given metal, mean concentrations followed by the same letter are not significantly different ($p<0.05$).

Statistical correlation analysis was performed to examine the relationship between sugar beet parts and soil. When the correlation between sugar beet parts and soil samples was examined, it was determined that there was a close relationship between them. In the samples collected from Yeşilhisar region, A significant positive relationship was observed between root and sugar beet samples (r = 0.978**). A significant correlation was also observed between root and leaf samples (r = 0.873*). Additionally, a significant correlation was determined between leaf and sugar beet samples (r = 0.805*) (Table 4) (FAO/WHO, 2011).

Table 4 Correlation coefficients for heavy metal concentrations between sugar beet parts and soils

Parts	**Root**	**Leaf**	**Sugar beet**	**Soil**
Root	1			
Leaf	.873*	1		
Sugar beet	.978**	.805*	1	
Soil	.306	-.001	.488	1

Using the BTF equation is a very convenient method to evaluate heavy metal accumulation from soil to plants. Different samples have different BTFs. Those that can be easily transferred from soil to sugar beet parts are high, others are lower. The BTF value based on the sum of PTE concentration in soil and sugar beet fractions is shown in Table 5. Sugar beet parts showed different BTF values against the same elements.

BTF values of PTEs in root samples follow the decreasing table; As<Cr < Ni< Pb< Cd<Cu, in leaves; Cr< Pb< Ni <As <Cu<Cd| in sugar beet samples; Cr<Ni<Pb<Cd<Cu. Lower and higher BTF values are Cu (0.07–0.23), Cd (0.043–0.22), Pb (0.012–0.073), while As, Ni, and Cr was very low. When BTF values are examined in general; below one indicates low PTE bioaccumulation.

Table 5 Bio-transfer factors of metals from soil to sugar beets in Kayseri Province, Türkiye

Parts	**As**	**Pb**	**Cd**	**Ni**	**Cu**	**Cr**
Root	0.00	0.017	0.043	0.015	0.23	0.011
Leaf	0.02	0.073	0.22	0.008	0.21	0.007
Sugarbeet	0.002	0.012	0.05	0.006	0.07	0.005

Estimated daily PTE intake from humans It is shown in sugar beet in Fig 2. EDI values calculated in sugar beet samples. According to the calculation, a person with an average body weight of 75 kg consumes approximately 95 g of sugar beet product per day. If the calculation takes into account the consumption in different periods, such as seasonal situation, people's ages, nutrition and living standards, etc., the ratio of average PTE intake from different samples.

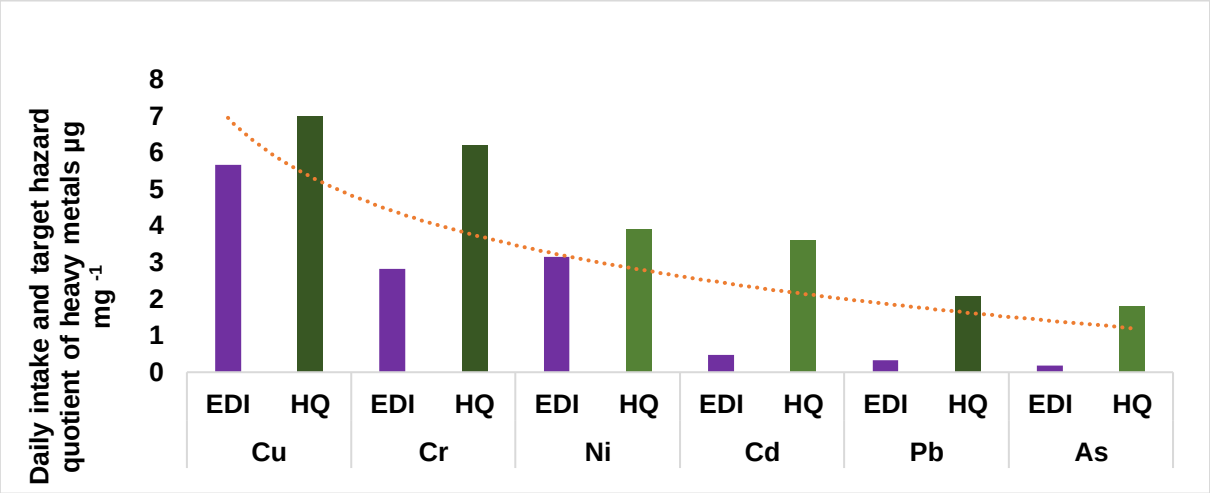


Figure 2. Daily intake of heavy metals and target hazard quotient values through consumption of sugar beet

The value of Cu is 5.67, and according to WHO 2004 data, the limit value is 2.0–3.0, which is twice as high as this value (WHO, 2004) Ni 3.15, limit value 1.4 according to USEPA 2009, exceeds the permissible limits by two times (USEPA, 2009). Pb is 0.32, the limit value according to FAO 1998 is 0.24, when compared, it is observed that the amount slightly exceeds it (FAO 1998). When As, Cd and Cr elements are compared with the limit values, it is observed that they are within the allowed limits. Cu, Ni and Pb indicate the potential for negative contributions to health through sugar beet consumption (Table 6).

Table 6 Daily intake of heavy metals and target hazard quotient values through consumption of sugar beets

	EDI	HQ	RfD(mg/day)	References
As	0.18	1.8	0.3	USEPA 2009
Pb	0.32	2.08	0.24	FAO 1998
Cd	0.08	5.6	0.4-0,6	WHO 2004
Ni	3.15	3.92	1.4	USEPA 2009
Cu	5.67	7	2.0-3.0	WHO 2004
Cr	2.82	6.2	3	USEPA 2009

Anthropogenic activities such as pesticides applied to the soil and environmental industrial factors often pollute the soil and cause the transfer of heavy metals along food chains (Xing et al. 2020; Schrögel and Wätjen, 2019; Butt et al. 2018) Plants growing in soils contaminated with toxic pollutants accumulate higher concentrations of metals in their tissues (Xing et al. 2020; Hossein

Baghaie et al. 2019; Kayika et al. 2017; Liu et al. 2022). A positive correlation is observed between heavy metals determined in plants and metal concentrations in the soil during the study.

In our study, high concentrations of As, Pb, Ni and Cr were detected in the soil samples taken from the stations. This is thought to be caused by the pesticides and environmental pollutants used. Higher concentrations of polluting elements such as pesticides compared to soils indicate a higher accumulation of heavy substances such as As and Pb in plants. Cadmium and lead do not have any affects physiological and biochemical processes (Nagajyoti et al., 2010). In fact, arsenic and cadmium concentrations in sugar beet were found to be lower than in copper, chromium, lead and nickel, which is not surprising since plants have a more developed detoxification mechanism against certain heavy metals (Janssens et al., 2009). On the other hand, it is stated that the reason for the high levels of heavy metals in soil and plant samples is the result of increased exposure to dissolved chemicals due to drought and decreased quality of irrigation water (Marvin et al., 2013).

When we examined the BTF values of the samples in the study area according to heavy metals, it was determined that they varied greatly. Copper and Arsenic had the highest and lowest values, respectively, in different samples. Results showed that the samples in the studied region preferred to accumulate Cu. This situation that could endanger human health. Order of redundancy of BTF values possibly determined by experimental conditions. (Antoniadis et al., 2019) BTF is an important parameter indicating the accumulation of heavy metals in plants (Garg et al., 2014). Differences in BTF values may be due to different environmental characteristics; this may be caused by differences in soil quality, plant species and physiology, the presence of heavy metals and the variety of areas in the study area (Gupta et al., 2008). Previous study has indicated that plants vary in their ability to absorb, transport and absorb heavy metals. Different heavy metals its accumulation in the same vegetable can differ significantly. According to Liu et al. (2022), vegetables with low bioaccumulation in fields contaminated with heavy metals ensure the safety of agricultural products(Liu et al., 2022).

Daily intake of heavy metals from plants to one's health and the risks it poses were estimated based on the average content of heavy metals. The examined copper, nickel and lead EDI values were found to be higher compared to the limit values. Jalali and Meyari (2022) examined 19 edible wild plants sampled from rural areas. It was found that the Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn values of the market areas of Hamadan and Kermanshah in the Western Iran region were less than 1 (Jalali and Meyari, 2022). Among the samples examined, the daily intake amount of some heavy metals was high. Among these, lead and nickel are the main sources of potential health risks. Lead and Nickel cause cancer, bone fractures and malformations, problems related to cardiovascular diseases, kidney dysfunction, hypertension and various diseases, liver, lungs, nervous system and immunological system disorders (Rai et al., 2021).

As a result, it seems that some steps need to be taken to prevent heavy metals from entering the food chain. It is also possible for people to reduce the amount of each product in their diet to reduce health hazards (Liu et al., 2022; İzol et al., 2023). In health risk-based evaluations such as EDI and HQ, it was determined that Cu, Ni and Pb elements were high in sugar beet samples. Navas-Acien et al. (2004) stated in their study that high levels of Pb in the blood increase the risk of peripheral artery disease (Navas-Acien et al., 2004). The study reveals health concerns regarding the heavy metal content of sugar beet samples grown in Yeşilhisar, Kayseri province and recommends that necessary measures be taken to reduce the occurrence of Cu, Ni and Pb observed in sugar beet samples from this region.

4. Conclusions and Recommendations

According to the results of the risk assessment for human health in the sugar beet samples collected from the research areas, it does not pose a significant health risk at the level of 90%. As a result, it is important to take measures to prevent heavy metal pollution in the soil and reduce the transfer of heavy metals from soil to food. Monitoring heavy metals and reducing metal concentrations in soil and plants is vital. The results of the study will shed light on comprehensive studies to be carried out in this field.

Acknowledgements

This study was supported by Nevşehir Hacı Bektaş Veli Scientific Research Projects Unit. The project number is TEZ22F11.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Ahmed, S., Fatema-Tuj-Zohra Mahdi, M. M., Nurnabi, M., Alam, M. Z. and Choudhury, T. R. (2022). Health risk assessment for heavy metal accumulation in leafy vegetables grown on tannery effluent contaminated soil. *Toxicology Reports*, 9. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.03.009

Alfaro, M. R., Ugarte, O. M., Lima, L. H. V., Silva, J. R., da Silva, F. B.V., da Silva Lins, S. A. and do Nascimento, C.W. (2022). Risk assessment of heavy metals in soils and edible parts of vegetables grown on sites contaminated by an abandoned steel plant in Havana. *Environmental Geochemistry and Health*, 44(1). https://doi.org/10.1007/s10653-021-01092-w

Antoniadis, V., Golia, E. E., Liu, Y. T., Wang, S. L., Shaheen, S. M and Rinklebe, J. (2019). Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. *Environment International*, 124, 79–88. https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.053

Butt, A., Qurat-ul-Ain, Rehman, K., Khan, M. X. and Hesselberg, T. (2018). Bioaccumulation of cadmium, lead, and zinc in agriculture-based insect food chains. *Environmental Monitoring and Assessment* 190:1–12. https://doi.org/10.1007/S10661-018-7051-2/FIGURES/2

Chen, F., Muhammad, F. G., Khan, Z. I., Ahmad, K., Malik, I. S., Ashfaq, A., Naeem, M., Nadeem, M., Ma, J., Awan, M. U. F., Mahpara. S. and Mehmood, S. (2022). Bioaccumulation and transfer of zinc in soil plant and animal system: a health risk assessment for the grazing animals. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2). https://doi.org/10.1007/s11356-021-15808-z

Ekinci, Y. E., Kulan, E. G. and Kaya, M. D. (2022). Ülkemizde şeker pancarı tohumluk üretimi. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 10(3), 489–495. https://doi.org/10.24925/turjaf.v10i3.489-495.4820

FAO. (1998) Food and Agriculture Organization of the United Nations. Soil map of the World, Revised Legend - WSRR #60.

FAO/WHO. (2011) Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on contaminants in foods. Food CF/5INF/1:1–89.

Gao, Y., Duan, Z., Zhang, L., Sun, D. and Li, X. (2022). The status and research progress of cadmium pollution in rice- (*Oryza sativa* L.) and wheat- (*Triticum aestivum* L.) cropping systems in China: A Critical Review. In *Toxics* 10 (12). https://doi.org/10.3390/toxics10120794

Garg, A., Garg, A., Tai, K. and Sreedeep, S. (2014). An integrated SRM-multi-gene genetic programming approach for prediction of factor of safety of 3-D soil nailed slopes. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 30, 30–40. https://doi.org/10.1016/J.ENGAPPAI.2013.12.011

Giri, A., Bharti, V. K., Kalia, S., Acharya, S., Kumar, B. and Chaurasia, O. P. (2022). Health risk assessment of heavy metals due to wheat, cabbage, and spinach consumption at cold-arid high altitude region. *Biological Trace Element Research*, 200(9). https://doi.org/10.1007/s12011-021-03006-4

Gomaa, M. A., Abdel-Nasse,r G., Maareg, M. F. and El-Kholi. M. M. (2017). Sugar beet response to nitrogen and potassium fertilization treatments in sandy soil. *Journal of the Advances in Agricultural Researches (Fac. Agric. Saba Basha)*, 22 (2) 272-287.

Gupta, N., Khan, D. K. and Santra, S. C. (2008). An assessment of heavy metal contamination in vegetables grown in wastewater-irrigated areas of Titagarh, West Bengal, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2), 115–118. https://doi.org/10.1007/S00128-007-9327-Z/TABLES/3

Hossein Baghaie, A. and Id Fereydoni, M. (2019). The potential risk of heavy metals on human health due to the daily consumption of vegetables. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 6(1), 11–16. https://doi.org/10.15171/EHEM.2019.02

İzol, E., Çiçek, İ., Behçet, L., Kaya, E. and Tarhan, A. (2023). Trace element analysis of some medicinal and aromatic plant species by ICP-MS. *Türk Doğa ve Fen Dergisi,* 12(1), 21-29. https://doi.org/10.46810/tdfd.1113610

İzol, E. and İnik, O. (2022). Topraktaki Ağır Metallerin Güncel Analiz Yöntemleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 116-120. DOI: 10.31590/ejosat.1111496. https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/2407209

İzol, E., Kaya, E. and Karahan, D. (2021). Investigation of Some Metals in Honey Samples Produced in Different Regions of Bingöl Province by ICP-MS. *Mellifera* 21(1), 1–17. *https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1584281*

Jalali, M. and Meyari, A. (2022). Heavy metal contents, soil-to-plant transfer factors, and associated health risks in vegetables grown in western Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*, 106. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104316

Janssens, T. K. S., Roelofs, D. and Van Straalen, N. M. (2009). Molecular mechanisms of heavy metal tolerance and evolution in invertebrates. *Insect Science*, 16(1), 3–18. https://doi.org/10.1111/J.1744-7917.2009.00249.X

Kayika, P., Siachoono, S. M., Kalinda, C. and Kwenye, J. M. (2017). An investigation of concentrations of copper, cobalt and cadmium minerals in soils and mango fruits growing on Konkola copper mine tailings dam in Chingola, Zambia. *Archives of Science*, 1(1), 1-4.

Khan, M. N., Aslam, M. A., Muhsinah, A. and Bin Uddin, J. (2023). Heavy metals in vegetables: screening health risks of irrigation with wastewater in peri-urban areas of Bhakkar, Pakistan. *Toxics*, 11(5). https://doi.org/10.3390/toxics11050460

Kumar, P., Dipti Kumar, S. and Singh, R. P. (2022). Severe contamination of carcinogenic heavy metals and metalloid in agroecosystems and their associated health risk assessment. *Environmental Pollution*, 301. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118953

Leblebici, Z. and Kar, M. (2018). Heavy metals accumulation in vegetables irrigated with different water sources and their human daily intake in Nevsehir. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 20(2), 401-415.

Leblebici, Z., Kar, M. and Başaran, L. (2020). Assessment of the heavy metal accumulation of various green vegetables grown in Nevşehir and their risks human health. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(7). https://doi.org/10.1007/s10661-020-08459-z

Liu, C., Wang, Y., Zhao, J., Zeng, Q. and Lei, F. (2022). Assessment of cadmium accumulation in rice and risk on human health in the northeast Sichuan Province. *Geology in China*, 49(3). https://doi.org/10.12029/gc20220302

Liu, Q., Li, X. and He, L. (2022). Health risk assessment of heavy metals in soils and food crops from a coexist area of heavily industrialized and intensively cropping in the Chengdu Plain, Sichuan, China. *Frontiers in Chemistry*, 10. https://doi.org/10.3389/fchem.2022.988587

Marvin, H. J. P., Kleter, G. A., Van der Fels-Klerx, H. J., Noordam, M. Y., Franz, E., Willems, D. J. M., Boxall, A. (2013). Proactive systems for early warning of potential impacts of natural disasters on food safety: Climate-change-induced extreme events as case in point. *Food Control*, 34(2), 444–456. https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2013.04.037

Mwelwa, S., Chungu, D., Tailoka, F., Beesigamukama, D. and Tanga, C. (2023). Biotransfer of heavy metals along the soil-plant-edible insect-human food chain in Africa. *Science of the Total Environment*, 881. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163150

Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. and Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8(3), 199–216. https://doi.org/10.1007/S10311-010-0297-8

Navas-Acien, A., Selvin, E., Sharrett, A. R., Calderon-Aranda, E., Silbergeld, E., Guallar, E. (2004). Lead, cadmium, smoking, and increased risk of peripheral arterial disease. *Circulation*, 109(25), 3196–3201. https://doi.org/10.1161/01.CIR.0000130848.18636.B2

Nazmul, G., Rahmani, H. and Sternberg, S. P. K. (1999). Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*. *Bioresource Technology*, 70(3), 225-230. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00050-4

Rai, G. K., Bhat, B.A., Mushtaq, M., Tariq, L., Rai, P. K., Basu, U., Dar, A. A., Islam, S. T., Dar, T. U. H., Bhat, J. A. (2021). Insights into decontamination of soils by phytoremediation: A detailed account on heavy metal toxicity and mitigation strategies. *Physiologia Plantarum*, 173(1), 287–304. https://doi.org/10.1111/PPL.13433

Schrögel, P. and Wätjen, W. (2019). Insects for food and feed-safety aspects related to mycotoxins and metals. *Foods*, 8(8), 288. https://doi.org/10.3390/FOODS8080288

USEPA, (2001). Risk assessment guidance for superfund: volume iii. part a, pro- cess for con- ducting probabilistic risk. assessment. us environmental protection.

USEPA, (2009). Risk assessment guidance for superfund volume i: human health evaluation manual (part f, supplemental guidance for inhalation risk assessment). off. superfund remediat. technol. innov. environ. prot. agency I, 1–68 doi: EPA-540-R-070-002.

WHO (2004). Evaluation of certain food additives and contaminants. In: Sixty-first report of the joint FAO/WHO Expert.

Xie, P., Zahoor, F., Iqbal, S. S., Zahoor Ullah, S., Noman, M., Din, Z. U. and Yang, W. (2022). Elimination of toxic heavy metals from industrial polluted water by using hydrophytes. *Journal of Cleaner Production*, 352. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131358

Xing, W., Liu, H., Banet, T., Wang, H., Ippolito, J. A. and Li, L. (2020). Cadmium, copper, lead and zinc accumulation in wild plant species near a lead smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110683

Zhang, Z., Zhang, Q., Liu, G., Zhao, J., Xie, W., Shang, S., Luo, J., Liu, J., Huang, W., Li, J., Zhang, Y., Xu, J. and Zhang, J. (2022). Accumulation of Co, Ni, Cu, Zn and Cd in aboveground organs of chinese winter jujube from the Yellow River Delta, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(16). https://doi.org/10.3390/ijerph191610278

Hatun, M. (2024). ECG Noise Cancellation with Recursive Gauss-Seidel Algorithm. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2115-2127.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2115-2127, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1524020

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

ECG Noise Cancellation with Recursive Gauss-Seidel Algorithm

Metin HATUN[1*]

Abstract

Electrocardiogram (ECG) signals provide information about heart functions and some cardiac diseases. However, various interferences distort the ECG waveforms during its measurement and transmission can cause inaccurate analysis and diagnosis. So, this unwanted disturbance signals must be eliminated and an acceptable ECG signal must be extracted the noisy ECG recordings. Researchers developed several methods to overcome the undesired noises and interferences contaminated to the ECG recordings. The adaptive filtering techniques have attracted the attention of scientists due to their adaptation mechanism to time-varying nature of undesired signals. Most of the presented adaptive filtering algorithms are gradient-based and have the advantage of simple implementation, but are affected negatively by disturbance signals; for example, they can have slow convergence rates and poor steady-state properties. Least squares-based algorithms are advantageous due to their faster convergence rates and better steady-state properties. In this paper, Recursive Gauss-Seidel (RGS) algorithm, which is an alternative least squares-based method to Recursive Least Squares (RLS) algorithm with less computational complexity, is presented to obtain an acceptable waveform from noisy ECG recordings. The denoising performance of the RGS algorithm is studied and compared to the widely used gradient-based algorithms and the popular RLS algorithm.

Keywords: ECG denoising, Adaptive filtering, Gauss-Seidel, Recursive algorithm.

Tekrarlamalı Gauss-Seidel Algoritması ile EKG Gürültüsünün Temizlenmesi

Öz

Elektrokardiyogram (EKG) sinyalleri kalp fonksiyonları ve bazı kalp hastalıkları hakkında bilgi sağlar. Ancak ölçüm ve iletim sırasında EKG dalga formlarını bozan çeşitli girişimler, hatalı analiz ve tanıya neden olabilir. Bu nedenle, bu istenmeyen bozucu sinyallerin ortadan kaldırılması ve gürültülü EKG kayıtlarından kabul edilebilir bir EKG sinyalinin çıkarılması gerekmektedir. Araştırmacılar, EKG kayıtlarına bulaşan istenmeyen gürültü ve girişimlerin üstesinden gelmek için çeşitli yöntemler geliştirdiler. Uyarlanabilir filtreleme teknikleri, istenmeyen sinyallerin zamanla değişen doğasına uyum sağlama mekanizmaları nedeniyle bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Sunulan uyarlanabilir filtreleme algoritmalarının çoğu eğim tabanlıdır ve basit gerçekleme avantajına sahiptir, ancak bozucu sinyallerden olumsuz etkilenirler; örneğin, yavaş yakınsama hızlarına ve zayıf kalıcı-durum özelliklerine sahip olabilirler. En küçük kareler tabanlı algoritmalar, daha hızlı yakınsama ve daha iyi kalıcı-durum yanıtları nedeniyle avantajlıdır. Bu makalede, gürültülü EKG kayıtlarından kabul edilebilir bir dalga şekli elde etmek için, Tekrarlamalı En Küçük Kareler (RLS) algoritmasına göre daha az hesaplama karmaşıklığına sahip, en küçük kareler tabanlı alternatif bir yöntem olan Tekrarlamalı Gauss-Seidel (RGS) algoritması sunulmaktadır. RGS algoritmasının gürültü temizleme performansı araştırılmış ve yaygın olarak kullanılan eğim tabanlı algoritmalar ve popüler RLS algoritması ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: EKG gürültü temizleme, Uyarlamalı filtreleme, Gauss-Seidel, Tekrarlamalı algoritma.

[1]Bursa Uludağ Üniversity, Department of Electrical-Electronics Engineering, Bursa, Turkey, metinh@uludag.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 29.07.2024 **Kabul/Accepted:** 27.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Noise reduction or denoising by filtering is an important preprocessing step in engineering applications (Vaseghi, 2008; Clifford et al., 2006; Berkaya et al., 2018). The electrocardiogram (ECG) signal is deformed during its measurement by some dominant types of noise; these are Power Line Interference (PLI), Baseline Wander (BW) noise, Muscle Artifact (MA) and Electrode Movement (EM) artifact, or a mixture of these in varying amounts. The PLI noise is a sinusoidal signal about 50 Hz (or 60 Hz) frequency arise from the electromagnetic field of the power lines. The BW noise is a low frequency signal occurs by the patient's breathing or body movements and shifts the baseline of the ECG signal. The MA noise, or electromyogram (EMG) wave is caused by the electrical activity of muscle movements near the electrodes. The EM noise appears by very slow changes in the impedance of the skin electrode with electrode movements and therefore a temporary baseline shift occurs in the ECG signal at a very low frequency. These noise types can lead to its incorrect observation and therefore incorrect analysis of cardiac functions or misdiagnosis of heart diseases (Chatterjee et al., 2020).

Even if the ECG waveform is distorted by various noise sources during its measurement, the cleaned ECG signal can be obtained from its noisy recordings with the lowest possible error by ECG denoising process. Several signal processing methods have been proposed in the literature for ECG denoising and to obtain an acceptable ECG waveform (Chatterjee et al., 2020; Malghan and Hota, 2020; Mir and Singh, 2021). Adaptive noise cancellation process is an effective noise removal technique among these and is implemented using adaptive filters. Adaptive filtering algorithms can be classified roughly as gradient-based and least squares-based. The Least Mean Squares (LMS) algorithm and the Normalized LMS (NLMS) algorithm are the most popular gradient-based algorithms, and the Recursive Least Squares (RLS) algorithm is the most used least squares-based algorithm in adaptive filtering applications (Haykin, 2002). The gradient-based algorithms have the advantage of simple implementation because of their lower computational complexity compared with least squares-based algorithms, and preferred due to their lower processing load. The major limitations of the gradient-based algorithms are their relatively slow convergence rates. The RLS-based algorithms are preferred due to their faster convergence speed despite the high computational load.

Some of the gradient-based algorithms used for adaptive cancellation of PLI, BW, MA and EM noises from noisy ECG recordings can be summarized as follows: The LMS algorithm and its computationally simplified versions, Sign-Regressor LMS (SRLMS), Sign-Error LMS (SELMS) and Sign-Sign LMS (SSLMS) algorithms (Rahman et al., 2009). The authors report that the SRLMS algorithm produces better results than LMS and the other counterparts in SNR improvement.

The NLMS algorithm uses the normalized step-size parameter that account the variation in signal level at filter output, and thus, it is obtained the more stable and fast converging LMS version (Haykin, 2002). The sign-based counterparts of the NLMS algorithm are Normalized SRLMS (NSRLMS), Normalized SELMS (NSELMS) and Normalized SSLMS (NSSLMS) algorithms (Rahman et al., 2011). It is reported that these normalized versions of LMS-based algorithms are also remove non-stationary noise efficiently, and the NSRLMS algorithm performs better than the other versions.

The Error Normalized LMS (ENLMS) algorithm uses the error vector instead of the data vector to obtain the normalized step-size parameter. Consequently, a large value of the excess mean square error reduces the normalized step-size parameter and thus reduces the signal distortion in the denoised signal. The sign-based equivalents of the ENLMS algorithm are Error Normalized SRLMS (ENSRLMS), Error Normalized SELMS (ENSELMS) and Error Normalized SSLMS (ENSSLMS) algorithms (Rahman et al., 2012). Among the presented equivalents, the ENSRLMS algorithm is reported to produce better results in SNR improvement than other counterparts.

A Variable Step-Size LMS (VSSLMS) algorithm, which is obtained by adding a variable step-size parameter to the normalized step-size parameter of the NLMS algorithm, is also proposed for ECG denoising (Gowri et al., 2014). The Sign-Regressor VSSLMS (SRVSSLMS) and Sign-Error VSSLMS (SEVSSLMS) algorithms are the complexity reduced versions of the original VSSLMS algorithm. Error Normalized VSSLMS (ENVSSLMS) and Sign-Regressor ENVSSLMS (ENSRVSSLMS) algorithms are also proposed. It is reported that the original VSSLMS algorithm and its Sign-Regressor version (SRVSSLMS) give the best results among the presented algorithms.

The Data Error Normalized VSS-LMS (DENVSS-LMS) algorithm uses both the error vector and the data vector together with a certain ratio to obtain the normalized step-size parameter (Gowri et al., 2015; Gowri et al., 2017). Its sign-based derivations are also proposed to obtain reduced complexity versions of the original algorithm.

The Normalized Variable step-size LMS (NVLMS) algorithm and its sign-based versions use a different variable step-size strategy in addition to the normalized step-size parameter in the NLMS algorithm (Salman et al., 2017).

The Least Mean Fourth (LMF), Normalized LMF (NLMF), and Error Normalized LMF (ENLMF) algorithms minimize the cost function in the least mean-fourth sense, and their sign-based versions are also used to reduce the computational complexities of the original versions in ECG denoising (Karthik and Sugumar, 2013).

Least Mean Mixed-Norm (LMMN) algorithm and Sign-Regressor LMMN (SRLMMN) algorithm minimize the cost function both in the least mean-square sense and in the least mean-fourth sense, and thus, work as a hybrid form of the LMS and LMF algorithms (Faiz and Kale, 2022). Sign-

based equivalents of the mentioned algorithms also reduce the computational burden of the original algorithms.

In this paper, the Recursive Gauss-Seidel (RGS) algorithm is presented as an alternative least squares-based algorithm for ECG denoising. The RGS algorithm is performed using one step Gauss-Seidel (GS) iteration over a sampling interval and therefore has less implementation load than the RLS algorithm. It also converges faster than gradient-based algorithms. The RGS algorithm has been proposed to adjust parameters of a self-tuning controller (Hatun and Koçal, 2012). The one-step GS iteration has been used previously for auto-regressive modeling (Koçal, 1998). The Euclidean Direction Search algorithm, which was introduced from the perspective of an optimization algorithm, is also implemented using a one-step GS iteration in a sampling interval and has also been used in some adaptive filtering applications such as system identification, channel equalization, noise cancellation, blind source separation, and image restoration (Xu et al., 1998, 1999a, 1999b; Mabey et al., 2004; Bose, 2004). However, single-step GS iteration has not been used for ECG denoising purpose. The aim of this paper is to use the RGS algorithm for ECG noise cancellation and compare the noise reduction performance with commonly used algorithms.

Organization of the paper: The RGS algorithm for ECG denoising is presented in Section 2. In Section 3, some comparative simulations are presented for ECG denoising. Conclusions are explained in Section 4.

2. Recursive Gauss-Seidel Algorithm

Adaptive noise cancelation process shown in Figure 1 is an important application area of adaptive filters (Haykin, 2002).

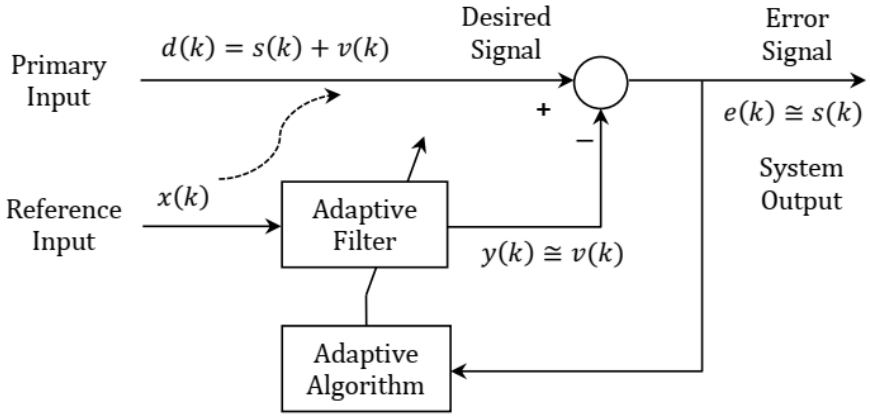


Figure 1. Adaptive noise cancellation process.

The primary noise $v(k)$ that contaminated to the ECG measurements is estimated as $y(k)$ at the output of the adaptive filter from the reference noise input $x(k)$. Consequently, the cleaned ECG

signal $e(k)$ is obtained by subtracting $y(k)$ from $d(k)$ thereby ensuring that the system output $e(k)$ and defined as

$$e(k) = d(k) - y(k) = d(k) - \boldsymbol{x}^T(k)\widehat{\boldsymbol{w}}(k). \quad (1)$$

This is the best estimate of clean ECG signal $s(k)$ in the minimum mean square error sense (Haykin, 2002). The reference noise vector and estimated parameter vector are given as follows, respectively:

$$\boldsymbol{x}(k) = [x(k) \quad x(k-1) \quad \cdots \quad x(k-M+1)]^T \quad (2)$$

$$\widehat{\boldsymbol{w}}(k) = [\widehat{w}_0(k) \quad \widehat{w}_1(k) \quad \cdots \quad \widehat{w}_{M-1}(k)]^T \quad (3)$$

where M is the filter length. The RGS algorithm can be obtained by minimizing the following error function.

$$\mathrm{J}(\boldsymbol{w}, k) = \sum_{i=1}^{k} \lambda^{k-i}[d(i) - \boldsymbol{x}^T(i)\widehat{\boldsymbol{w}}(i)]^2 \quad (4)$$

The optimal parameter estimations are obtained as follows from (4) for k-step data.

$$\widehat{\boldsymbol{w}}(k) = \mathbf{R}(k)^{-1}\boldsymbol{p}(k) \quad (5)$$

These parameters are also the solution of the following normal equation.

$$\mathbf{R}(k)\widehat{\boldsymbol{w}}(k) = \boldsymbol{p}(k) \quad (6)$$

The estimation of $\mathbf{R}(k)$ and $\boldsymbol{p}(k)$ are updated as follows, recursively:

$$\mathbf{R}(k) = \lambda\, \mathbf{R}(k-1) + \boldsymbol{x}(k)\boldsymbol{x}^T(k) \quad (7)$$

$$\boldsymbol{p}(k) = \lambda\, \boldsymbol{p}(k-1) + \boldsymbol{x}(k)d(k) \quad (8)$$

where $\lambda \leq 1$ is the forgetting factor and taken as close to 1, and then, the following one-step Gauss-Seidel iteration can be applied to solve the normal equation (6) for $i = 1, 2, \ldots, M$ as follows:

$$\widehat{w}_i(k+1) = \left[p_i(k) - \sum_{j=1}^{i-1} R_{ij}(k)\widehat{w}_j(k+1) - \sum_{j=i+1}^{M} R_{ij}(k)\widehat{w}_j(k) \right] \Big/ R_{ii}(k)\,, \quad (9)$$

where $\widehat{w}_j(k)$, $p_i(k)$, and $R_{ij}(k)$ are the elements of $\widehat{\boldsymbol{w}}(k)$, $\boldsymbol{p}(k)$, and $\mathbf{R}(k)$, respectively. Note that the iteration index in the RGS algorithm is the time index k, that is, equations (7), (8) and (9) are implemented one-step at each sampling interval. This implementation allows to the computational complexity of the RGS algorithm becomes less than RLS (Hatun and Koçal, 2012).

The implementation steps of the adaptive noise cancellation process using the RGS algorithm can be summarized as follows:

1. To initialize: take $k = 1$ and set initial values as : $\widehat{\boldsymbol{w}}(0) = \mathbf{0}_{M\times 1}$, $\boldsymbol{p}(0) = \mathbf{0}_{M\times 1}$ $\mathbf{R}(0) = \beta \mathbf{I}_{M\times M}$, where $\mathbf{0}$ is zero vector, $\mathbf{I}$ is unit matrix with suitable dimensions and β is a scalar and can be taken typically as $1, 0.1, 0.01, 0.001,$ ... etc.
2. Take the measurement data $d(k)$ and form the data vector $\boldsymbol{x}(k)$ given by (2).
3. Update the estimations of $\mathbf{R}(k)$ and $\boldsymbol{p}(k)$ as given by (7) and (8), respectively.
4. Update the vector of filter parameter estimates $\widehat{\boldsymbol{w}}(k)$ using single-step GS iteration given by (9).
5. Estimate the noise signal $v(k)$ contaminating the ECG signal as $y(k) = \boldsymbol{x}^T(k)\widehat{\boldsymbol{w}}(k)$.
6. Obtain the clean ECG signal $s(k)$ as $e(k) = d(k) - y(k)$ using (1).
7. Go to step 2 and repeat the same steps of adaptive noise cancellation process from step 2 to 7.

Remark: Increasing the filter length M can improve the noise cancellation performance of the RGS algorithm, but if M is further increased, the denoising performance may not be obvious and the computational burden of the RGS algorithm increases too large.

3. ECG Denoising with RGS Algorithm

In this section, the success of the RGS algorithm is evaluated together with some commonly used adaptive algorithms by computer simulations. Some performance parameters given in Table 1 were used to evaluate the noise cancellation results obtained using the compared algorithms.

In this study, two simulation examples were performed to examine the noise cancellation performance of the RGS algorithm. The real ECG records were taken from the MIT-BIH arrhythmia database (Moody and Mark, 2005). Simulation example 1 was performed to cancel PLI noise from ECG recordings. It is the most dominant noise source and was generated synthetically. The ECG measurements can be corrupted also by a mixture of all noise sources such as PLI, BW, MA and EM noise. Simulation example 2 was performed to cancel such a mixed noise source from the ECG records. The BW, MA and EM noises were taken from the MIT-BIH Noise Stress Test database (Moody and Mark, 1999).

Table 1. The parameters for performance evaluations.

Name of the Performance Parameter	Equation of the Performance Parameter
Mean Square Error (*MSE*)	$MSE = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\|s(k) - e(k)\|^2$
Percentage RMS Difference [%]	$PRD = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N}[s(k) - e(k)]^2}{\sum_{k=1}^{N}[s(k)]^2}} \times 100$
SNR improvement [dB]	$SNR_{imp} = SNR_{out} - SNR_{in}$
Output SNR [dB]	$SNR_{out} = 10\log_{10}\left\{\frac{\sum_{k=1}^{N}[e(k)]^2}{\sum_{k=1}^{N}[s(k) - e(k)]^2}\right\}$
Input SNR [dB]	$SNR_{in} = 10\log_{10}\left\{\frac{\sum_{k=1}^{N}[s(k)]^2}{\sum_{k=1}^{N}[v(k)]^2}\right\}$
Cross-correlation coefficient between clean signal and filtered signal	$\rho = \frac{\sum_{k=1}^{N}[s(k) - \bar{s}][e(k) - \bar{e}]}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N}[s(k) - \bar{s}]^2 \sum_{k=1}^{N}[e(k) - \bar{e}]^2}}$

Example 1: In the first simulation example, the ECG record number 105 in the file "105m.mat" taken from the MIT-BIH arrhythmia database (Moody and Mark, 2005). The reference PLI noise with an amplitude of 1 V and a frequency of 50 Hz was synthetically generated and added to the ECG signal by multiplying by 0,5. The filter parameters of the algorithms compared were chosen as given in Table 2 to produce acceptable denoised ECG waveforms. In all algorithms used, the filter lengths were taken as M=16 and the initial values of the estimated parameter vectors were taken as zero vectors. The denoised ECG waveforms obtained by using the compared algorithms are given in Figure 2. The numerical values of the performance parameters calculated according to Table 1 are given in Table 3.

Table 2. Filter parameters of the compared algorithms for PLI noise cancellation.

Algorithm:	Filter Parameters:	Algorithm :	Filter Parameters:
LMS	$\mu = 0.01$	SRLMS	$\mu = 0.01$
NLMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$	NSRLMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$
ENLMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$	ENSRLMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$
DENVSS-LMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.5$	DENVSS-SRLMS	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.5$
VSSLMS	$\mu = 0.99$	SRVSSLMS	$\mu = 0.99$
LMMN	$\mu = 0.02$, $\lambda = 0.5$	SRLMMN	$\mu = 0.02$, $\lambda = 0.5$
LMF	$\mu = 0.01$	SRLMF	$\mu = 0.01$
NLMF	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$	ENLMF	$\mu = 0.1$, $\alpha = 0.01$
RGS	$\lambda = 0.9995$, $\mathbf{R}(0) = \mathbf{I}_{M\times M}$	RLS	$\lambda = 0.9995$, $\mathbf{R}^{-1}(0) = \mathbf{I}_{M\times M}$

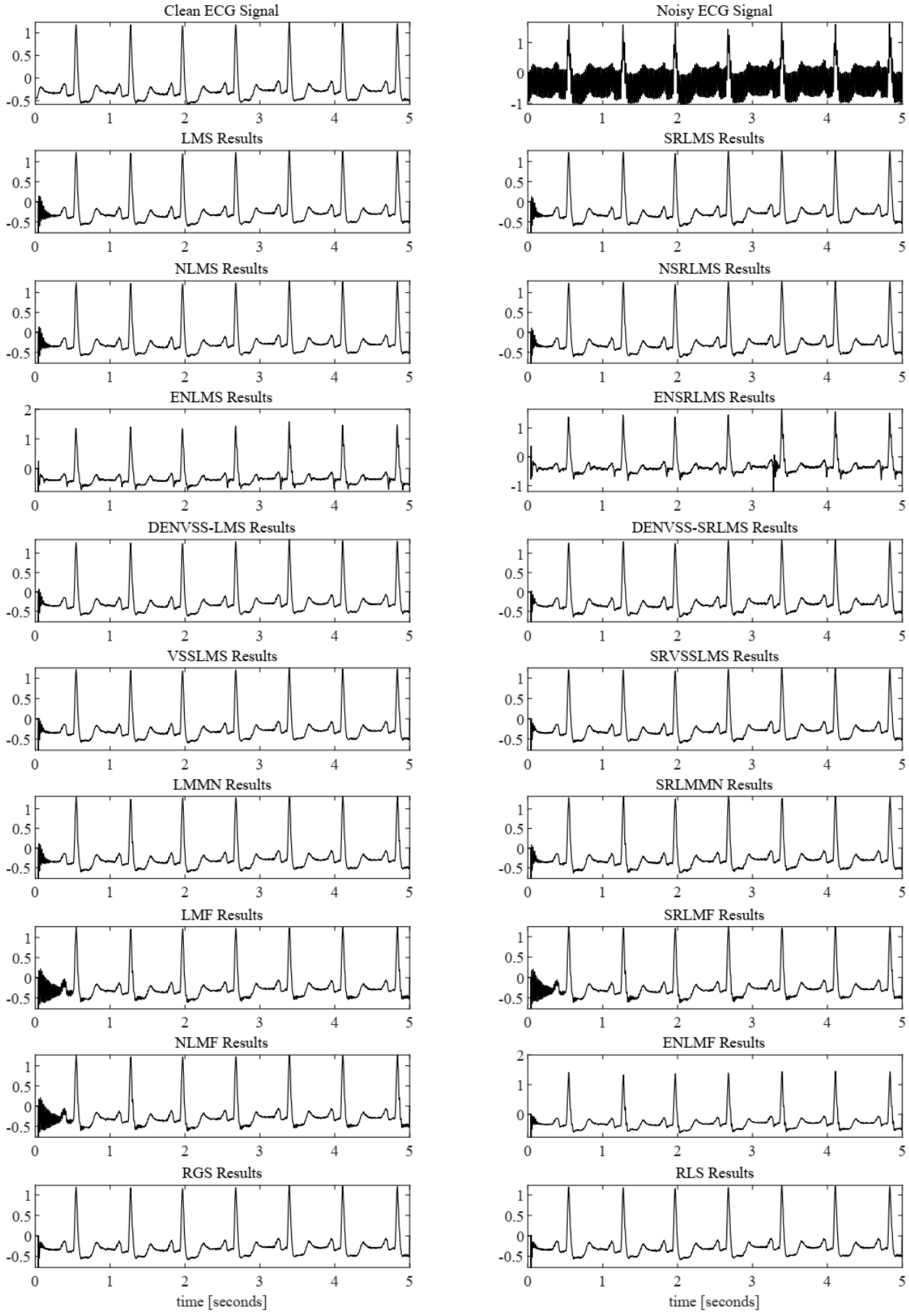


Figure 2. Comparison of the denoised ECG waveforms obtained by cancellation of PLI noise.

Table 3. Performance parameters of the compared algorithms for PLI noise cancellation.

Algorithm:	MSE %	SNR_{out} **[dB]**	SNR_{imp} $[dB]$	PRD %	ρ
LMS	0.2833	17.7070	16.7749	13.5221	0.98617
SRLMS	0.2851	17.7429	16.8109	13.5659	0.98668
NLMS	0.2866	17.7414	16.8093	13.6020	0.98686
NSRLMS	0.3023	17.5942	16.6621	13.9685	0.98701
ENLMS	0.8963	13.6179	12.6858	24.0531	0.97469
ENSRLMS	1.3033	12.2200	11.2880	29.0043	0.96341
DENVSS-LMS	0.3068	17.6224	16.6904	14.0714	0.98794
DENVSS-SRLMS	0.3569	17.0858	16.1538	15.1776	0.98736
VSSLMS	0.2118	18.7906	17.8585	11.6931	0.98874
SRVSSLMS	0.2116	18.8316	17.8995	11.6857	0.98891
LMMN	0.3360	17.1277	16.1956	14.7262	0.98586
SRLMMN	0.3822	16.6654	15.7333	15.7065	0.98494
LMF	0.4589	15.4589	14.5269	17.2110	0.97648
SRLMF	0.4310	15.7443	14.8123	16.6787	0.97811
NLMF	0.4392	15.6806	14.7485	16.8378	0.97797
ENLMF	0.3533	16.8140	15.8819	15.1010	0.98433
RGS	0.1968	18.9522	18.0202	11.2697	0.98909
RLS	0.1972	18.9422	18.0101	11.2813	0.98907

According to the results in Figure 2 and the obtained performance parameters in Table 3, the RGS and RLS algorithms produced similar results, and also better results than the gradient-based algorithms.

Example 2: In the second computer simulation, the ECG record number 103 taken from the file "103m.mat" in the MIT-BIH arrhythmia database (Moody and Mark, 2005). The BW, MA and EM noise recordings were taken from the “bwm.mat”, “mam.mat” and “emm.mat” files in MIT-BIH Noise Stress Test database (Moody and Mark, 1999). The original BW, MA, and EM noise recordings were used as reference noise signals and also added to the ECG signal by multiplying by 0,5. The PLI noise, which was generated synthetically and used in Example 1, was also used in Example 2. The filter parameters of the compared algorithms in Table 4 were chosen so that acceptable ECG waveforms were obtained. For all algorithms used, the filter lengths were chosen as M=16 and the initial values of the parameter estimates were taken as zero vectors. The compared algorithms for mixed noise cancellation produced the denoised ECG signals shown in Figure 3. The numerical values of the performance parameters calculated according to Table 1 are given in Table 5. According to the results in Figure 3 and Table 5, it was seen that the RGS algorithm has similar performance to the RLS algorithm and also has better results than the gradient-based algorithms.

Table 4. Filter parameters of the compared algorithms for mixed noise cancellation.

Algorithm:	**Filter Parameters:**	**Algorithm :**	**Filter Parameters:**
LMS	$\mu = 0.001$	SRLMS	$\mu = 0.001$
NLMS	$\mu = 0.02\ ,\ \alpha = 0.01$	NSRLMS	$\mu = 0.02\ ,\ \alpha = 0.01$
ENLMS	$\mu = 0.004\ ,\ \alpha = 0.01$	ENSRLMS	$\mu = 0.004\ ,\ \alpha = 0.01$
DENVSS-LMS	$\mu = 0.01\ ,\ \alpha = 0.5$	DENVSS-SRLMS	$\mu = 0.01\ ,\ \alpha = 0.5$
VSSLMS	$\mu = 0.995$	SRVSSLMS	$\mu = 0.995$
LMMN	$\mu = 0.002\ ,\ \lambda = 0.5$	SRLMMN	$\mu = 0.002\ ,\ \lambda = 0.5$
LMF	$\mu = 0.002$	SRLMF	$\mu = 0.002$
NLMF	$\mu = 0.02\ ,\ \alpha = 0.01$	ENLMF	$\mu = 0.005\ ,\ \alpha = 0.01$
RGS	$\lambda = 0.9995\ ,\ \mathbf{R}(0) = \mathbf{I}_{M\times M}$	RLS	$\lambda = 0.9995\ ,\ \mathbf{R}^{-1}(0) = \mathbf{I}_{M\times M}$

Table 5. Performance parameters of the compared algorithms for mixed noise cancellation

Algorithm:	$\boldsymbol{MSE}$ %	$\boldsymbol{SNR_{out}}$ **[dB]**	$\boldsymbol{SNR_{imp}}$ $[\boldsymbol{dB}]$	$\boldsymbol{PRD}$ %	$\boldsymbol{\rho}$
LMS	4.3137	4.8621	8.2896	53.3195	0.86301
SRLMS	4.1621	5.2259	8.6534	52.3740	0.86248
NLMS	4.3229	4.7463	8.1738	53.3761	0.87476
NSRLMS	3.9969	5.2514	8.6789	51.3239	0.87671
ENLMS	8.1404	2.6929	6.1204	73.2460	0.72416
ENSRLMS	7.5983	3.2397	6.6673	70.7648	0.72421
DENVSS-LMS	4.5900	4.6899	8.1174	55.0007	0.85992
DENVSS-SRLMS	4.1602	5.2557	8.6832	52.3621	0.86534
VSSLMS	5.1643	3.3476	6.7751	58.3400	0.85048
SRVSSLMS	4.7753	3.9207	7.3483	56.0997	0.86029
LMMN	3.7790	5.5026	8.9301	49.9058	0.85197
SRLMMN	3.5584	6.0014	9.4289	48.4270	0.85914
LMF	2.7135	8.0256	11.4531	42.2887	0.87051
SRLMF	2.9604	7.8376	11.2651	44.1705	0.86384
NLMF	2.3427	9.2359	12.6634	39.2934	0.90298
ENLMF	2.3156	8.4775	11.9050	39.0651	0.89199
RGS	1.4187	10.1726	13.6001	30.5776	0.93672
RLS	1.4083	10.1667	13.5942	30.4651	0.93734

In both simulation examples, it was seen that the least squares based RGS and RLS algorithms have the best denoising performance. Because of the least squares based algorithms minimize a cumulative error function, their second-order statistical performance is better than the gradient-based algorithms (Haykin, 2002).

Figure 3. Comparison of the denoised ECG waveforms obtained by cancellation of mixed noise.

4. Conclusions and Recommendations

Recursive Gauss-Seidel (RGS) algorithm is presented in this paper as an alternative least squares-based algorithm for denoising of noisy ECG signals. Because of the RGS algorithm is performed by single-step Gauss-Seidel method during a sampling period, its computational burden is less than the popular RLS algorithm, and convergences faster than the commonly used gradient-based algorithms. According to the computer simulations performed, it was confirmed that the RGS algorithm gave better results than the mostly preferred gradient-based algorithms for both the transient phase and the steady-state phase of the algorithms and produced similar best results with the RLS algorithm. Simulation results shows that the ECG noise removal using the RGS algorithm enables more accurate observation of ECG signals and therefore more accurate analysis of heart functions and accurate diagnosis of heart diseases. Consequently, the RGS algorithm produces more suitable results than the gradient-based algorithms for wireless telemetry and healtcare applications. High noise levels contaminated to the ECG measurements negatively affect the performance of not only the RGS algorithm but also all the algorithms used. To overcome this insufficiency and achieve better denoising performance, using the RGS algorithm in a hybrid manner with the contribution of other denoising techniques such as Wavelet transform is considered as a future work.

Statement of Conflicts of Interest

The author declares that there is no conflict of interest.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Berkaya, S. K., Uysal, A. K., Gunal, E. S., Ergin, S., Gunal, S., and Gulmezoglu, M. B. (2018). A survey on ECG analysis. *Biomedical Signal Processing and Control*, 43, 216-235. http://dx.doi.org/10.1016/j.bspc.2018.03.003

Bose, T. (2004). *Digital signal and image processing*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Chatterjee, S., Thakur, R. S., Yadav, R. N., Gupta, L., and Raghuvanshi, D. K. (2020). Review of noise removal techniques in ECG signals. *IET Signal Processing*, 14(9), 569-590. http://dx.doi.org/10.1049/iet-spr.2020.0104

Clifford, G. D., Azuaje, F., and McSharry, P. E. (Eds.). (2006). *Advanced methods and tools for ECG data analysis*. Norwood, MA: Artech House.

Faiz, M. M. U., and Kale, I. (2022). Removal of multiple artifacts from ECG signal using cascaded multistage adaptive noise cancellers. *Arra*y, 14, 1-9. http://dx.doi.org/10.1016/j.array.2022.100133

Gowri, T., Kumar, P. R., and Reddy, D. V. R. K. (2014). An efficient variable step size least mean square adaptive algorithm used to enhance the quality of electrocardiogram signal. In S. Thampi, A. Gelbukh, and J. Mukhopadhyay (Ed.), *Advances in signal processing and intelligent recognition systems* (pp. 463-475). Switzerland: Springer International Publishing.

Gowri, T., Kumar, P. R., Reddy, D. V. R. K., and Rahman, M. Z. U. (2015). Denoising artifacts from cardiac signal using normalized variable step size LMS algorithm. *Sensors & Transducers Journal*, 187(4), 138-145.

Gowri, T., Kumar, P. R., and Reddy, D. V. R. K. (2017). Performance of variable step size LMS adaptive algorithm for the removal of artifacts from electrocardiogram using DSP processor. *International Conference on Intelligent Sustainable Systems (ICISS)* (pp. 342-346). Palladam, India.

Hatun, M., and Koçal, O. H. (2012). Recursive Gauss-Seidel algorithm for direct self-tuning control. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, 26(5), 435-450. http://dx.doi.org/10.1002/acs.1296

Haykin, S. (2002). *Adaptive filter theory* (4th ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall.

Karthik, G. V. S., and Sugumar, S. J. (2013). High resolution cardiac signal extraction using novel adaptive noise cancelers. *International Mutli-Conference on Automation, Computing, Communication, Control and Compressed Sensing (iMac4s)* (pp. 564-568). Kottayam, India.

Koçal, O. H. (1998). A new approach to least-squares adaptive filtering. *Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS'98)* (pp. 261-264). Monterey, CA, USA.

Mabey, G. W., Gunther, J., and Bose, T. (2004). A Euclidean direction based algorithm for blind source separation using a natural gradient. *2004 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing (ICASSP'04)* (pp. 561-564). Montreal, QC, Canada.

Malghan, P. G., and Hota, M. K. (2020). A review on ECG filtering techniques for rhythm analysis. *Research on Biomedical Engineering*, 36(2020), 171-186. http://dx.doi.org/10.1007/s42600-020-00057-9

Mir, H. Y., and Singh, O. (2021). ECG denoising and feature extraction techniques - a review. *Journal of Medical Engineering & Technology*, 45(8), 672-684. http://dx.doi.org/10.1080/03091902.2021.1955032

Moody, G., and Mark, R. (2005). MIT-BIH Arrhythmia Database, v1.0.0. Retrieved from https://physionet.org/content/mitdb/1.0.0/

Moody, G., and Mark, R. (1999). MIT-BIH Noise Stress Test Database, v1.0.0. Retrieved from https://physionet.org/content/nstdb/1.0.0/

Rahman, M. Z. U., Shaik, R. A., and Reddy, D. V. R. K. (2009). Noise cancellation in ECG signals using computationally simplified adaptive filtering techniques: application to biotelemetry. *Signal Processing: An International Journal* (SPIJ), 3(5), 120-131.

Rahman, M. Z. U., Shaik, R. A., and Reddy, D. V. R. K. (2011). Efficient sign based normalized adaptive filtering techniques for cancelation of artifacts in ECG signals: application to wireless biotelemetry. *Signal Processing*, 91(2) 225-239. http://dx.doi.org/10.1016/j.sigpro.2010.07.002

Rahman, M. Z. U., Shaik, R. A., and Reddy, D. V. R. K. (2012). Efficient and simplified adaptive noise cancelers for ECG sensor based remote health monitoring. *IEEE Sensors Journal*, 12(3), 566-573. http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2011.2111453

Salman, M. N., Rao, P. T., and Rahman, M. Z. U. (2017). Cardiac signal enhancement using normalised variable step algorithm for remote healthcare monitoring systems. *International Journal of Medical Engineering and Informatics*, 9(2), 145-161. http://dx.doi.org/10.1504/IJMEI.2017.083091

Vaseghi, S. V. (2008). *Advanced digital signal processing and noise reduction* (4th ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Xu, G. F., Bose, T., and Schroeder, J. (1998). Channel equalization using an Euclidean direction search based adaptive algorithm. *IEEE GLOBECOM 1998* (pp. 3479-3484). Sydney, NSW, Australia.

Xu, G. F., Bose, T., and Schroeder, J. (1999a). The Euclidean direction search algorithm for adaptive filtering. *1999 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)* (pp. 146-149). Orlando, FL, USA. doi:10.1109/ISCAS.1999.778806

Xu, G. F., Bose, T., and Thomas, J. (1999b). A fast adaptive algorithm for image restoration. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications*, 46(1), 216-220. http://dx.doi.org/10.1109/81.739269

Esen Erden, K. (2024). Krom(VI) İyonlarının Adsorpsiyonunda Deniz Çayırlarından Üretilen Aktif Karbonun Kullanımı. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2128-2142.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2128-2142, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1526347

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Krom(VI) İyonlarının Adsorpsiyonunda Deniz Çayırlarından Üretilen Aktif Karbonun Kullanımı

Kadriye ESEN ERDEN[1*]

Öz

Bu araştırmada, deniz çayırı olarak da bilinen *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif kömür (PO-AK) adsorban olarak kullanılarak ağır metal Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban dozajı gibi değişen parametreler ışığında incelenmiştir. Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasında çözelti pH'sı önemli bir parametre olup; çalışmada Cr (VI) iyonlarının PO-AK ile adsorpsiyonunda en etkili pH değeri 2.0 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerden standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), standart entalpi (ΔH^0) ve standart entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanmış; sırasıyla -20.06 kJ mol^{-1}, -32.40 kJ mol^{-1} ve -0.04 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinde sistem sıcaklığının yükselmesiyle adsorpsiyon veriminin düştüğü ve adsorpsion reaksiyon mekanizmasının ekzotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. İncelenen konsantrasyon etkisinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluk göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre gerekli optimum koşullar sağlandığında, sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının gideriminde *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif kömürün adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek (%98) olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Krom, Adsorpsiyon, Deniz Çayırı, *Posidonia oceanica*, Aktif Karbon

Use of Activated Carbon Produced from Seagrasses in the Adsorption of Chromium (VI) Ions

Abstract

In this study, activated carbon (PO-AC) derived from Posidonia oceanica, also known as seagrass, was used as an adsorbent to investigate the adsorption of the heavy metal Cr (VI) ions under varying parameters such as contact time, initial concentration, pH, temperature, and adsorbent dosage. pH of the solution is a crucial parameter in the adsorption mechanism of Cr (VI) ions, and the most effective pH value for the adsorption of Cr (VI) ions with PO-AC was found to be 2.0. From the data obtained in the study, the standard Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°), and standard entropy (ΔS°) values were calculated as -20.06 kJ mol^{-1}, -32.40 kJ mol^{-1}, and -0.04 kJ mol^{-1}, respectively. It was determined that the adsorption efficiency decreased with an increase in system temperature and that the adsorption reaction mechanism occurred exothermically. The data obtained from the concentration effect showed compliance with both Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. According to the results obtained from this study, it was found that the adsorption ability of activated charcoal obtained from Posidonia oceanica in the removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions is quite high (98%) when the necessary optimum conditions are provided.

Keywords: Chromium, Adsorption, Seagrass, *Posidonia oceanica*, Activated Carbon

[1]Kocaeli Üniversitesi, Uzunçiftlik Nuh Çimento Meslek Yüksekokulu, Kocaeli, Türkiye, kadriye.erden@kocaeli.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 01.08.2024 **Kabul/Accepted:** 13.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Atıksulardan toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması, önemli ve yaygın bir araştırma konusudur. Atıksu arıtımında önemli bir odak noktası olan ağır metallerden biri de kromdur. Doğal sularda daha yaygın olarak Cr (III) ve Cr (VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon basamağında bulunabilen kromun üç değerlikli hali daha kararlı ve daha az zehirli iken, altı değerlikli kromun neden olduğu toksisite yüksektir ve bu sebeple, bu kirletici maddenin boşaltım seviyesinin azaltılmasına öncelik verilmektedir (Gardea-Torresdey ve ark., 2000).

Krom; tekstil, metalik kaplama, metalurji, cam yapımı, tabaklama ve seramik endüstrisi gibi birçok endüstriyel süreçte yaygın olarak kullanılan bir metaldir (Wang ve ark., 2023, Miretzky ve Cirelli, 2010). Tabaklama, elektrokaplama, boya, tekstil endüstrileri vb. endüstriyel atıklar maksimum kirletici seviyesinin üzerinde krom türleri içerir (Karthikeyan ve ark., 2005).

Cr (VI)'nın endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmasında araştırmacılar filtreleme (Gu ve ark., 2023), kimyasal çöktürme (Li ve ark., 2022), adsorpsiyon (Algarni ve ark., 2024), ters ozmoz (Gaikwad ve Balomajumder, 2017), membran sistemleri (Yu ve ark., 2023) ve iyon değiştirme prosesleri (Edebali ve Pehlivan, 2010) üzerinde durmaktadır. Bu tekniklerin, yüksek enerji tüketimi ve yüksek maliyeti gibi dezavantajları vardır (Fang ve ark., 2021). Düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon metodu ile sulardan ağır metallerin giderimi hem ekonomik hem de etkili bir yol olarak öne çıkmaktadır. Bu amaçla yaygın kullanılan adsorban malzemelerden zeolit, selüloz, grafen oksit, reçineler, karbon nanotüpler, sentetik polimerler, nanokompozitler ve aktif karbon öne çıkmaktadır (Pakade ve ark., 2019). Birçok araştırmacı Cr (VI)'yı etkili sonuçlarla uzaklaştırmak için aktif karbon kullanmıştır. Aktif karbon adsorbanlar, düşük maliyetli basit üretim süreçleri, gözenekli ve geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmaları, yüksek kimyasal kararlılıkları, hidroksil ve karboksil gibi fonksiyonel grupları ve toksik olmama gibi mükemmel özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Su ve ark., 2019). Aktif karbon üretiminde kömür ve lignoselülozik biyokütle gibi çevresel atık malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ramazanoğlu ve ark., 2023).

Bu çalışmada deniz çayırlarından üretilen yeni bir aktif karbon adsorban malzemenin (PO-AK) sulu çözeltilerden Cr (VI) 'nın uzaklaştırılmasındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban malzemenin etkinliği pH, sıcaklık, parçacık boyutu, temas süresi, adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu gibi değişen deneysel parametrelerle değerlendirilmiştir. Adsorbanın Cr (VI)'ya karşı adsorpsiyon davranışını analiz etmek için termodinamik parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Çalışmada potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 1,5-difenil karbazit, H_2SO_4, NaOH, HCl kimyasalları kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, analitik kalitededir. Standart stok Cr (VI) çözeltisi Potasyum dikromat kullanılarak 1000mg L^{-1} derişiminde hazırlanmış, kesikli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere değişen konsantrasyonlardaki çözeltiler stok çözeltinin saf suyla seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Çözelti pH'larının ayarlanması için 0.1mg L^{-1}'lik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Cr (VI)'nın spektrofotometrik analizinde kullanılan indikatör çözeltisi 0.25g 1.5 difenil karbazitin 50ml ethanolde çözülmesinin ardından 100ml'ye saf su ile tamamlanmasıyla elde edilmiş, bu çözelti 1 hafta buzdolabında saklanarak kullanılmıştır.

2.2. Aktif Karbonun Hazırlanması

Ege Denizi kıyılarında birikmiş olan *Posidonia oceanica* (Şekil 1.a) toplanıp, laboratuvarda bol su ile tuzluluğu giderilene kadar yıkandıktan sonra 100±5^oC sıcaklıktaki fırında kurutuldu. Kurutulan *Posidonia oceanica* reaktör kabına alınarak 600^oC sıcaklıkta karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Reaktörden çıkan katran ve odun sirkesinin ardından otuz dakika boyunca reaktör içerisine su buharı gönderilerek fiziksel aktivasyon gerçekleştirildi. İşlem sonunda %76.65 kütle kaybıyla 140.10 g aktif karbon elde edildi (Şekil 1.b). Üretilen adsorban malzeme (PO-AK) mekanik olarak öğütüldü (Şekil 1.c) ve değişen göz açıklıklarında eleklerden elenerek farklı parçacık boyutlarına sahip (<20, [20-63], >63, <70 ve >125µm.) adsorban malzemeler elde edildi.

(a) (b) (c)

Şekil 1. (a)*Posidonia oceanica* (b, c) *Posidonia oceanica*'dan elde edilen aktif karbon

2.3. Kullanılan Cihazlar

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında Nuve ST402 model termostatlı çalkalayıcı banyosu kullanıldı. Çözelti pH'ları, WTW Mikroprocesssor marka pH metre kullanılarak ayarlandı. Numuneler, Hettich Zentrifügen Universal 16A marka dijital santrifüj kullanılarak santrifüj edildi. Çözeltideki Cr (VI) konsantrasyonlarını belirlemek için bir Shimadzu UV-Vis 1601 Modeli UV spektrofotometresi kullanıldı.

2.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

0.1 g adsorbanın eklendiği bir polietilen (PE) şişeye 10 mL Cr (VI) çözeltisi ilave edilerek, termostatlı çalkalayıcılı su banyosunda sabit bir sıcaklıkta ile karıştırıldı. Belirli sürelerde çalkalandıktan sonra adsorban, santrifüjleme yoluyla kalan çözeltiden ayrıldı ve adsorbe edilen Cr (VI) iyonlarının miktarı, difenil karbazit metodu (ASTM, 2017) ile 540 nm'de spektrofotometrik olarak analiz edildi.

Cr (VI) iyonlarının adsorptif olarak giderilmesi, farklı deneysel parametreler üzerinde yoğunlaşarak kesikli modda incelendi. İncelenen parametreler şunlardır: pH (2.0-7.0), başlangıç çözeltisindeki Cr (VI) konsantrasyonu (500–1000 mg L^{-1}), adsorban dozajı (0.01–0.5 g/10 mL), parçacık boyutu (<20 – >125µm), sıcaklık (293–313 K) ve temas süresi (5-90dk).

2.5. Veri Analizi

Denge halinde çözeltide bulunan Cr (VI) iyonu miktarları Eşitlik (1)'den hesaplanmıştır.

$$Adsorpsiyon\ (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Bu denklemdeki C_o adsorpsiyon öncesi çözeltideki Cr (VI) iyonu konsantrasyonunu (mg L^{-1}), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide dengedeki Cr (VI) iyonu konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu modellerdeki sabit değerler aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Langmuir izoterm denklemi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mak} b} + \frac{C_e}{q_{mak}} \quad (2)$$

Bağıntıda kullanılan simgelerden C_e çözelti içindeki Cr (VI) iyonlarının denge derişimini (mg L^{-1}), q_e adsorban üzerine adsorplanmış Cr (VI) iyonlarının miktarını (mg g^{-1}), q_{mak} ve b sırasıyla

adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon enerjisi ifade etmektedir (Langmuir, 1918).

Freundlich izoterm denklemi:

$$log\ q_e = log\ K_F + \frac{1}{n_F} log\ C_e \quad (3)$$

Freundlich bağıntısında*ki* K_F ve n_F sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir (Freundlich 1906).

Temkin izoterm denklemi:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T + \frac{RT}{b_T} lnC_e \quad (4)$$

Bu bağıntıdaki A_T ve B_T sırasıyla maksimum bağlanma enerjisine ve adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabitlerini, R evrensel gaz sabitini ve T mutlak sıcaklığı simgelemektedir (Nizam ve ark., 2024).

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan bağıntılar eşitlik (5) ve (6)'da verilmiştir (Khan ve ark. 1995).

$$ln\ K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Yukarıdaki bağıntılardaki K_d adsorban üzerinde adsorplanan Cr (VI) iyonlarının dağılım katsayısını (mL g^{-1}), K mutlak sıcaklığı, R evrensel gaz sabitini ΔH^o, ΔS^o ve ΔG sırasıyla entalpi, entropi ve Gibss serbest enerjisini, ifade eder.

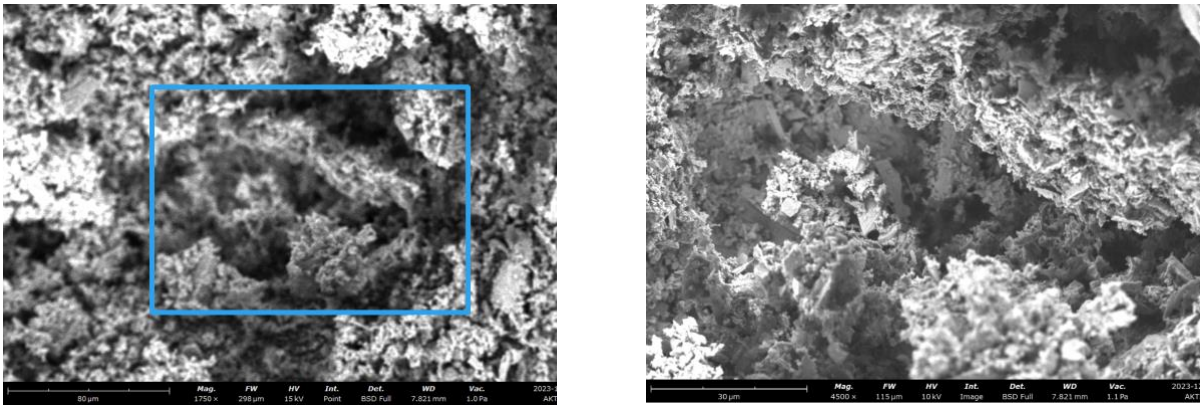
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Karakterizasyon

Hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey morfolojisi Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi kullanılarak belirlendi. Aktif karbon numunesinin yüzey morfolojisi ve element bileşimi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak değerlendirildi.

Aktif karbon adsorbanın gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve BET yüzey alanları, bir gözeneklilik analizörü (ASAP 2020 Micromeritics Instrument Company) kullanılarak N_2 adsorpsiyonu ile belirlendi. Adsorbanın yüzey alanı 309.86 $m^2\ g^{-1}$ olarak ölçülmüştür. BJH yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen gözenek analizine göre, kümülatif gözenek hacminin 0.12 $cm^3\ g^{-1}$ ve ortalama gözenek çapının 4.23 nm olduğu belirlenmiştir. Test sonuçları adsorban malzemenin değişen gözenek boyutları sergilediği göstermiştir. SEM fotoğraflarına göre adsorban malzeme hem makro hem de mezo gözenekli bir yapıya sahiptir (Şekil 2). Adsorbanın elemental bileşimi Enerji

Dispersiv Spektrometri (EDS) kullanılarak analiz edilmiş, sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktif karbonun karbonizasyon işleminin gerçekleştiğini söylemek mümkündür.



(a) (b)

Şekil 2. PO-AK'ın SEM görüntüleri (a) 1750X (b) 4500X

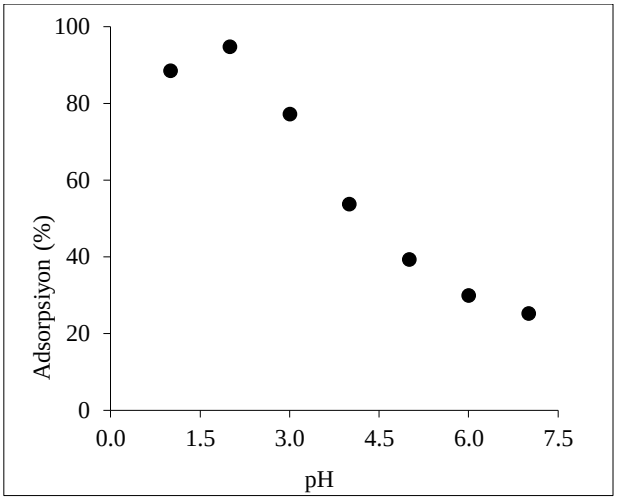
Tablo 1. PO-AK'ın elemental analiz sonuçları

Element adı	Ağırlıkça %
Karbon	48.7
Oksijen	28.0
Kalsiyum	15.5
Magnezyum	3.8
Klor	2.5
Sodyum	1.5

3.2. pH Etkisi

Metal iyon adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir parametre olan çözelti pH'ı, adsorbanın yüzey yük yoğunluğunu ve metalik türlerin yük durumunu belirler (Rao ve ark., 2002). Cr (VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi araştırılırken 100mg L^{-1} derişimde başlangıç çözeltisi ile 0.1g/10mL adsorban dozunda, 25ºC sabit sıcaklıkta 30 dakikalık temas süresi ile pH 1-7 aralığında çalışılmıştır. Adsorpsiyon yüzdesinin pH'a bağlı değişimini veren Şekil 3'te görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon yüzdesi %94.7 ile pH 2'de görülürken, pH'taki artış ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi hızla azalmaktadır. Benzer çalışmalar yapan pek çok araştırmacı (Mohan ve ark. 2005; Malkoç ve ark., 2006; Tewari ve ark., 2005; Bajpai ve ark., 2004; Karthikeyan ve ark. 2005; Bayramoğlu ve ark. 2005; Masuku ve ark., 2024) Cr (VI)'nın adsorpsiyonunun pH'nin düşmesiyle arttığını ve pH 2.0 değerinde en yüksek olduğunu bulmuştur. Cr (VI) sulu çözeltide $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Cr_4O_{13}^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ gibi oksianyonlar şeklinde bulunur (Tewari ve ark., 2005). Düşük pH değerlerinde (1-2) adsorbanın yüzeyi pozitif yüklü iken Cr (VI) esas olarak $HCrO_4^-$, CrO_7^{2-} gibi negatif yük yoğunluklu

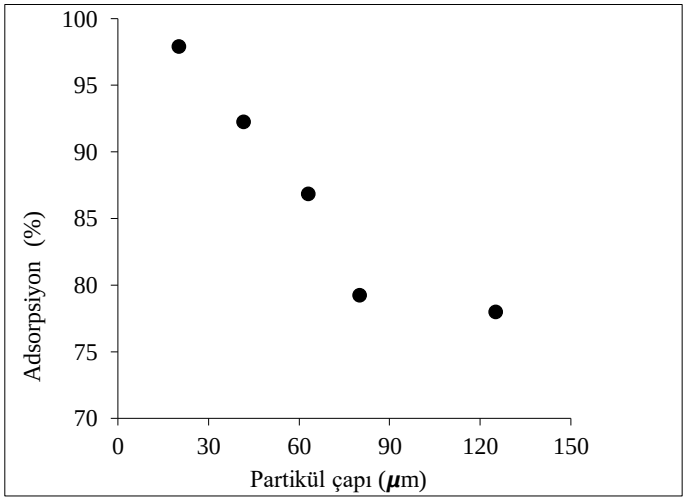
türlerden oluşur (Anah ve Astrini, 2017). pH değerinin artmasıyla Cr (VI) adsorpsiyonunun azalması, adsorban yüzeyinde adsorbe edilen CrO_4^{2-} ve OH^- anyonları arasındaki ikili rekabette OH^-'ın baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Lin ve ark. 2014).



Şekil 3. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

3.3. Partikül Boyutunun Etkisi

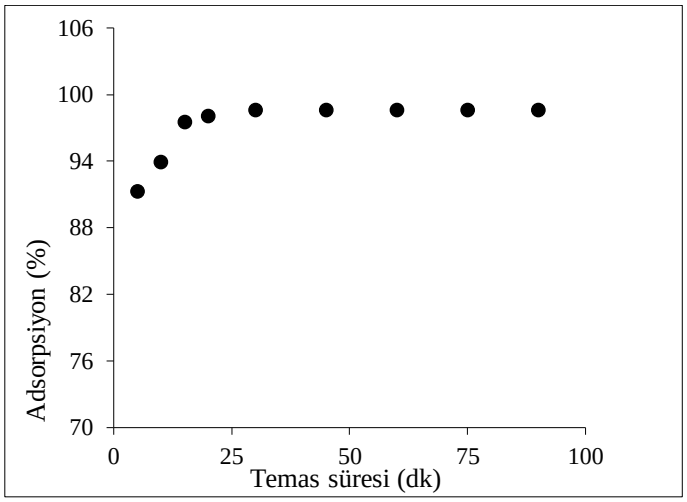
Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, adsorpsiyon verimi spesifik yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da genişleyeceğinden adsorpsiyonu hızlanacaktır. Deneysel çalışmalar 5 farklı partikül çapına sahip (<20, 20–63, >63, <70, ve >125µm) adsorban malzeme ile sabit deneysel koşullar altında (Çözelti pH'sı 2.0, derişimi 500mg L^{-1}, sıcaklık 25^{o}C, temas süresi 30dk) tekrarlanmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere, 20 µm'den küçük partikül çapına sahip adsorban malzeme ile 30 dakikada %98 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.



Şekil 4. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna partikül çapının etkisi

3.4. Temas Süresinin Etkisi

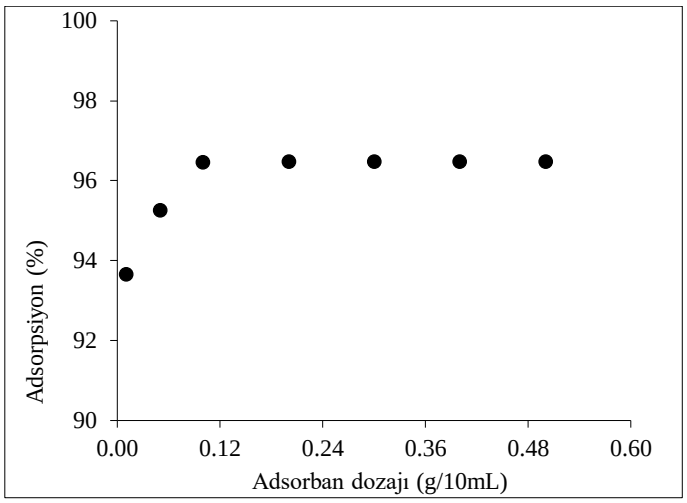
Adsorban madde miktarı 0.10 g ve Cr (VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 500 mg L^{-1} sabit tutularak; 5-90 dakikalık karıştırma sürelerinde, deneyler tekrarlanmış ve optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir (Şekil 5). Temas süresi artıkça Cr (VI) iyonunun adsorpsiyon yüzdesi artmakta, 30 dakikalık çalkalama süresinde Cr (VI) iyonlarının adsorplanma yüzdesi %98 değerine ulaşmaktadır. İlerleyen sürelerde adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişim olmamıştır.



Şekil 5. PO-AK'ın Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

3.5. Adsorban Miktarının Etkisi

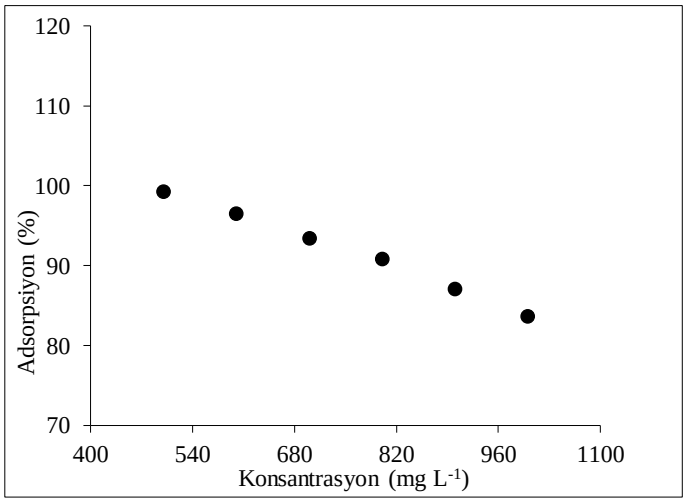
Adsorban için mevcut aktif bölgelerde artışa sebep olmasından dolayı, adsorban dozajı ile adsorpsiyon yüzdesi arasında, doğrusal bir ilişki vardır. Adsorpsiyon ortamına eklenecek ideal adsorban miktarının belirlenmesi, hedeflenen maksimum adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi ve adsorban israfından kaçınılması için önemlidir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneyler, diğer tüm parametreler sabit tutularak (Çözelti pH'ı 2.0, derişimi 500 mg L^{-1}, sıcaklık 25^{o}C, temas süresi 30dk) 10mL hacminde Cr (VI) çözeltisi için 0.01-0.5 g arasında adsorban miktarları kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 6'da görüleceği üzere adsorban miktarının 0.01g'dan 0.1g'a artması adsorplanan Cr (VI) iyonları miktarını %93'ten %96'ya artırmıştır. Bu değerden sonra adsorban miktarı arttıkça adsorplanan Cr (VI) iyonu miktarı fazla değişmemiştir.



Şekil 5. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna adsorban dozajının etkisi

3.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

0.1 g PO-AK adsorbanı üzerine ayrı ayrı 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg L^{-1}'lik Cr (VI) çözeltileri ile çalışma yapılmıştır. Diğer parametreler (çözelti pH'sı 2.0, sıcaklık 25°C, çalkalama süresi 60 dk) ise sabit tutulmuştur. Başlangıç çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzdelerindeki azalma Şekil 6'da görülmektedir. Bunun sebebi, düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki tüm aktif noktaların Cr (VI) iyonları tarafından işgal edilmesi ve artan çözeltinin konsantrasyonuyla adsorban yüzeyinde boş aktif noktaların kalmamasıdır. Şekilden de görüleceği üzere; 500mg L^{-1}'lik 10mL çözeltiden Cr (VI)'nın %99'unu 0.1g adsorban malzeme ile 60dakikada almak mümkündür.

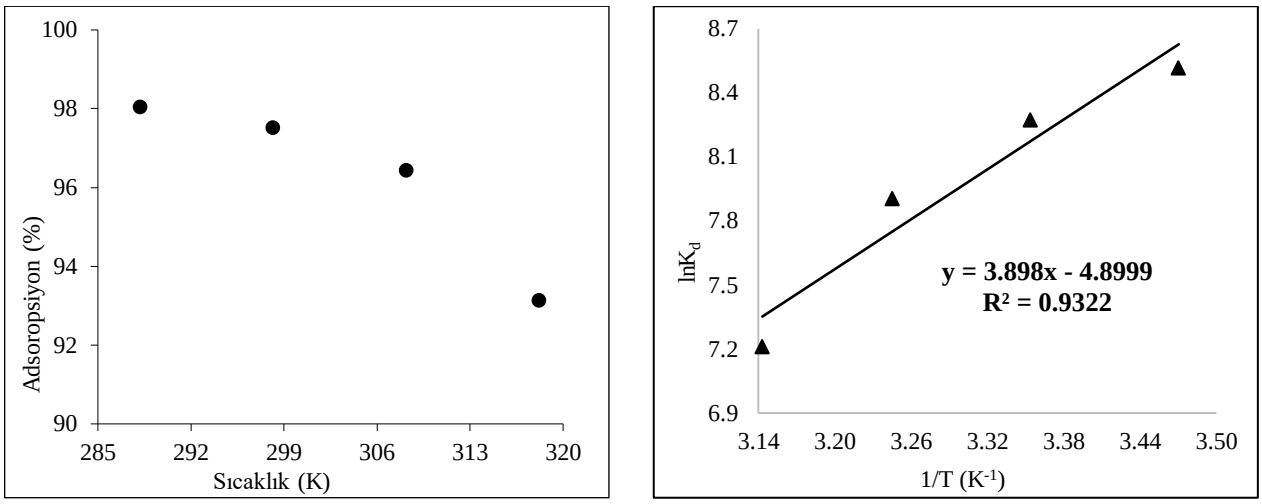


Şekil 5. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna çözelti konsantrasyonunun etkisi

3.7. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Parametreler

Cr (VI) iyonlarının PO-AK adsorbanı tarafından adsorpsiyonuna ilişkin sıcaklığın etkisini değerlendirmek için 0.1 g adsorban, pH'ı 2 olan 500mg L^{-1} derişimde 10 mL Cr (VI) çözeltisi ile 15, 25, 35 ve 45^{o}C'lik sıcaklıklarda ayrı ayrı 45 dakikalık süre boyunca termostatlı su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen verilere göre sıcaklık artışının adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 6.a'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 15^{o}C'de % 98 olan adsorpsiyon yüzdesi, 45^{o}C'de %93'e azalmıştır. PO-AK adsorbanının Cr (VI) adsorpsiyonu mekanizmasının ekzotermik karakterli olduğu yani sıcaklığın artması ile adsorpsiyon veriminin azaldığı anlaşılmaktadır. Zhou ve ark. (2016) da yeterli karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle kullandıkları biyokömür ile Cr (VI)'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu sonucunu raporlamışlardır.

Adsorpsiyon olayının termodinamik parametreleri Eşitlik (5) ve (6) esas alınarak oluşturulan Van't Hoff grafiğinin (Şekil 6.b) eğilim çizgisi denkleminden hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH, ΔS ve ΔG değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Cr (VI) iyonlarının PO-AK üzerine adsorpsiyonu için ΔH° değeri -32.41 kJ mol^{-1}, ΔS° değeri -0.04 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Fiziksel karakterli adsorpsiyonlarda sıcaklık arttıkça adsorbanın fiziksel yapısı zarar görebilmekte ve buna bağlı olarak adsorpsiyon entalpisi azalmaktadır (Park ve ark. 2010). Adsorpsiyon entalpisinin negatif değeri, PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonunun fiziksel karakterli olduğuna işaret etmektedir. Negatif adsorpsiyon entropisi, iyonların bir çözeltiden katı faza geçtiğinde entropinin azaldığı yönündeki yaygın anlayışla tutarlıdır. Gibbs serbest enerji değerleri Eşitlik (6) yardımıyla ortalama -20.16 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla serbest enerji değişimi ΔG'nin artması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon olayının daha az istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Bütün bu verilerin ışığında alg aktif karbon adsorbanına Cr (VI) adsorpsiyonu fiziksel etkileşimler ile gerçekleşmekte olduğunu ayrıca ΔG°'nin negatif olması adsorpsiyon olayının termodinamik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 6. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için (a) sıcaklığın etkisi (b) Van't Hoff grafiği

Tablo 2. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

ΔH	**ΔS**	**ΔG** (kJ mol^{-1})			
(kJ mol^{-1})	(kJ mol^{-1}K^{-1})	288,15 K	298,15 K	308,15 K	318,15 K
-32,41	-0,04	-20,67	-20,26	-19,86	-19,45

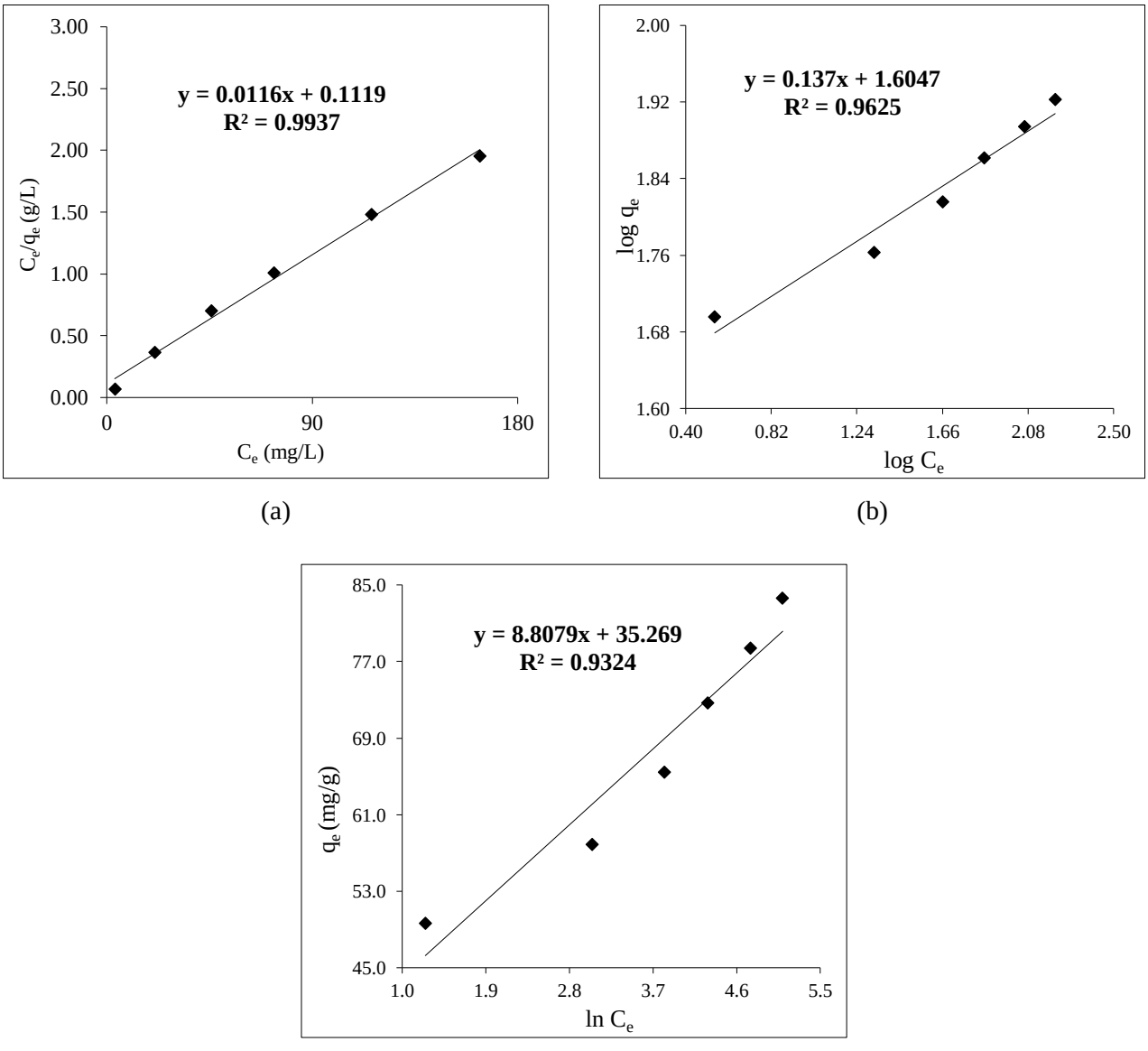
3.8. İzotermler

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta katı yüzeyde adsorbe edilen maddelerin konsantrasyonu ile adsorpsiyon miktarı arasındaki dengeyi tanımlayan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, çözelti içerisindeki çözünen maddenin yüzeyde tutulan miktarı ile çözeltide kalan miktarı arasında dinamik bir denge kuruluncaya kadar sürer. Denge halinde, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım oranı meydana gelir (Donat, 2024).

25^{o}C'de 500-1000 mg L^{-1} konsantrasyon aralığındaki Cr (VI) iyonları için elde edilen denge verileri kullanılarak adsorpsiyon olaylarında yaygın kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7). Bu izotermlerinin doğrusallığı sırasıyla 0.9937, 0.9625 ve 0.9324 olarak belirlenmiştir. R^2 değerlerinin yüksek çıkması, deneysel veriler ile Langmuir, Freundlich ve Temkin matematiksel denklemleri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

PO-AK adsorbanı tarafından Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen izoterm verileri Tablo 3'te verilmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden elde edilen verilere göre Cr (VI) iyonlarının PO-AK adsorbanı üzerinde adsorplanma kapasiteleri sırasıyla 86.21 ve 40.20 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. İstemli adsorpsiyon olaylarında Freundlich modeli n_F değeri

çoğunlukla 1-10 arasında değerler alır (Nizam ve ark., 2024). Freundlich modeli n_F parametresinin, 1'den yüksek olması PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için uygun koşulların bulunduğunu ortaya koymaktadır (Wang ve ark. 2023). Temkin izoterm denkleminden elde edilen düşük b_T değeri Cr (VI) iyonları ile PO-AK arasında zayıf bir iyonik etkileşim olduğunu göstermektedir (Aytas ve ark., 2011). Bu nedenlerle adsorpsiyon sürecinin fiziksel olarak gerçekleştiğini, yüzey heterojenliğinin var olduğunu ve adsorpsiyonun termodinamik olarak avantajlı olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 7. PO-AK'ın Cr (VI) adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin izoterm grafikleri

Tablo 3. PO-AK üzerine Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin parametreleri

İzoterm modeli	Parametreler	
Langmuir	Q_{mak} (mg g^{-1})	86.21
	b_L (L g^{-1})	0.104
	R^2	0.9937
Freundlich	K_F (mg g^{-1})	40.20
	n_F	7.30
	R^2	0.9625
Temkin	b_T (kJ mol^{-1})	0.281
	A_T (L g^{-1})	39.00
	R^2	0.93.24

4. Sonuçlar ve Öneriler

Deniz çayırları kullanılarak fiziksel aktivasyon ile 309.86 m^2g^{-1} BET yüzey alanına sahip yeni bir aktif karbon adsorban malzeme elde edilmiş ve sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının gideriminde verimli sonuçlar elde edilmiştir. Sulu seyreltik çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının, üretilen PO-AK adsorban malzemesi ile maksimum oranda uzaklaştırılmasını sağlamak için adsorpsiyonu etkileyen optimum parametreler tespit edilmiştir. Literatürde yer alan aktif karbon örnekleri ile kıyaslandığında PO-AK, Cr (VI) adsorpsiyonu için gerekli optimum koşullar sağlandığında büyük ölçekli uygulamalar için kullanım potansiyeli taşımaktadır.

Elde edilen sonuçlar kısaca özetlenecek olursa; üretilen aktif karbon malzeme ile en yüksek Cr (VI) giderimi pH 2'de gerçekleşmiştir. Adsorban malzeme, 500mg L^{-1}'lik sulu çözeltide bulunan Cr (VI) iyonlarını 30 dakikada %98 adsorpsiyon verimi ile adsorplayabilmektedir. Çözeltide artan Cr (VI) iyonu konsantrasyonu adsorpsiyon veriminde azalmaya sebep olmaktadır. Elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin üçüne de uymaktadır. PO-AK üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun fiziksel etkileşimler üzerinden istemli olarak yürüdüğü tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelere bakıldığında sıcaklık artıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmış ve ΔG^o artmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden ve düşük sıcaklıklarda daha etkin olduğu bulunmuştur.

Tehlikeli ağır metal iyonlarının çevreden uzaklaştırılması, bu tür atıkların çevreye verebileceği tehlikelerin önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bulunması kolay bir hammadde olan *Posidonia oceanica*'dan kolaylıkla elde edilen aktif karbon malzeme (PO-AK), Cr (VI) gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Cr (VI) yanında diğer ağır metal giderimlerinde de PO-AK'ın olumlu sonuçlar verme ihtimali yüksektir ve daha kapsamlı olarak araştırılmalıdır.

Teşekkür

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanılan cihazlar için sağladıkları destek ve katkılarından dolayı Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve Doç. Dr. Ramazan Donat'a teşekkür ederim.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Alqarni, L.S., Algethami, J.S., Kaim Billah, R.E., Alorabi, A.Q., Alnaam, Y.A:, Algethami, F.K., Bahsis, L., Jawad, A.H., Wasilewska, M., and López-Maldonado, E.A. (2024). A novel chitosan-alginate@Fe/Mn mixed oxide nanocomposite for highly efficient removal of Cr (VI) from wastewater: Experiment and adsorption mechanism, *International Journal of Biological Macromolecules*, 263(2), 129989.

ASTM D1687-17, (2017). Standard Test Methods for Chromium in Water, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Anah L., and Astrini, N. (2017). IOP Conference Series, Earth and Environmental Science, 60 012010.

Aytas, Ş., Turkozu D.A. ve Gok, C. (2011). Biosorption of uranium(VI) by bi-functionalized low cost biocomposite adsorbent, *Desalination*, 280, 354–362.

Bajpai, J., Shrivastava, R., and Bajpai A.K. (2004). Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr (VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 236 (1–3) 81-90.

Bayramoğlu, G., Çelik, G., Yalçın, E., Yılmaz, M. ve Arıca, M.Y. (2005). Modification of surface properties of Lentinus sajor-caju mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr^{6+} removal efficiencies from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 119 (1–3) 219-229.

Donat, 2024. Uranyum(VI) İyonlarının Kula Volkaniti Üzerine Adsorpsiyonu. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 93-103.

Edebali, S. ve Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 161 (1–2), 161-166.

Fang, Y., Yang, K., Zhang, Y., Peng, C., Robledo-Cabrera, A., and López-Valdivieso (2021). A. Highly surface activated carbon to remove Cr (VI) from aqueous solution with adsorbent recycling, *Environmental Research*, 197, 111151.

Freundlich, H. M. F., (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.

Gaikwad, M.S. and Balomajumder, C. (2017). Simultaneous rejection of fluoride and Cr (VI) from synthetic fluoride-Cr (VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models, *Journal of Molecular Liquids*, 234, 194-200.

Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J. Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R.R., Rios, J., Parsons, J.G., and Gamez, G. (2000). Characterisation of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural by products of Avena monida (Oat) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, B80, 175–188.

Gu, D., Liu, Y., Li, X., Zhu, H., Cui, Y., Yang, W. And Hao, J. (2023). Porphyrin-based metal–organic frameworks loaded with Ag nanoparticles and their nanofibrous filters for the photocatalytic reduction of Cr (VI), *Applied Surface Science*, 614, 156192.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S., and Miranda, L.R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3) 192-199.

Khan, S. A., Rehman, R., and Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. Waste Management, 15(4), 271-282.

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.

Li, W., Zhang, C., Wei, X., Zhang, H.,Han, M., Sun, W., and Li, W. (2022) Efficient resource treatment of hexavalent chromium wastewater based on lead carbonate (cerussite)-induced precipitation separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 475-486.

Lin, C., Qiao, S., Luo, W., Liu, Y., Liu, D., Li, X., and Liu, M. (2014). Thermodynamics, kinetics, and regeneration studies for adsorption of Cr(IV) from aqueous solutions using modified cellulose as adsorbent. *BioResources* 9(4), 6998-7017.

Malkoç, E., Nuhoğlu Y. ve Dündar, M. (2006). Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 2, 142-151.

Masuku, M., Nure, J.F., Atagana, H.I., Hlongwa, N., and Nkambule, T.T.I. (2024). Pinecone biochar for the Adsorption of chromium (VI) from wastewater: Kinetics, thermodynamics, and adsorbent regeneration, *Environmental Research*, 258,119423.

Miretzky, P., Cirelli, A.F. (2010). Cr (VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), 1-19.

Mohan, D., Singh, K.P., and Singh, V.K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1027-1042.

Nizam, T., Krishnan, K.A., Joseph, A., and Krishnan, R.R. (2024). Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn(II), Pb(II) and Cr (VI) onto $MgFe_2O_4$ nanoparticles, *Groundwater for Sustainable Development*, 25, 101120.

Pakade, V.E., Tavengwab, N.T., and Madikizelac, L.M. (2019). Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods, *Royal Society of Chemistry Advances*, 9, 26142.

Park, D., Yun, Y. S., and Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102.

Ramazanoğlu, D., Mohammed, Z.A., Drbas, S.A. and Khalid, M. (2023). Synthesis of Activated Carbon from Different Biomasses, *Şırnak University Journal Of Sciences,* 3(2), 24-33.

Rao, M., Parwate, A.V., and Bhole, A.G. (2002). Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22(7), 821-830.

Su, M., Fang, Y., Li, B., Yin, W., Gu, J., Liang, H., Li, P., and Wu, J. (2019). Enhanced hexavalent chromium removal by activated carbon modified with micro-sized goethite using a facile impregnation method, *Science of The Total Environment*, 647, 47–56.

Tewari, N., Vasudevan, P., and Guha, B.K. (2005). Study on biosorption of Cr (VI) by Mucor hiemalis, *Biochemical Engineering Journal*, 23(2), 185-192.

Wang, H., Wang, W., Zhou, S., and Gao, X. (2023). Adsorption mechanism of Cr (VI) on woody-activated carbons, *Heliyon*, 9 e13267.

Yu, F., Cen, L., Lei, C., Zhu, F., Zhou, L., Zhu, H. and Yu,B. (2023). Fabrication of recyclable UiO-66-NH2/PVDF hybrid fibrous membrane for Cr (VI) removal in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 123, 104-115.

Zhou, L., Liu, Y., Liu, S., Yin, Y., Zeng, G., Tan, X. Hu, X., Hu, X., Jiang, L., Ding, Y., and Huang, X. (2016). Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 218, 351–359.

Başoğlu, F., Becer, E., Erçetin, T., Gülcan, H. O. (2024). Synthesis, Characterization, of Antioxidant Activity Mannich Bases from 2-Benzoxalinones. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2143-2152.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2143-2152, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1530450

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis, Characterization, of Antioxidant Activity Mannich Bases from 2-Benzoxalinones

Faika BAŞOĞLU[1*], Eda BECER[2], Tuğba ERÇETİN[3], Hayrettin Ozan GÜLCAN[4]

Abstract

This study aimed to synthesize a series of 3-substituted piperazinomethyl derivatives (BzO1-4) via a Mannich reaction and evaluate their antioxidant activities using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity and ferrous ion- chelation capacity assays. The synthesis process involved precise techniques, and the compounds were characterized using elemental analysis, FT-IR, and ^{1}H-NMR spectroscopy. Notably, BzO-1, featuring a 4-methylphenyl substituent, emerged as a novel compound within this series, demonstrating the highest antioxidant activity among the four derivatives tested. A considerable performance of BzO-1 was evident in its ability to neutralize free radicals and ferric ion-chelating capacity indicating its potential as a potent antioxidant agent. The detailed characterization data provided insights into the molecular structures and electronic environments of the synthesized compounds, which were crucial for understanding their antioxidant mechanisms. These findings suggest that the structural modifications in these piperazinomethyl derivatives significantly influence their antioxidant properties, and the novel BzO-1 compound holds promise for further development and application in antioxidant therapy.

Keywords: Mannich reaction, 1,3-benzoxazole, antioxidant.

2-Benzoksalinonlardan Mannich Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan aktivitesi

Öz

Bu çalışma, bir dizi 3-ikameli piperazinometil türevini (BzO1-4) bir Mannich reaksiyonu yoluyla sentezlemeyi ve 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürücü aktivitesi ve demir iyonu şelasyon kapasitesi analizleri kullanarak antioksidan aktivitelerini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Sentez süreci hassas teknikler içermiştir ve bileşikler element analizi, FT-IR ve 1H-NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Özellikle, 4-metilfenil ikamesi içeren BzO-1, bu seride yeni bir bileşik olarak ortaya çıkmış ve test edilen dört türev arasında en yüksek antioksidan aktiviteyi göstermiştir. BzO-1'in serbest radikalleri nötralize etme, demir iyonlarını şelatlama yeteneğinde önemli bir performansın olduğu ortaya çıkmış ve bu da onun güçlü bir antioksidan ajan olarak potansiyelini göstermiştir. Ayrıntılı karakterizasyon verileri, antioksidan mekanizmalarını anlamak için çok önemli olan sentezlenen bileşiklerin moleküler yapıları ve elektronik ortamları hakkında bilgi sağlamıştır. Bu bulgular, piperazinometil türevlerindeki yapısal değişikliklerin antioksidan özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini ve yeni BzO-1 bileşiğinin antioksidan tedavide daha fazla geliştirilme ve uygulama için umut vaat ettiğini göstermektedir.

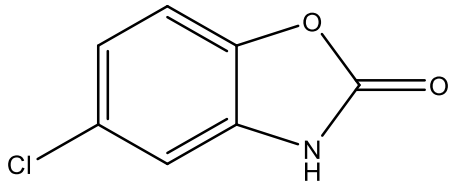
Anahtar Kelimeler: Mannich reaction, 1,3-benzoxazole, antioxidant.

[1]European University of Lefke, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, Lefke, North Cyprus, TR-10 Mersin, Türkiye. fabasoglu@eul.edu.tr
[2,3,4]Eastern Mediterranean University, Faculty of Pharmacy, 99628, Famagusta, North Cyprus via Mersin 10, Türkiye. edabecer@yahoo.com tugba.ercetin@emu.edu.tr ozan.gulcan@emu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 08.08.2024 **Kabul/Accepted:** 27.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Benzoxazolone is a heterocyclic organic compound that contains a benzene ring fused with an oxazole ring. It is an important building block in organic chemistry and has diverse applications in the pharmaceutical industry due to its unique structural properties (Zhang *et al.*, 2018). Benzoxazolone derivatives have been used as therapeutic agents for the treatment of various diseases such as inflammation, pain, and neurological disorders (Erdogan *et al.*, 2021). Benzoxazolone derivatives are widely used in drug discovery and development. These compounds have a diverse range of biological activities, including anti-inflammatory, analgesic, antitumor, and antimicrobial activities (Kamal *et al.*, 2020). They also exhibit potent inhibitory effects on certain enzymes, such as cyclooxygenase (COX), which is involved in inflammation and pain (Gökhan-Kelekçi *et al.*, 2009). Moreover, ongoing research into benzoxazolone derivatives aims to explore their potential antioxidant properties, which could address oxidative stress-related conditions and expand their therapeutic applications. Therefore, benzoxazolone is an important heterocyclic compound with diverse pharmaceutical applications. Its derivatives have potent biological activities, and one example of FDA-approved drugs that contain benzoxazolone is Chlorzoxazone. This drug is used as muscle relaxant. Benzoxazolone continues to be an important compound in drug discovery and development.



5-chlorobenzo[*d*]oxazol-2(3*H*)-one

Figure 1. Some FDA approved benzoxazolone derivative, Chlorzoxazone

The damages caused by oxidative stress to biological molecules in the body are effective in a wide range from lipoproteins to membrane lipids, from polyunsaturated fatty acids to nucleotides. Excessive reactive oxygen species (ROS) can disrupt the functionality and structure of cellular compounds, leading to lipid peroxidation and protein oxidation. This process, metabolic oxidative stress, is known to play an important role in the pathogenesis of various diseases and degenerative processes such as inflammation, cancer, dementia and physiological ageing (Çetinkaya *et al.*, 2011). In this context, the importance of antioxidants emerges because these compounds can protect against the harmful effects of ROS and promote cellular homeostasis. The discovery of new synthetic antioxidants may have the potential to offer an effective pharmacological alternative, especially

against oxidative stress, which is expected to play an important role in future therapeutic approaches. Thus, antioxidant research represents a critical area towards the development of novel therapeutic strategies that may provide positive effects on health and disease.

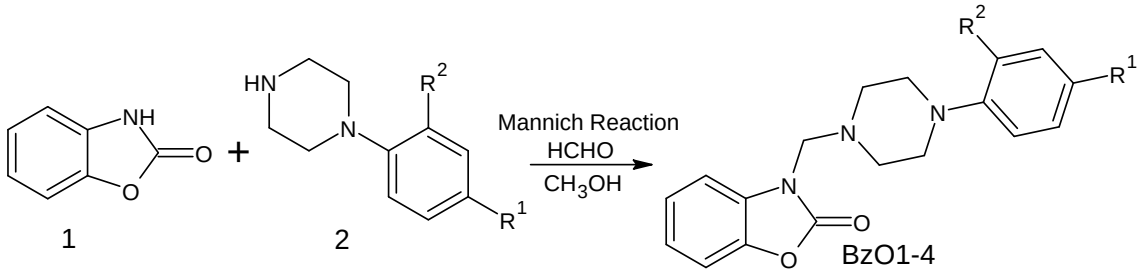
2. Materials and Methods

2.1. Chemistry

2.1.1. Chemicals

All reagents were used as purchased from commercial supplies without further purification. Melting points (°C) were determined by using a Thomas Hoover capillary melting point apparatus (Philadephia, PA. USA) and are uncorrected.

2.1.2. General Synthesis



3-[[4-(2/4-alkylphenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-one (BzO1-4)

To 15 ml of methanol solution, a small amount of 0.005 mol of 2-benoxazolinone at 98% purity was added. Following this, 0.005 mol of 1-(2/4-alkylphenyl piperazine) was introduced. Subsequently, a solution of 0.75 ml of 37% formaldehyde in methanol was included. The resulting mixture was left to react for 2 hours at room temperature while being stirred using a stirring machine(Gökhan *et al.,* 2005; Özkanlı, 2004).

2.2. Biological Study – Antioxidant Activity

2.2.1. Ferrous ion-chelating effect

The ferrous ion-chelating effect of the all compounds and reference was estimated by the method of Chua et al. (2008). Briefly, various dilutions of the compounds dissolved in ethanol (80%) were incubated with 2 mM $FeCl_2$ solution (200 µL). The reaction was initiated by the addition of 800 µL of 5 mM ferrozine (Sigma, St. Louis, MO, USA) into the mixture and left standing at ambient temperature for 10 min. The absorbance of the reaction mixture was measured at 562 nm using a spectrophotometer (Varioskan Flash, Thermo Scientific, USA) against ethanol (80%) as blank. The ratio of inhibition of ferrozine-Fe2+ complex formation was calculated as follows:

$$I\% = \left[\frac{A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}}{A_{\text{blank}}}\right] \times 100,$$

where Ablank is the absorbance of the control reaction (containing only $FeCl_2$ and ferrozine), and Asample is the absorbance of the compounds/reference. The reference was ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) were obtained from Sigma Aldrich (USA) in this assay. Analyses were run in triplicates and the results were expressed as average values with S.E.M.

2.2.2. DPPH Radical Scavenging Activity

Blois's UV method was employed to screen the 2,2-diphenyl-1- picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity. According to this method, 2 mM main stock were prepared in methanol and and the reference molecule (gallic acid) were prepared in methanol and added 20 µL. 180 µL of 0.15 mM DPPH solution in methanol was added to each solution. After 20 min incubation at room temperature, remaining DPPH amount was measured at 520 nm (Varioskan Flash, Thermo Scientific, USA). The percent DPPH radical scavenging activity was calculated through the following formula

I% = [(Acontrol − Asample)/Acontrol] × 100, where Acontrol is the absorbance of the control reaction, and Asample is the absorbance of the extracts/reference. Experiments were run in triplicate and the results s were expressed as average values with S.E.M. (standard error mean).

3. Findings and Discussion

3.1. Chemistry

3-[[4-(4-methylphenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-one (BzO-1)

White solid (0.70 g, 43%): Melting point: 160°C. Anal. Calcd. For $C_{19}H_{21}N_3O_2$: C, 74.96; H, 9.15; N, 15.89%. Found: C, 74.93; H, 8.99; N, 15.87%. IR ν (cm^{-1}): 3031 (ar. C-H strecthing), 2948, 2916, 2878, 2817 (al. C-H asymmetrical and symmetrical stretching), 1757 (C=O strecthing), 1484, 1343 (al. C-H asymmetrical and symmetrical), 802 (aromatic 1,4-disubstituted). ^{1}H-NMR (500 MHz) (DMSO-d_6/TMS) δ (ppm): 7.44 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.35 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.23 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.15 (t, J=7.8 Hz, 1H), 6.99 (d, J=8.5 Hz 2H), 6.82 (dd, J=14.4, 8.1 Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.08-3.04 (m, 4H), 2.19 (t, J=5.0 Hz, 3H).

3-[[4-(4-nitrophenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-one (BzO-2)

Orange solid (0.16 g, 45%): Melting point: >300°C. Anal. Calcd. For $C_{18}H_{18}N_4O_4$: C, 61.01; H, 5.12; N, 15.81%. Found: C, 61.00; H, 5.16; N, 15.79%. IR ν (cm^{-1}): 3073 (ar. C-H strecthing), 2939, 2885, 2839 (al. C-H asymmetrical and symmetrical stretching), 1750 (C=O strecthing), 1596, 1391 (NO2 stretching), 1482, 1330 (al. C-H asymmetrical and symmetrical bending), 825 (aromatic 1,4-disubstituted). ^{1}H-NMR (500 MHz) (DMSO-d_6/TMS) δ (ppm): 7.44 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.35 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.23 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.15 (t, J=7.8 Hz, 1H), 6.99 (d, J=8.5 Hz 2H), 6.82 (dd, J=14.4, 8.1 Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.08-3.04 (m, 4H), 2.76 (t, J=5.0 Hz, 4H).

3-[[4-(2-Fluorophenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-one (BzO-3)

White solid (1.15 g, 71%): Melting point: 170°C. Anal. Calcd. For $C_{18}H_{18}FN_3O_2$: C, 66.04; H, 5.54; N, 12.84%. Found: C, 66.01; H, 5.57; N, 12.83%. IR ν (cm^{-1}): 3066 (ar. C-H stretching), 2986, 2957, 2881, 2820 (al. C-H asymmetrical and symmetrical stretching), 1757 (C=O stretching), 1484, 1357 (al. C-H asymmetrical and symmetrical), 802 (aromatic 1,4-disubstituted). ^{1}H-NMR (500 MHz) (DMSO-d6/TMS) δ (ppm): 7.44 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.35 (d, J=7.9 Hz, 1H), 7.24 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.15 (t, J=7.8 Hz, 1H), 7.13-7.07 (m, 3H), 7.07-6.89 (m, 2H (1H has arisen from F)), 4.75 (s, 2H), 3.00 (t, J= 4.8 Hz, 4H), 2.80 (t, J=4.8 Hz,4H).

3-[[4-(4-fluorophenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3H)-one (BzO-4)

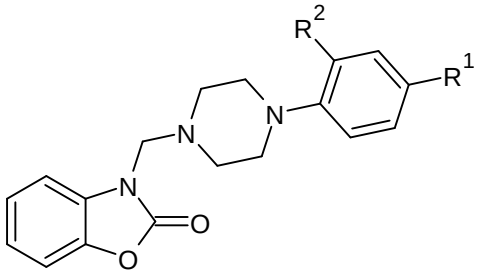
White solid (1.02 g, 63%): Melting point: 172°C. Anal. Calcd. For $C_{18}H_{18}FN_3O_2$: C, 66.04; H, 5.54; N, 12.84%. Found: C, 66.07; H, 5.56; N, 12.85%. IR ν (cm^{-1}): 3150 (ar. C-H stretching), 2939, 2885 (al. C-H asymmetrical and symmetrical stretching), 1755 (C=O stretching), 1484, 1348 (al. C-H asymmetrical and symmetrical), 811 (aromatic 1,4-disubstituted). ^{1}H-NMR (500 MHz)

(DMSO-d_6/TMS) δ (ppm): 7.43 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.34 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.23 (t, J=7.8 Hz, 1H), 7.14 (t, J=7.9 Hz, 1H), 7.01 (t, J=8.6 Hz, 2H), 6.90 (dd, J= 9.1, 4.7 Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.05 (t, J= 4.9 Hz, 4H), 2.77 (t, J=4.9 Hz,4H).

Mannich reaction also known as aminoalkylation reaction, at the initial step amine group, is turned into an iminium by nucleophilic addition to formaldehyde and afterward leaving a water molecule. Moreover, Carbonyl compounds can be converted to enol form due to an acidic medium. Thus, the enol form attacks the positively charged carbon of the iminium (Sarpong, 2023).

The melting point and some analysing results of the synthesized 3-[[4-(4-alkylphenyl)piperazin-1-yl]methyl]-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-ones using Mannich reaction method are given Table 1.

Table 1. Some physical properties of the synthesized compounds (BzO-1,4).



Compound	R^1	R^2	Formula (M.W.)	Yield (%)	M.p. (C)	Calculated/Found %C	%H	%N
BzO-1	CH_3	H	$C_{19}H_{21}N_3O_2$ (323.39)	43	160	70.57 70.54	6.55 6.62	9.89 9.82
BzO-2	NO_2	H	$C_{18}H_{18}N_4O_4$ (354.36)	45	>300	61.01 61.09	5.12 5.05	15.81 15.76
BzO-3	F	H	$C_{18}H_{18}FN_3O_2$ (327.35)	63	170	66.05 66.01	5.54 5.57	12.84 12.83
BzO-4	H	F	$C_{18}H_{18}FN_3O_2$ (327.35)	71	172	66.05 66.07	5.54 5.56	12.84 12.85

Using FT-IR spectroscopic method functional groups can be determined. Every single atom and atom groups give specific band due to their different vibrations under infrared light. For instance, NH group shows a particular band as a sharp double band around 3200-3500 cm-1 region (Erdik, 2015) whereas tertiary amine group band is disappeared (Erdik, 2015). The synthesized compounds were derived from 2-benzaxozolone scaffold that’s why the final products haven't NH atom group whereas carrying methylene group as a bridge between benzoxazolone and piperazine. Additionally,

C=O group of the lactone give a sharp band around 1790-1750 cm-1 region (Gökhan *et al.,* 2005; Özkanlı, 2004).

Under the light of information given above, the FT-IR spectral data were interpreted. The C=O group band arising by lactone were observed between 1757-1750 cm^{-1} region. Moreover, any NH band wasn't observed as expecting whereas obtaining the aliphatic CH streching and bending bands 2986-2817 cm^{-1} region and 1484-1343 cm^{-1} region, respectively (see suplement materials).

It used a similar approach such as the absence of NH and the presence of aliphatic CH proton peaks to interpret H-NMR spectrums. As the results of previous studies, it was reported that NH group proton peak arising by lactone gives a singlet peak around 12 ppm ("SDBS-Mass," 2023) and moreover, aliphatic CH proton peak is shown between 0-2 ppm. However, some CH proton peaks can be observed around 4-5 ppm because of neighbor atom contribution arising from their electronegativity (Erdik, 2015).

Under the light of information given above, no peak was observed around 12 ppm arising from lactone NH proton whereas obtaining the aliphatic peaks. Methylen proton was observed on 4.75-4.74 ppm as a singlet for all synhtesized compounds (see suplement materials).

3.2. Biological Study – Antioxidant Activity

Among the synthesized derivatives, 4-methylphenyl substituted (BzO-1) was original and exhibited the best antioxidant activity with an IC_{50} value of 8.16 ± 0.007 µM via metal-chelation mechanism. Previous studies have demonstrated the analgesic effects of 2-fluorophenyl derivatives, which are commercially used analgesics (Zygmunt et al, 2015). The study aimed to explore the antioxidant properties of these compounds and found a significant correlation between antioxidant and analgesic activities, particularly in BzO-1, which displayed notable ion chelating activity. This highlights the potential dual therapeutic benefits of these compounds, combining antioxidant and analgesic properties, which can be advantageous in managing conditions involving oxidative stress and pain.

Table 2. DPPH free radical-scavenging activity (200 µM) and ferric ion chelating effect (inhibition % ± S.E.M) of synthesized compounds at 100 µM & 200 µM reaction concentration (inhibition % ± S.E.M)

Compound code	DPPH (200 µM)	ION CHELATING (100 µM)	ION CHELATING (200 µM)
BzO-1	8.16 ± 0.007	53.05± 0.011	**56.63± 0.041**
BzO-2	5.03 ± 0.002	19.02 ± 0.009	26.21 ± 0.012
BzO-3	4.95 ± 0.011	20.25 ± 0.029	27.37 ± 0.079
BzO-4	6.24 ± 0.003	37.02± 0.062	**54.45± 0.028**
EDTA	-	35.01 ± 0.014	68.65 ± 0.011
GALLIC ACID	60.95 ± 0.001	-	-

4. Conclusions and Recommendations

In conclusion, the synthesis of a series of 3-substituted piperazinomethyl derivatives (BzO1-4) via the Mannich reaction was successfully accomplished, and their antioxidant activities were thoroughly investigated. The synthesized compounds were characterized by elemental analysis, FT-IR, and ^{1}H-NMR spectroscopy, confirming their structures. Among the derivatives, BzO-1, featuring a 4-methylphenyl substituent, emerged as a novel compound with the highest antioxidant activity. The results from DPPH radical scavenging and ferric ion-chelating capacity assays demonstrated that BzO-1 exhibits a considerable ability to neutralize free radicals and chelate metal ions. These findings suggest that structural modifications in these piperazinomethyl derivatives significantly influence their antioxidant properties.

Future research should focus on further exploring the structure-activity relationship (SAR) of these derivatives to enhance their antioxidant efficacy. Additionally, in vivo studies are recommended to evaluate the bioavailability and therapeutic potential of BzO-1. Investigating other biological activities, such as anti-inflammatory and anticancer properties, could provide a comprehensive understanding of these compounds' pharmacological profiles. Finally, the development of formulation strategies to improve the stability and delivery of BzO-1 in biological systems would be beneficial for potential therapeutic applications.

Acknowledgements

We thank undergraduate students Sevgi Dudu Karabekir and Khawla Zouhair for helping with some of the syntheses.

Authors' Contributions

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.)

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Berg, J. M., Tymoczko, J. L., Gatto, G. J., & Strauss, C. J. (2019). *Biochemistry* (8th ed.). W.H. Freeman and Company.

Blois, M.S. (1958). Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical.*Nature*, 181, 1199–1200.

Cetinkaya, Y., Göçer, H., Menzek, A., & Gülçin, İ. (2012). Synthesis and antioxidant properties of (3, 4-dihydroxyphenyl)(2, 3, 4-trihydroxyphenyl) methanone and its derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 345(4), 323-334.

Dinis, T. C. P., Madeira, V. M. C., & Almeida, L. M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and peroxyl radical scavengers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 315, 161–169.

Ercetin, T., Senol, F.S., Orhan, I.E. and Toker, G. (2012). Comparative assessment of antioxidant and cholinesterase inhibitory properties of the marigold extracts from Calendula arvensis L. and Calendula officinalis L. *Industrial Crops and Products*, 36(1), 203-208.

Erdik, E. (2015). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara.

Erdogan, M., Kilic, B., Sagkan, R. I., Aksakal, F., Ercetin, T., Gulcan, H. O., & Dogruer, D. S. (2021). Design, synthesis and biological evaluation of new benzoxazolone/benzothiazolone derivatives as multi-target agents against Alzheimer's disease. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *212*, 113124.

FDA. (2019). Eperisone: Drug information. Retrieved from https://www.fda.gov/drugs

FDA. (2020). Piroxicam: Drug information. Retrieved from https://www.fda.gov/drugs

Gibaldi, M. (2016). *Drug delivery: Principles and applications* (2nd ed.). CRC Press.

Gökhan, N., Köksal, M., Küpelİ, E., Yeşilada, E., & Erdoğan, H. (2005). Some New Mannich Bases of 5-Methyl-2-Benzoxazolinones With Analgesis and Anti-Inflammatory Activities. *Turkish Journal of Chemistry*. Retrieved from https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol29/iss4/13.

Gökhan-Kelekçi, N., Köksal, M., Ünüvar, S., Aktay, G., & Erdoğan, H. (2009). Synthesis and characterization of some new 2 (3H)-benzoxazolones with analgesic and antiinflammatory activities. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, *24*(1), 29-37.

Kamal, U. D. D. I. N., Javed, N. M., & Arun, K. U. M. A. R. (2020). Biological potential of benzoxazole derivatives: an updated review. *Asian J. Pharm. Clin. Res*, *13*(8), 28-41.

Koksal, M., Gokhan, N., Kupeli, E., Yesilada, E., & Erdogan, H. (2007). Analgesic and antiinflammatory activities of some new Mannich bases of 5-nitro-2-benzoxazolinones. *Arch Pharm Res*, *30*(4), 419-424. doi:10.1007/BF02980214.

Moffat, A. C., Osselton, M. D., Widdop, B., & Watts, J. (2011). *Clarke's analysis of drugs and poisons* (Vol. 3, p. 533). London: Pharmaceutical press.

O'Neil, M. J. (Ed.). (2013). *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. RSC Publishing.

Özkanlı, F. (2004). Synthesis Of Some New Mannich Bases Of 6-Acyl-5-Chloro-2-Benzoxazolinones. *Research Article*, 80-90.

Pobudkowska A, Domańska U. Study of pH-dependent drugs solubility in water. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. 2014;20(1):115-26

Sarpong, R. P., F. Reeves, J.. (2023). Mannich Reaction. *Photochemistry*. Retrieved from https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mannich-reaction.shtm

SDBS-Mass. (2023). Retrieved from https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

art 2017).

Şenol, H., Çolak, H., Çolak, E. (2024). Analysis of the Total Number of Licensed Athletes Using Artificial Neural Networks for the Future Years in Türkiye. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2153-2171.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2153-2171, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1531019

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Analysis of the Total Number of Licensed Athletes Using Artificial Neural Networks for the Future Years in Türkiye

Halil ŞENOL[1], Halil ÇOLAK[2], Emre ÇOLAK[3*]

Abstract

The term sport refers to a collection of competitive or leisure physical activities conducted under certain rules and regulations to enhance individuals' physical capabilities, skills, and endurance. Official figures indicate that there are roughly 6.25 million licensed athletes in Türkiye as of 2022. The projection of this figure in the forthcoming years is crucial for facilitating more efficient sports policy planning. The entire number of athletes in Türkiye till 2040 was projected using artificial neural networks (ANN). The utilization of artificial neural networks to predict the number of athletes facilitates the production of projections for subsequent years. These estimations furnish essential data for the expansion of sports and the growth potential of the sports business. The study utilized the Levenberg-Marquardt and Bayesian Regularization techniques of ANN. By the year 2040, it is projected that Türkiye would have a minimum of 7.33 million athletes. Future research should quantify and analyze the number of athletes across various disciplines utilizing ANN algorithms.

Keywords: Machine learning, Estimate methods, Yoon algorithm, Sports, Number of athletes.

Türkiye'de Gelecek Yıllar için Toplam Lisanslı Sporcu Sayısının Yapay Sinir Ağları Kullanılarak Analizi

Öz

Spor terimi, bireylerin fiziksel yeteneklerini, becerilerini ve dayanıklılıklarını geliştirmek için belirli kurallar ve düzenlemeler çerçevesinde gerçekleştirilen rekabetçi veya eğlence amaçlı fiziksel aktiviteler bütünü olarak tanımlanmaktadır. Resmi kayıtlara göre Türkiye'de yaklaşık 6,25 milyon lisanslı sporcu bulunmaktadır (2022 yılı için). Önümüzdeki yıllarda bu sayının tahmin edilmesi, spor politikalarının daha etkili planlanmasına olanak sağlaması açısından önemlidir. Bu bağlamda, 2040 yılına kadar Türkiye'deki toplam sporcu sayısı yapay sinir ağları (YSA) ile tahmin edilmiştir. Sporcu sayısını tahmin etmek için YSA'ların uygulanması, gelecek yıllar için tahminlerin üretilmesini sağlamaktadır. Bu tahminler, sporun yaygınlaşması ve spor ekonomisinin büyüme potansiyeli için kritik bilgiler sağlamaktadır. Çalışmada YSA'nın Levenberg-Marquardt ve Bayes Regülarizasyon algoritmaları kullanılmıştır. 2040 yılına kadar Türkiye'de en az 7,33 milyon sporcu olacağı tahmin edilmektedir. Gelecek çalışmalarda farklı branşlardaki sporcu sayılarının YSA algoritmaları kullanılarak hesaplanıp tartışılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Makine öğrenmesi, Tahmin yöntemleri, Yoon algoritması, Sporlar, Sporcu sayısı.

[1]Giresun University, Faculty of Engineering, Department of Energy Systems Engineering, Giresun, Türkiye, halil.senol@giresun.edu.tr
[2]Giresun University, Faculty of Sports Sciences, Department of Physical Education and Sports, Giresun, Türkiye, halil.colak@giresun.edu.tr
[3]Giresun University, Institute of Science, Department of Energy Systems Engineering, Giresun, Türkiye, emre.colak@giresun.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 09.08.2024 **Kabul/Accepted:** 16.10.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

The term sport broadly refers to many activities necessitating diverse talents, abilities, and, occasionally, an element of chance. Individuals, pairs, or teams may conduct these exercises (Ryan & Doody, 2024). Sport serves as a crucial avenue for realizing objectives, such as acquiring prestige, popularity, financial rewards, and representing one's nation (Başkan, Özgül, Kolukısa, Çolak, & Başkan, 2020). Globally, engagement in sports and physical activities is crucial for the comprehensive physical, emotional, social, and mental health of the populace (Hulteen et al., 2017). An increasing amount of data indicates that comprehending sports might enhance social adaptation. Moreover, data indicates that engagement in sports correlates with enhanced moral development, which subsequently correlates with a decrease in criminal behavior and violence (Seefeldt & Ewing, 1997).

Sports analytics is a contemporary discipline that utilizes various analytical methods to investigate the extensive realm of sports (Exel & Dabnichki, 2024). The integration of many technologies and advances in sports has propelled the progress of both the disciplines and the players. This has coincided with the development of new inventions and the advancement of other technologies (Qi, Sajadi, Baghaei, Rezaei, & Li, 2024). An examination of the literature indicates that sports technologies are gaining prominence across several contexts. This includes the use of standardized sports equipment, advanced training tools, evaluating sports performance, building large sports arenas, developing performance analysis software, expanding the sports supplement industry, conducting anti-doping research, and implementing mathematical modeling and computer simulation (Gomis-Gomis, Pena-Pérez, & Pérez-Turpin, 2023; Kelly, Derrington, & Star, 2022). Every day, artificial intelligence, a subset of technology, advances and integrates into the world of sports (Çolak & Şenol, 2023). Thus, the application of artificial intelligence in sports and athlete development might enhance efficiency in processes such as athlete planning and preparation.

A key idea for comprehending the post-digital era is datafication. The word dataization refers to the ultimate phase of deep mediation (Mertala & Palsa, 2024). The emergence of data and big data eras has resulted in increased interest in machine learning (Zhou, Pan, Wang, & Vasilakos, 2017). The use of machine learning signifies substantial progress in artificial intelligence, impacting several domains within the sciences and engineering. The main goal of the system is to find and understand the complicated relationships among the various characteristics that constitute a complex system. This obviates the need for direct human interaction (Rezaei & Javadi, 2024). A primary advantage of machine learning is its ability to predict future occurrences and situations across several fields (Şenol, Çolak, Elibol, Hassaan, & El Nemr, 2024). Artificial neural networks (ANNs) are a subset of machine learning that emulate the functioning of the human brain, therefore embodying a type of artificial intelligence (Çolak & Çolak, 2024; Şenol, Çolak, & Oda, 2024). ANNs operate on principles

analogous to those of the biological nervous system, which analyzes information and data to acquire and produce new knowledge (J. Zhu, Hu, Khezri, & Ghazali, 2024).

Literature contains works of machine learning techniques in sports and athletics. Bunker and Thabtah (2019) selected artificial neural networks as a machine learning technique for predicting basketball game outcomes. The results indicated that the artificial neural network model employed was appropriate for historical data but inadequate for future matches. Wilkens (2021) employed machine learning techniques like logistic regression, artificial neural networks, random forests, gradient boosting machines, and support vector machines to estimate tennis match outcomes. Nguyen et al. (2022) utilized machine learning on National Basketball Association players. The techniques employed were linear regression, gradient boosting machine, random forest, and ANN. Me and Unold (2011)) used machine learning, integrating fuzzy modeling with the immunity algorithm, to simulate tennis training. Zhu and Sun (2020) employed artificial neural networks, linear regression, and support vector machine techniques to assess athlete performance. Zhang and Li (2022) conducted a study on perovskite material analysis and data monitoring in training apparatus. They favored artificial neural networks, support vector machines, and genetic algorithms for this purpose. Ishwarya and Nithya (2021) employed methodologies including Random Forest, Support Vector Machine, and Multilayer Perceptron to evaluate athlete performance in cricket. Jauhiainen et al. (2021) performed estimation research on injury prediction for young athletes utilizing logistic regression and random forest methodologies. Kasera and Johari (2021) employed random forest and logistic regression to predict the victor of the Cricket World Cup and compared the effectiveness of the models. The existing literature estimates have incorporated investigations from several global regions. An examination of the existing literature reveals that analyses concerning the overall number of athletes in Türkiye are notably few, indicating a necessity for more research.

This study intends to project the number of athletes in Türkiye for the forthcoming years (up to 2040) utilizing ANN. The authors found a dearth of research in the literature regarding the estimation of the athletic population in Türkiye. Dalkılıç et al. (2017) utilized ANN to estimate the population of impaired athletes in Türkiye. Dalkılıç et al. (2017) employed data from 2007 to 2016 to estimate the population of athletes in underwater sports, water polo, and swimming in Türkiye utilizing ANN. Dalkılıç et al. (2017) employed ANN to project the number of wrestlers in Türkiye for the years 2017 and 2018, utilizing the actual athlete data from 2007 to 2016. Atasoy et al. (2017) utilized ANN to estimate the number of licensed athletes in 2017 and 2018, based on the data of combat sports athletes from 2007 to 2016 in Türkiye the completed research to date estimates the number of athletes in Türkiye. Only one research study in the literature has projected the number of athletes in Türkiye for the forthcoming years. Çolak and Şenol (2023) projected the number of athletes in Türkiye by 2030 utilizing the BR technique of ANN. To the authors' best knowledge, there exists just one research that

projected the number of athletes in Türkiye for the next years, particularly in the domain of machine learning (Çolak & Şenol, 2023). Türkiye is formulating strategic plans and investments to attain success in sports at both national and international levels. Precise assessment of the athlete population will enhance the efficacy of these tactics and guarantee optimal resource allocation. Moreover, the application of modern technological methodologies, such as ANN, would provide a novel approach to monitoring athlete growth and performance, delivering superior accuracy and flexibility compared to conventional estimating techniques.

This study intends to project the number of athletes in Türkiye for the forthcoming years utilizing ANN. Six models will be developed utilizing data on athlete numbers, demographic information, economic variables, and historical sports club data, with an assessment of their correctness and dependability. The entire count of licensed athletes from 2019 to 2040 was examined using an ANN.

2. Theoretical Method

2.1. Artificial neural networks

ANNs have been crucial in the advancement of machine learning in recent years (Şenol, Çolak, Elibol, et al., 2024). ANNs are simplified versions of biological neural networks that are meant to copy brain functions like recognizing patterns, figuring out what things mean, sorting data, and predicting what will happen in the future (Şenol, Çolak, & Oda, 2024). ANNs emulate biological brain networks to represent both linear and nonlinear interactions (Şenol, Dereli, & Özbilgin, 2021). The fundamental components of the ANN are neurons interconnected in parallel that constitute each layer of the ANN (Şenol, 2021) An ANN has three primary layers: input, output, and hidden (Çolak & Çolak, 2024). The intermediary layer between the input and output layers comprises entities known as neurons (Şenol, Çolak, Elibol, et al., 2024). Weighted values interconnect neurons, which process and convey information. In ANN, neurons across layers emulate the function of synapses in the brain, facilitating the flow of information between neurons (Şenol, 2021). ANN methodologies adjust the models by varying the number of hidden layers according to the data architecture, thereby achieving a significant degree of adaptability to the data (Bas, Egrioglu, & Cansu, 2024). ANNs utilize diverse activation functions (f(x)). The study formulated activation functions as either tangent sigmoid (Eq. (1)) or linear (Eq. (2)) for the output layer and hidden neuron layer. The tangent sigmoid approximates nonlinear behavior and offers superior overall outcomes (Çolak & Çolak, 2024; Şenol, Çolak, & Oda, 2024). Figure 1 illustrates the process of the artificial neural network (ANN).

$$f(x) = x \tag{1}$$

$$f(x) = \frac{2}{1+\exp^{-2e}} - 1 \quad (2)$$

The expression x in Eq. (1) represents the parameter data in the input layer.

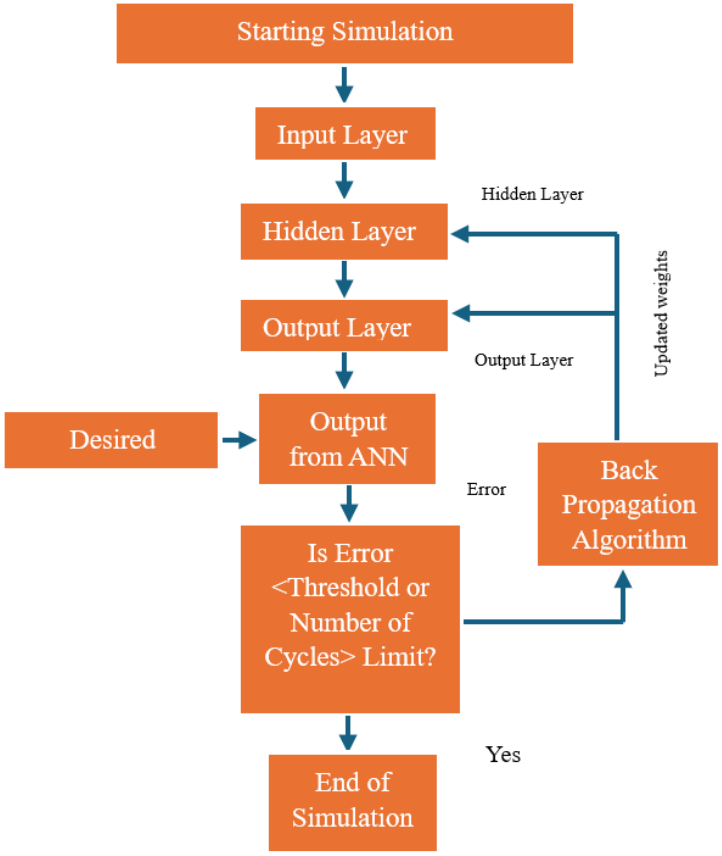


Fig. 1. Artificial Neural Network workflow diagram.

Nonlinear least squares problems, particularly in least squares curve fitting, employ the Levenberg-Marquardt (LM) method, which iteratively identifies the local minimum of a multivariate function. It is regarded as an intermediary technique between the gradient descent method and the Gauss-Newton algorithm. During network training, the LM propagation technique operates at the hidden layers before transmitting to the output layer. Initially, to rectify the randomly assigned output weight, it is essential to verify the accuracy of the data (Levenberg, 1944; Wu, 2008). BR is a mathematical technique that converts a nonlinear regression into a well-defined statistical issue akin to ridge regression (Burden & Winkler, 2009). ANN models were developed utilizing the LM and BR techniques. The clustering rates were established at 70%, 15%, and 15%. The ideal number of hidden neurons for each method was determined to be 8, 10, and 12, respectively. Trial and error established

these values. While trial and error is a common method for determining the number of hidden layers and neurons within each layer, it is not always the most effective or efficient strategy (G. Zhang, Patuwo, & Hu, 1998). We designated demographic data such as population, gross domestic product (GDP), energy consumption (GWh), the number of sports clubs, economic indicators, and information on sports clubs as input factors. The goal of identifying these characteristics is to determine how many licensed athletes make up the output parameter. The writers regard the substantial number of licensed athletes as a reflection of a country's developmental status or potential for advancement. The independent variables included in the input parameters also signify a country's development status as either developed or developing.

Figure 2 depicts a typical architecture of an ANN for models. Population expansion, characterized by a rise in population size, leads to an expanded population base. This, in turn, leads to an increase in the number of individuals who can participate in sports, thereby expanding the population of athletes. An increase in GDP, signifying improved economic prosperity, may enable the deployment of additional resources to sports activities and the enhancement of sports infrastructure. This, in turn, increases the number of athletes. The increase in power usage can enable the development and use of more modern and technologically sophisticated sports facilities. The presence of well-illuminated and properly equipped venues promotes engagement in sports. The proliferation of sports clubs allows a larger segment of the public to participate in organized sports activities. This, in turn, directly contributes to the increase in the number of athletes.

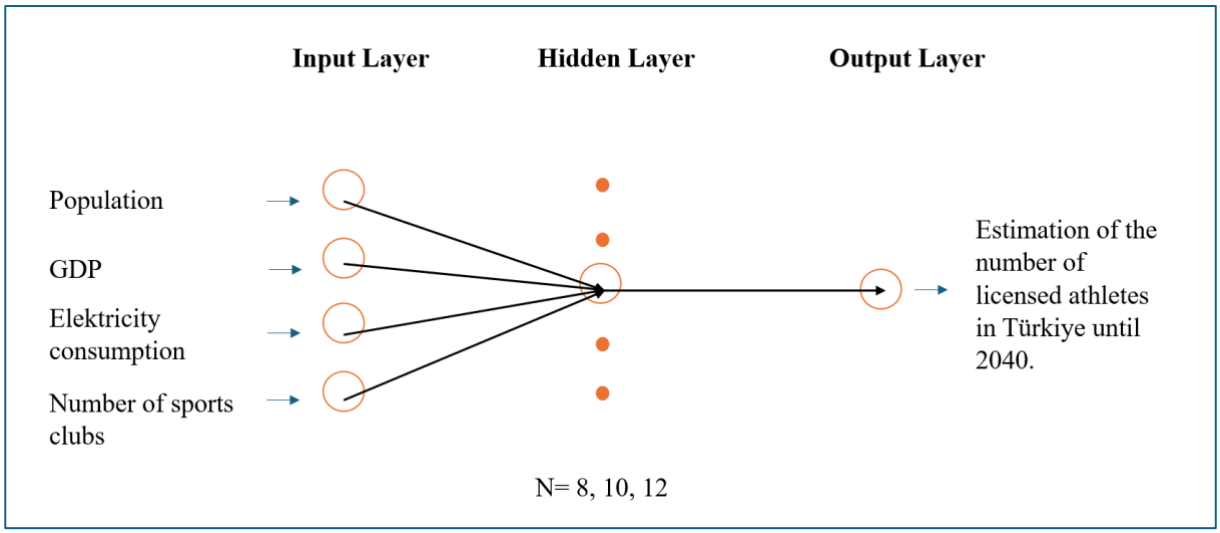


Fig. 2. Artificial Neural Network architecture (GDP: Gross Domestic Product).

2.2. Input data for artificial neural network

The data (inputs, outputs) utilized were sourced from many references (DrDataStats, 2024; TETI, 2024; TurkStats, 2024). Table 1 presents the data utilized for input and output.

Table 1. Dataset created for the years 2002-2018 (GDP: Gross Domestic Product).

Years	Population (10^6)	GDP (Dollar) (10^{10})	Elektricity Consumption (GWh) (10^3)	Number of sports clubs (10^3)	Number of athletes (10^3)
2002	65.3	23.0	132.6	6.04	278
2003	66.4	30.5	141.2	6.12	405
2004	67.6	39.0	150.0	6.36	608
2005	68.9	48.1	160.8	6.84	918
2006	70.2	52.6	174.6	7.53	1123
2007	70.6	64.9	190.2	8.59	1263
2008	71.5	74.2	198.4	9.41	1469
2009	72.6	61.7	193.4	9.98	1621
2010	73.7	73.2	210.4	10.50	1765
2011	74.7	77.4	229.4	11.07	1951
2012	75.6	78.6	241.9	11.70	2331
2013	76.7	82.3	246.1	12.41	2818
2014	77.7	79.9	257.2	31.21	3219
2015	78.7	72.0	264.2	13.71	3534
2016	79.8	86.3	273.7	13.44	3842
2017	80.8	85.1	290.4	14.01	4429
2018	82.0	79.7	291.6	15.83	4908

2.3. Relative importance analysis

The literature has not addressed the significant gap in the relative relevance analysis of ANN models (Suman, Singh, Mitra, & Kumar, 2024). Relative importance studies were performed to determine the degree to which the input parameters affect the output parameters in the models for the LM and BR algorithms. Yoon's approach was chosen for use in a relative significance equation (Eq. 3). Yoon's approach establishes the ratio of one input variable to another, accounting for the direction of contribution without considering absolute values (da Costa, de Lima, & Barbosa, 2021).

$$RI_{yoon}(\%)_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^{h} W_{ij} V_{jk}}{\sum_{i=1}^{m} (\sum_{i=1}^{h=1} W_{ij} V_{jk})} x100 \quad (3)$$

The symbol W_{ij} represents the connection weight between the input layer (label i) and the hidden layer (label j). Similarly, the notation W_{jk} (Çolak & Çolak, 2024; Şenol, Çolak, Elibol, et al., 2024) denotes the connection weight between the hidden unit, known as unit J, and the output unit, known as unit K.

2.4. Model performance analysis

The performance of the six models developed using the LM and BR algorithms of ANN was evaluated using the correlation coefficient (R^2) and the mean square error (MSE) criterion. The R^2 value ranges from 0 to 1.00, with values around 1.00 signifying a high-performing model (Çolak & Çolak, 2024). A reduced MSE value signifies a minimal degree of estimating mistakes (Tufaner & Avşar, 2016). The equations in Eqs. 4 and 5 encompass the model performance requirements.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{Y}_i)^2} \tag{4}$$

$$MSE = \sum_{i=1}^{n} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \tag{5}$$

In Equations 4 and 5, n is the number of data $\hat{y}_i$ is the forecasted value, and y_i is the actual value.

3. Results and Discussion

3.1. Forecasting input using curve fitting method

For forecasting the number of licensed athletes in Türkiye for the forthcoming years, the curve-fitting approach was utilized on the input variables, yielding predictions for the period between 2019 and 2040. Table 2 presents the projections of the input variables through 2040.

Table 2. Forecasting of input parameters by curve fitting till 2040 (GDP: Gross Domestic Product).

Years	Population (10^6)	GDP (Dollar) (10^{10})	Elektricity Consumption (GWh) (10^3)	Number of Sports Clubs (10^3)
2019	82.9	96.6	306.9	18.6
2020	83.9	100.0	317.2	19.4
2021	84.9	104.0	327.5	20.1
2022	85.9	107.0	337.8	20.9
2023	86.9	111.0	348.1	21.7
2024	88.0	114.0	358.3	22.5
2025	89.0	118.0	368.6	23.3
2026	90.0	121.0	378.9	24.1
2027	91.0	125.0	389.2	24.9
2028	92.0	128.0	399.5	25.7
2029	93.1	132.0	409.7	26.5
2030	94.1	135.0	420.0	27.2
2031	95.1	138.0	430.3	28.0
2032	96.1	142.0	440.6	28.8
2033	97.1	146.0	450.9	29.6
2034	98.2	149.0	461.1	30.4
2035	99.2	152.0	471.4	31.2
2036	100.2	156.0	481.7	32.0
2037	101.2	160.0	492.0	32.8
2038	102.2	163.0	502.3	33.6
2039	103.3	167.0	512.5	34.4
2040	104.3	170.0	522.8	35.1

An analysis of the data in Table 2 enables the assessment of the impacts of the increases in Türkiye's population, economic growth, power consumption, and sports clubs from 2019 to 2030 on the number of athletes. The overall development and growth tendencies throughout this period may have also facilitated the rise in the number of athletes. Türkiye's population rose from 82.87 in 2019 to 104.3 in 2040. This signifies an estimated rise of 25.9%. The accessibility of sports and participation opportunities for a broader demographic strongly correlate with the impact of population expansion on the quantity of athletes. The growing population has led to a rise in sports club membership and an increase in the number of athletes. Türkiye's GDP has risen from $966 billion in 2019 to $1.70 trillion in 2040. This signifies an estimated rise of 76%. Economic growth facilitates the enhancement of sports infrastructure, the expansion of sports facilities, and an increase in the budget designated for sports activities. Increased resources enable a greater number of individuals to engage in sports and pursue athleticism. Furthermore, when economic prosperity rises, individuals may have greater time and financial resources to dedicate to sports (Gündoğdu & Devecioğlu, 2008). Electricity usage rose from 306.9 GWh in 2019 to 522.8 GWh in 2040. This signifies a 70.3% gain. The rise in power usage signifies advancements and expansion in the industrial and service sectors. The establishment and upkeep of contemporary, well-structured sporting facilities facilitate a rise in electricity usage. Enhanced facilities promote more participation in sports and elevate the athlete population (Çolak & Şenol, 2023). The quantity of sports clubs rose from 18,561 in 2019 to 35,143

in 2030. This indicates an augmentation of 89.3%. The dissolution of a sports club facilitates more participation in sports among a greater number of individuals. Each newly established sports club possesses a specific capability for athlete recruitment and provides professional training and development options for athletes. The rise in sports club membership can directly facilitate the growth of athletes (Taştan & Yiğit, 2023).

3.2. Forecasting of the number of licensed athletes with Levenberg-Marquardt algorithm

The LM technique was employed to predict the quantity of licensed athletes in Türkiye from 2019 to 2040 (MATLAB R2019a). In the ANN architecture, four independent variables and one dependent variable were selected. Trial-and-error methodologies determined the neuron counts to be 8, 10, and 12, respectively. The three models for LM were developed based on neuron counts of 8, 10, and 12. Setting the neuron count to eight (4-8-1) resulted in an overall regression performance of 0.9976 (Fig 3). The analysis of the MSE graph revealed that the minimum MSE value over the 12 iterations occurred in the 12th iteration, based on the parameters provided. In 2019, there was a 0.28% decline in the number of athletes compared to 2018 and a projected rise of about 105.9% in 2040. In the 4-10-1 model, the total regression coefficient was determined to be 0.99792. The minimum MSE value for the seventh iteration occurred in the fifth iteration. The model predicted a 7.4% decrease in the number of athletes in 2019 compared to 2018, which was followed by a roughly 5% increase in 2040. Upon selecting 12 neurons, the model's overall regression was determined to be 0.99728. The 6th iteration yielded the lowest MSE. The 4-12-1 model projected a 10.68% rise in the number of athletes in 2019 vs. 2018 and an almost 53% increase by 2040.

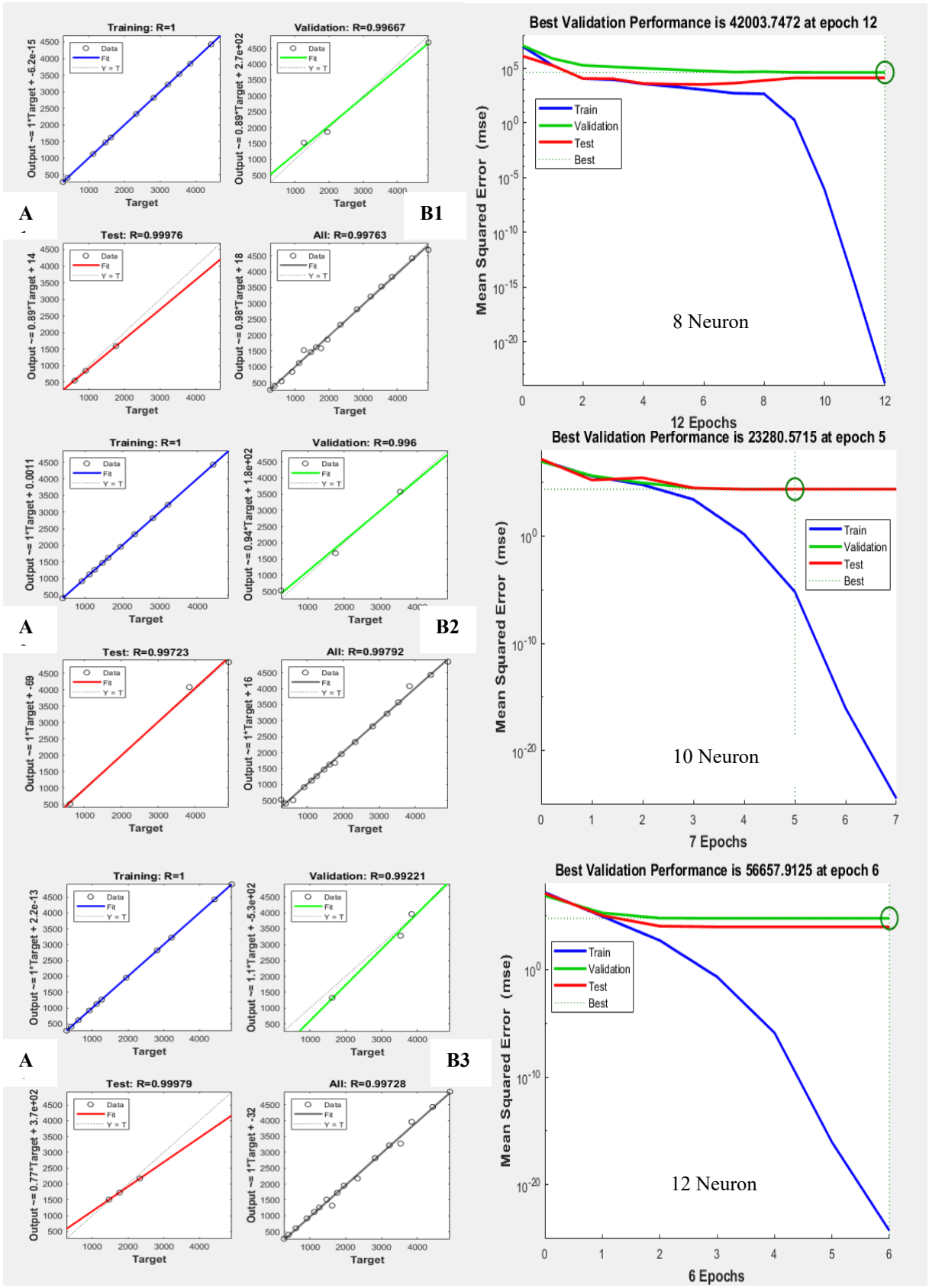


Fig. 3. General regression (A) and MSE graphs (B) of the Levenberg-Marquardt algorithm (A1, B1 for 8 neurons, A2, B2, for 10 neurons, A3, B3 for 12 neurons).

3.3. Forecasting of the number of licensed athletes with Bayesian Regularization algorithm

For forecasting the quantity of licensed athletes in Türkiye from 2019 to 2040, the BR algorithm, an ANN-based methodology, was chosen as the optimal approach. A trial-and-error methodology determined the neuron counts to be 8, 10, and 12, respectively. Three models were developed for BR utilizing the designated neuron quantities. The choice of 8 neurons yielded an overall regression performance of 0.99856. The MSE graph analysis showed that the 34th iteration achieved the minimum MSE value of 711. The values were subsequently employed to estimate the outcomes. The number of athletes rose by 5.71% in 2019 relative to 2018 and is projected to climb by 35.09% by 2040. Upon picking hidden neuron 10, the regression coefficient was estimated to be 0.99850. The 42nd iteration of the 1000 repetitions recorded the minimum MSE value (Fig 4). The model predicted a 13% increase in athletes in 2019 and a 67.82% increase by 2040 compared to 2018. With the selection of 12 neurons, the model's general regression was calculated to be 0.99854. The minimum mean square error (MSE) of the model was observed in the 431st iteration of 955 total iterations. The quantity of athletes in the 4-12-1 model rose by 5.45% in 2019 relative to 2018 and by 67% in 2040.

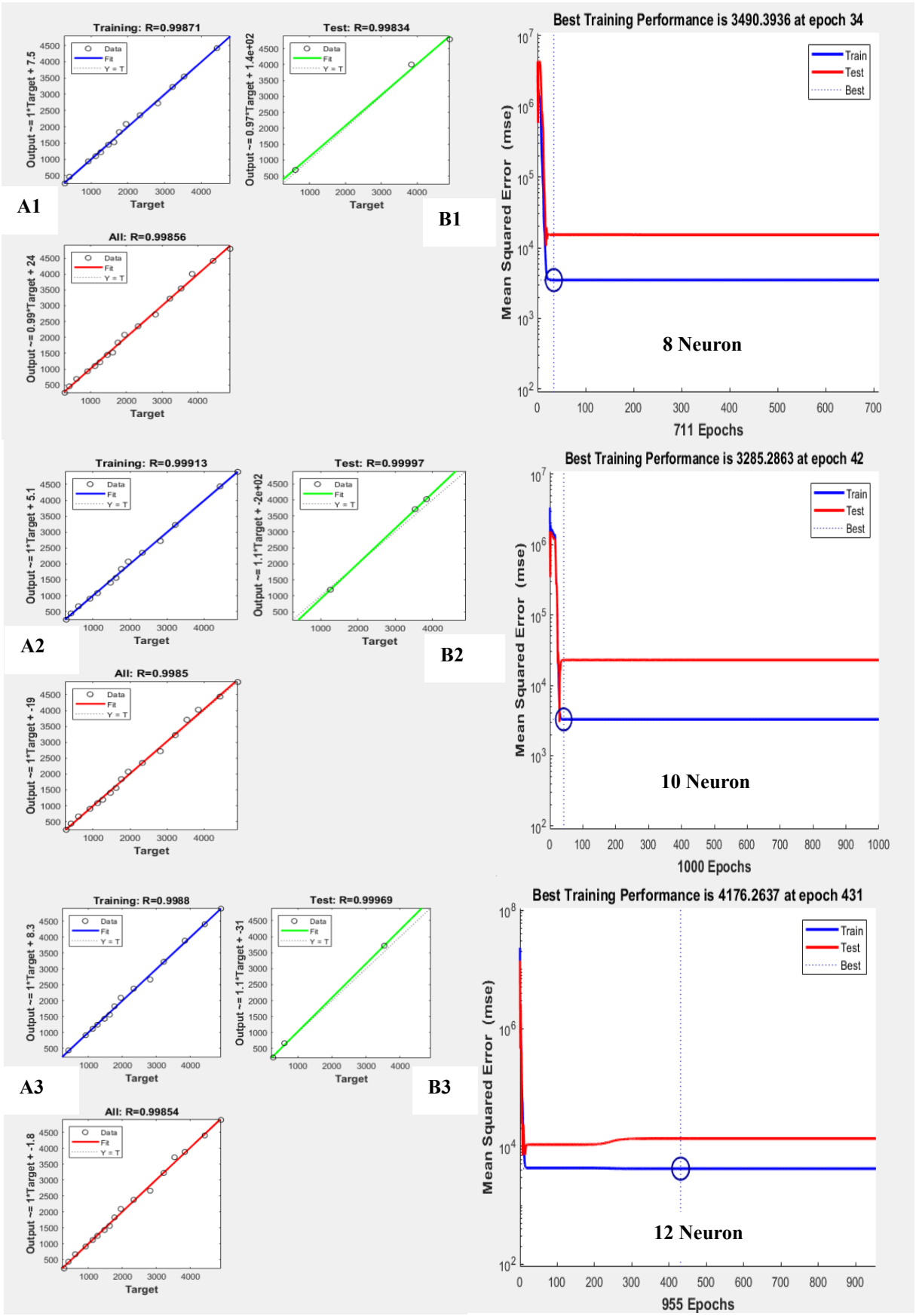


Fig 4. General regression (A) and MSE graphs (B) of the Bayesian Regularization algorithm (A1, B1 for 8 neurons, A2, B2, for 10 neurons, A3, B3 for 12 neurons).

3.4. Relative importance results

A sensitivity analysis was performed on the LM and BR models to determine the impact of input parameters on output parameters. This investigation utilized the Yoon algorithm. This investigation utilized the Yoon algorithm, an efficient technique for assessing the impact of various inputs on the output, for both the LM and BR models. Analysis of the 8-hidden-neuron variant of the LM model revealed that the input exerting the most significant influence on the output parameter was GDP. The variable with the smallest influence was the quantity of sporting clubs. The examination of the LM model with 10 hidden neurons revealed that power usage significantly influenced the output parameter, but the number of sports clubs had the least impact. Previous research revealed a divergent result in the 12-hidden-neuron variant of the LM model. The model revealed that the number of sporting clubs had the most substantial influence, while power usage had the least significant effect.

The BR model identified the population as the most influential input on the output parameter across all eight hidden neuron configurations, with the number of sports clubs exerting the least influence. The evaluations of the BR model with 10 and 12 hidden neurons yielded results comparable to those of the model with 8 hidden neurons. In all iterations, the population was recognized as the input exerting the most substantial influence, while the quantity of sports clubs was shown to have the minimal effect.

The studies illustrate the comparative influence of the many factors on the outcomes obtained across different model settings. The LM and BR models' efficiency tests give us important information for choosing the best model and optimizing the parameters. This helps us make smart decisions that will improve the model's accuracy (Table 3).

The LM series organizes its neurons in a linear configuration, each displaying a multi-layered architecture. In the BR system, the units exerting the most significant influence on neuron variables are linked (population), signifying a changeable configuration.

Table 3. Sensitivity analysis results applied to input parameters (GDP: Gross Domestic Product, LM: Levenberg-Marquardt, BR: Bayesian Regularization).

Algorithm-Parameters	Population (%)	GDP (%)	Türkiye's Electricity Consumption (%)	Number of sports clubs (%)
LM 8 neuron	21.3	32.7	25.3	20.7
LM 10 neuron	27.2	27.0	29.4	16.3
LM 12 neuron	22.2	27.9	19.3	30.5
BR 8 neuron	48.7	15.2	24.5	11.5
BR 10 neuron	53.0	22.6	18.3	6.0
BR 12 neuron	45.3	24.6	18.3	11.9

3.5. Analysis of model performance

Table 4 presents the MSE and R^2 values derived from the implementation of two different models, LM and BR, with varied neuron counts (8, 10, 12). As the number of neurons in the LM model increases, the MSE value rises while the R^2 value declines. The MSE score of the LM 12 model attained 11,607, signifying the largest error figure recorded. This signifies that the model is less proficient at predicting the data set compared to the other models. In contrast, although the augmentation of neurons in the BR model led to a decrease in MSE values, the R^2 values remained elevated. The BR-8 model achieved the minimum MSE value of 5576. This model is regarded as the most accurate estimation of the data set. Regarding the R^2 values, both models exhibit significant effectiveness in estimating the dataset.

Table 4. Table of performance criteria of Artificial Neural Network models (LM: Levenberg-Marquardt, BR: Bayesian Regularization)

Models- Criterion	MSE	R^2
LM 8 neuron	9763	0.9949
LM 10 neuron	8208	0.9956
LM 12 neuron	11,607	0.9939
BR 8 neuron	**5576**	**0.9970**
BR 10 neuron	6742	0.9964
BR 12 neuron	5824	0.9969

3.6. Comparative analysis of licensed athletes in Türkiye

The model estimations are depicted in various hues in Fig. 5. Both strategies demonstrate an increasing trajectory and produce comparable outcomes. The 8-neuron model for LM initially provides a highly accurate estimation of the actual data. Nonetheless, it forecasts a substantial rise during the years after 2030. This may indicate that the model is potentially overfitting, as the estimations significantly exceed the prevailing trend. With 10 neurons, its performance appears to align most closely with the actual data. It accurately aligns with the actual data both initially and in subsequent years. In the 12-neuron model, the estimate is marginally greater than in the 10-neuron LM model. While it may somewhat overstate the time after 2035, it remains within a plausible range overall. In BR models, the 8-neuron configuration yields lower estimates than the 8-neuron LM model. While it appears effective in aligning with real data initially, it subsequently falls short of actual data post-2030. The 10-Neuron model appears to yield the most accurate estimations relative to the actual data and demonstrates the most consistent upward trend. This model effectively encapsulated the dataset's overall outcomes and may furnish a plausible future projection. The projections of the 12-neuron model indicated more severe breakdowns compared to the other BR

models. The models that provide the most accurate estimations for actual data and most effectively represent the overall trend are the LM 10 neuron and BR 10 neuron models. The authors suggest that employing model features and training with additional data may mitigate overfitting and underfitting durations.

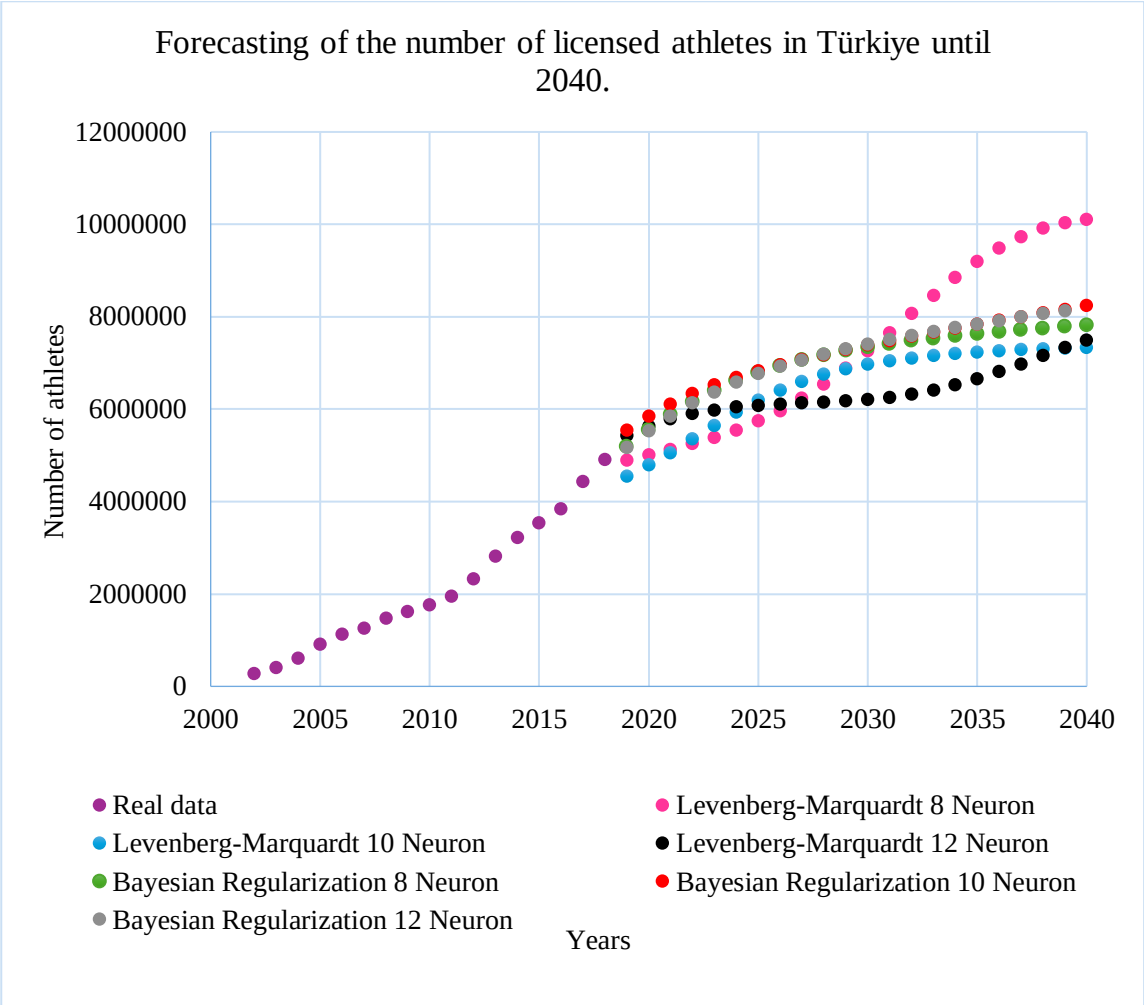


Fig. 5. Estimation of the number of licensed athletes in Türkiye until 2040 using ANN.

4. Conclusions

This study employed six ANN models with varying neuron counts to forecast the number of licensed athletes in Türkiye by 2040. The ANN models were constructed with LM and BR algorithms, with neuron architectures of 8, 10, and 12 evaluated for both techniques. The analysis reveals that the 10-neuron configuration, among the models created with the LM algorithm, produced forecasts most closely aligned with the actual data. This configuration demonstrated significant concordance with the dataset, particularly up to 2018, and displayed a consistent upward trend during this timeframe. The 12-neuron model, conversely, indicated issues

with overfitting by producing overestimations, particularly for the period following 2030. Among the models developed using the BR algorithm, the 10-neuron configuration exhibited the most favorable behaviors and realistic predictions. Upon running models with both low and high neuron counts, the 10-neuron structure demonstrated superior improvement over the others. This means that estimates will be very accurate until 2040.

The study demonstrated that ANN might serve as an effective instrument for forecasting the number of licensed athletes in Türkiye for future years. To ensure calculation precision, model selection and neuron quantity optimization are crucial. Future research should focus on enhancing model performance using diverse validation strategies and evaluating them on more extensive datasets.

Furthermore, precisely quantifying the number of licensed athletes is essential for athlete training and the formulation of sports regulations in Türkiye. These forecasts enable government and pertinent sports organizations to better efficiently allocate resources, make capital investments, and support programs for youth athletes. The rising number of athletes illustrates Türkiye's potential for competition in sports at both national and international levels. This study offers critical insights to assist policymakers in deliberately shaping future sports development initiatives. It serves as a crucial reference for identifying measures to enhance the training and development chances for athletes.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Atasoy, M., Dalkılıç, M., & Uğraş, S. (2017). Estımatıon of Lıcensed Sportsman-Woman in Area of Martıal Sports by Artıfıcıal Neural Networks. *Kilis 7 December University Journal of Physical Education and Sports Sciences, 1*(1), 33-37.

Bas, E., Egrioglu, E., & Cansu, T. (2024). Robust training of median dendritic artificial neural networks for time series forecasting. *Expert Systems with Applications, 238*, 122080.

Başkan, A. H., Özgül, F., Kolukısa, Ş., Çolak, H., & Başkan, A. H. (2020). Giresun University Faculty of Sport Sciences Students Usefulperceptions of theconcept of "Sports Management". *Eurasian Journal of Researches in Social and Economics, 7*(10), 58-67.

Bunker, R. P., & Thabtah, F. (2019). A machine learning framework for sport result prediction. *Applied computing and informatics, 15*(1), 27-33.

Burden, F., & Winkler, D. (2009). Bayesian regularization of neural networks. *Artificial neural networks: methods and applications*, 23-42.

Çolak, H., & Çolak, E. (2024). Estimation of Prevalence Distribution of Pre-obesity by Gender in Türkiye Using Artificial Neural Networks and Time Series Analysis. *The Black Sea Journal of Sciences 14*(3), 1340-1359.

Çolak, H., & Şenol, H. (2023). *Estimating the Number of Licensed Athletes in Turkey with Artificial Neural Networks until 2030*: Academic Evaluations in the Field of Sports Sciences - 7, Duvar Publications.

da Costa, N. L., de Lima, M. D., & Barbosa, R. (2021). Evaluation of feature selection methods based on artificial neural network weights. *Expert Systems with Applications, 168*, 114312.

Dalkılıç, M., Atasoy, M., Yİğİt, Ş., & Mamak, H. (2017). Estimation of Number of Disabled Licensed Sports by Artificial Neural Networks. *The Journal of Academic Social Science*.

Dalkılıç, M., Kargün, M., Kızar, O., & Genç, H. (2017). Estimation of Licensed Number of Number of Competitors in the Wrestling of Artificial Neural Networks. *Kilis 7 December University Journal of Physical Education and Sports Sciences, 1*(1), 15-19.

Dalkılıç, M., Mamak, H., Atasoy, M., & Mihriay, M. (2017). Forecast of Licensed Number of Living Sports in Water Trophies, Water Ball and Swimming Areas by Artificial Neural Networks.

DrDataStats. (2024). www.drdatastats.com.

Exel, J., & Dabnichki, P. (2024). Precision Sports Science: What Is Next for Data Analytics for Athlete Performance and Well-Being Optimization? *Applied Sciences, 14*(8), 3361.

Gomis-Gomis, M. J., Pena-Pérez, X., & Pérez-Turpin, J. A. (2023). Sustainability and sports science: A new way for a better future. *Sustainability and Sports Science Journal, 1*(1), 1-2.

Hulteen, R. M., Smith, J. J., Morgan, P. J., Barnett, L. M., Hallal, P. C., Colyvas, K., & Lubans, D. R. (2017). Global participation in sport and leisure-time physical activities: A systematic review and meta-analysis. *Preventive medicine, 95*, 14-25.

Ishwarya, K., & Nithya, A. A. (2021). *Relative analysis and performance of machine learning approaches in sports.* Paper presented at the 2021 5th International Conference on Electronics, Communication and Aerospace Technology (ICECA).

Jauhiainen, S., Kauppi, J.-P., Leppänen, M., Pasanen, K., Parkkari, J., Vasankari, T., . . . Äyrämö, S. (2021). New machine learning approach for detection of injury risk factors in young team sport athletes. *International journal of sports medicine, 42*(02), 175-182.

Kasera, M., & Johari, R. (2021). *Prediction using machine learning in sports: a case study.* Paper presented at the Data Analytics and Management: Proceedings of ICDAM.

Kelly, S. J., Derrington, S., & Star, S. (2022). Governance challenges in esports: a best practice framework for addressing integrity and wellbeing issues. *International Journal of Sport Policy and Politics, 14*(1), 151-168.

Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of applied mathematics, 2*(2), 164-168.

Me, E., & Unold, O. (2011). Machine learning approach to model sport training. *Computers in human behavior, 27*(5), 1499-1506.

Mertala, P., & Palsa, L. (2024). Running free: recreational runners' reasons for non-use of digital sports technology. *Sport in Society, 27*(3), 329-345.

Nguyen, N. H., Nguyen, D. T. A., Ma, B., & Hu, J. (2022). The application of machine learning and deep learning in sport: predicting NBA players' performance and popularity. *Journal of Information and Telecommunication, 6*(2), 217-235.

Qi, Y., Sajadi, S. M., Baghaei, S., Rezaei, R., & Li, W. (2024). Digital technologies in sports: Opportunities, challenges, and strategies for safeguarding athlete wellbeing and competitive integrity in the digital era. *Technology in Society*, 102496.

Ryan, L., & Doody, O. (2024). The treatment, outcomes and management of hand, wrist, finger, and thumb injuries in the professional/amateur contact sport athletes: A scoping review. *International Journal of Orthopaedic and Trauma Nursing*, 101108.

Seefeldt, V. D., & Ewing, M. E. (1997). Youth Sports in America: An Overview. *President's council on physical fitness and sports research digest*.

Suman, S., Singh, S., Mitra, S., & Kumar, M. (2024). Deep neural network model for predicting thermal-hydraulic performance of a solar air heater with artificial roughness: Sensitivity, generalization capacity, and computational efficiency. *Process Safety and Environmental Protection*.

Şenol, H. (2021). Methane yield prediction of ultrasonic pretreated sewage sludge by means of an artificial neural network. *Energy, 215*, 119173.

Şenol, H., Çolak, E., Elibol, E. A., Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2024). Optimisation of biochar dose in anaerobic co-digestion of green algae and cattle manure using artificial neural networks and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 152750.

Şenol, H., Çolak, E., & Oda, V. (2024). Forecasting of biogas potential using artificial neural networks and time series models for Türkiye to 2035. *Energy*, 131949.

Şenol, H., Dereli, M. A., & Özbilgin, F. (2021). Investigation of the distribution of bovine manure-based biomethane potential using an artificial neural network in Turkey to 2030. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 149*, 111338.

TETI. (2024). Türkiye Electricity Transmission Inc. https://www.teias.gov.tr/.

Tufaner, F., & Avşar, Y. (2016). Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: a review. *International journal of environmental science and technology, 13*, 2303-2312.

TurkStats. (2024). www.tuik.gov.tr.

Wilkens, S. (2021). Sports prediction and betting models in the machine learning age: The case of tennis. *Journal of Sports Analytics, 7*(2), 99-117.

Wu, J.-M. (2008). Multilayer potts perceptrons with Levenberg–Marquardt learning. *IEEE transactions on neural networks, 19*(12), 2032-2043.

Zhang, G., Patuwo, B. E., & Hu, M. Y. (1998). Forecasting with artificial neural networks:: The state of the art. *International journal of forecasting, 14*(1), 35-62.

Zhang, L., & Li, N. (2022). Material analysis and big data monitoring of sports training equipment based on machine learning algorithm. *Neural Computing and Applications, 34*(4), 2749-2763.

Zhou, L., Pan, S., Wang, J., & Vasilakos, A. V. (2017). Machine learning on big data: Opportunities and challenges. *Neurocomputing, 237*, 350-361.

Zhu, J., Hu, C., Khezri, E., & Ghazali, M. M. M. (2024). Edge intelligence-assisted animation design with large models: a survey. *Journal of Cloud Computing, 13*(1), 48.

Zhu, P., & Sun, F. (2020). *Sports athletes' performance prediction model based on machine learning algorithm.* Paper presented at the International Conference on Applications and Techniques in Cyber Intelligence ATCI 2019: Applications and Techniques in Cyber Intelligence 7.

Kaynak, B., Aydoğdu, G., Kolören, Z. (2024). Investigation of *Sambucus ebulus* Plant Extract with Regard to its In-vitro DNA Protective Action, Cytotoxic Effect and Amoebicidal Amoebicidal on *Acanthamoeba castellanii* Trophozoites. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2172-2189.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2172-2189, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1537169

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of *Sambucus ebulus* Plant Extract with Regard to its In-vitro DNA Protective Action, Cytotoxic Effect and Amoebicidal on *Acanthamoeba castellanii* Trophozoites

Bülent KAYNAK[1*], Gülizar AYDOĞDU[2], Zeynep KOLÖREN[3]

Abstract

The amoebicidal, DNA protective and cytotoxic activities of the ethanolic leaf extract of *Sambucus ebulus* against *Acanthamoeba castellanii* trophozoites were investigated. The extract at different concentrations (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.8, 1.4, 0.7 mg/mL) was found to amoebicidal effect on trophozoites. At a concentration of 45 mg/mL, the extract completely eliminated trophozoites by the 72nd hour. IC_{50} values were 1.9, 3.3, 4.8 mg/mL at 72, 48, 24 hours, respectively. Cytotoxicity in HeLa cells was assessed via 3-(4.5-dimethylthiazol-2 yl)-2.5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) assay, revealing dose-dependent viability reduction with an IC_{50} of 1 mg/mL at 72 hours DNA-protective effects were observed against hydroxyl radical-induced damage in pBR322 plasmid DNA. Lower extract concentrations (5.62, 2.8, 1.4 mg/ml) effectively inhibited DNA damage, while higher concentrations (45, 22.5, 11.25 mg/ml) showed weaker effects. Phytochemical analysis using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) identified the bioactive compounds responsible for these effects. In conclusion, the potent amoebicidal activity, DNA protective properties, and controlled cytotoxicity of *Sambucus ebulus* extract suggest its potential as a therapeutic agent not only for antiparasitic treatments but also for the prevention of DNA damage-related diseases. The findings indicate that the extract could be considered as an alternative or complementary approach for preserving genomic integrity and for clinical applications.

Keywords: *Acanthamoeba castellanii*, GC-MS, MTT, pBR322 plasmid DNA, *Sambucus ebulus*.

Sambucus ebulus Bitki Özütünün İn-vitro DNA Koruyucu Etkisinin, Sitotoksik Etkisinin ve *Acanthamoeba castellanii* Trofozoitleri Üzerinde Amoebisidal Etkisinin Araştırılması

Öz

Sambucus ebulus bitkisinin etanollü yaprak özütünün *Acanthamoeba castellanii* trofozoitlerine karşı amoebisidal, DNA koruyucu ve sitotoksik etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.8, 1.4, 0.7 mg/mL) uygulanan özütün trofozoitler üzerinde belirgin amoebisidal etki gösterdiği saptanmıştır. Özellikle 45 mg/mL konsantrasyonda, özüt 72. saatte trofozoitlerin tamamen elimine edilmesini sağlamıştır. IC_{50} değerleri 72, 48, 24. saatlerde sırasıyla 1.9, 3.3, 4.8 mg/mL olarak hesaplanmıştır. Özütün HeLa hücrelerindeki sitotoksik etkisi, 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) testi ile değerlendirilmiş ve doza bağlı bir canlılık azalması gözlemlenmiştir. Bu analiz sonucunda, 72. saatte IC_{50} değeri 1 mg/mL olarak belirlenmiştir. Ayrıca, özütün pBR322 plazmid DNA üzerinde hidroksil radikalinin neden olduğu DNA hasarını önleme kapasitesi incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlardaki (5.62, 2.8, 1.4 mg/mL) özütün DNA hasarını etkili bir şekilde inhibe ettiği, yüksek konsantrasyonlardaki (45, 22.5, 11.25 mg/mL) etkilerin ise daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Fitokimyasal analiz, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) yöntemiyle yapılmış ve etkilerden sorumlu biyoaktif bileşikler tanımlanmıştır. Sonuç olarak, *S. ebulus* özütünün güçlü amoebisidal etkisi, DNA koruyucu özellikleri ve kontrollü sitotoksisitesi, bu özütün sadece antiparaziter tedavilerde değil, aynı zamanda DNA hasarına bağlı hastalıkların önlenmesinde de potansiyel bir tedavi seçeneği olabileceğini göstermektedir. Elde edilen bulgular, özütün hem genomik bütünlüğün korunmasında hem de klinik uygulamalarda alternatif veya tamamlayıcı bir yaklaşım olarak değerlendirilebileceğini işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Acanthamoeba castellanii*, GC-MS, MTT, pBR322 plazmid DNA, *Sambucus ebulus*.

[1,2,3]Ordu University, Molecular Biology and Genetics Department, Ordu, Türkiye, bulentkaynak2004@gmail.com gulizaraydogdu@yahoo.com zeynep.koloren@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 22.08.2024 **Kabul/Accepted:** 10.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Although parasitic diseases are a widespread health issue, they have often been neglected, leading to significant economic damage, especially in endemic regions (Leder and Weller, 2003; Kaynak et al., 2019). *Acanthamoeba* spp., one of the free-living amoebae, is a heterotrophic and eukaryotic protozoan that lives freely in soil and water (Aykur and Dagci, 2022). *Acanthamoeba* spp. are in different environments. *Acanthamoeba* species can be found in swimming pools, packaged and distilled water, seawater, stagnant water, lakes, river water, ventilation ducts, sewage, ocean sediment, beaches, surgical instruments, contact lenses, hospitals, dialysis units, and various human tissues (Khan, 2006; Ceniklioglu and Duzlu, 2022). *Acanthamoeba* has two life forms: trophozoite, which is active, and cyst, which is resistant to harsh conditions (Saygi and Polat, 2003; Kaynak et al., 2019; De Lacerda and Lira, 2021).

Acanthamoeba species are transmitted to humans through breathing, eyes, and skin. *Acanthamoeba* keratitis (AK), which is caused by *Acanthamoeba* species; is a painful corneal disease, worsens and threatens visual function, and even causes corneal ulceration and blindness if left untreated. Granulomatous amoebic encephalitis (GAE) is a rare and often fatal disease, caused by some *Acanthamoeba* species, chronic and with a poor prognosis, characterized by a Central Nervous System (CNS) infection that also affects the lungs in children and adults with strong or weak immune systems. It is an infectious disease that can also be seen in adults. Cutaneous acanthamoebiasis is a disease characterized by hard erythematous nodules and skin ulcers, which is mostly seen with CNS involvement in AIDS patients (Marciano-Cabral and Cabral, 2003; Kaynak et al., 2019). The most effective way to combat these diseases is effective and successful treatment. However, the lack of development of antiparasitic vaccines, the limited availability of existing antiparasitic drugs, and the development of resistance by microorganisms against these drugs make the effective fight against parasitic diseases even more difficult. On the other hand, effective drug development efforts remain inadequate, especially in developing countries. However, the eukaryotic structure of parasites hurts the activity and selectivity of the developed drugs, reducing their effectiveness (Leder and Weller, 2003; Kaynak et al., 2019).

Sambucus ebulus is a rhizomatous herbaceous perennial plant belonging to the Caprifoliaceae family, growing in groups, erect, usually unbranched stems up to 1-2 m in height. *S. ebulus* is distributed in Southern and Central Europe, Northwest Africa and Southwest Asia (particularly Northern Iran) (Jabbari et al., 2017). In Turkey, it is distributed in the Mediterranean, Marmara, Black Sea, Central and Eastern Anatolia regions (Anonymous, 2024). *S. ebulus* has been found to have important nutritional value as it contains sugar, fiber, vitamins and minerals (Vlachojannis et al., 2010; Jabbari et al., 2017). The phytochemical composition of the plant has been reported as

flavanoids, anthocyanins, steroids, tannins, glycosides, cardiac glycosides, caffeic acid derivatives, vitamin C, chlorogenic acid, volatiles, ursolic acid, and phenols (Ebrahimzadeh et al., 2008; Schwaiger et al., 2011; Tasinov et al., 2013). In addition, the plant showed to store other chemical compounds such as phytosterols, triterpenes, iridoid glycosides and lectins (Schwaiger et al., 2011; Yesilada et al., 2014; Jabbari et al., 2017). Essential polyunsaturated fatty acids (a-linolenic, linoleic acid, oleic acid and palmitic acid) are other components of *S. ebulus* seeds (Jabbari et al., 2017

S. ebulus fruits have been used as food and medicine in Europe for thousands of years. In traditional medicine, different parts of the plant used for treating variying ailments such as rheumatoid arthritis, fever, certain infections, bites and sore throat. In traditional Persian medicine, it is used as a painkiller in painful conditions such as joint pain, fractures and dislocations, and various bone and joint disorders. The plant is also used in the treatment of uterine diseases, burns, gout, dental disorders, dehydration, fistula, and as a diuretic (Jabbari et al., 2017). The plant is also used to treat arthritis, sore throat, and bee stings. In Anatolia, the leaves of the plant have been used externally for abscesses, wounds, sunstroke, snake bites, edema, colds, eczema, rheumatic pain, and high fever. In addition, the leaves are laxative, diuretic, and diaphoretic and have been used against hemorrhoids and stomach pains (Yesilada et al., 2014; Jabbari et al., 2017).

In a previous study, the antiviral properties of *Sambucus nigra* (SN) and *Sambucus ebulus* (SE) extracts were evaluated against herpes simplex virus type-2 (HSV-2). The analysis revealed that these extracts contain phenolic acids, flavonoids, and anthocyanins, with rutin and chlorogenic acid being predominant in the flower and leaf extracts, while anthocyanins were more abundant in the fruit extracts. The highest antioxidant activity was observed in SN fruit extract (Seymenska et al., 2023). Recent studies have demonstrated the significant immunomodulatory and anti-inflammatory potential of *Sambucus ebulus* L. (SE) fruits, primarily due to their rich phytochemical composition. The aqueous extract of SE fruits (FAE) was found to contain a range of bioactive compounds, including hydroxycinnamic acids, proanthocyanidins, and anthocyanins, alongside newly reported amino acids, organic acids, alcohols, fatty acids, and esters. These compounds contribute to the extract's ability to modulate immune responses and inflammation (Tasinov et al., 2021). A Previous research has demonstrated the potent antiparasitic activity of silver nanoparticles derived from *Sambucus ebulus* (*Ag-NPs-S. ebulus*). This study highlighted the significant effectiveness of these nanoparticles in inhibiting the proliferation of *Toxoplasma gondii* both in vitro and in vivo, with a stronger parasiticidal effect compared to traditional treatments. This supports the potential of *S. ebulus* nanoparticles as a promising antiparasitic treatment option (Hematizadeh et al., 2023).

The aim of the presented study was to investigate the DNA protective effect, cytotoxic effect and amoebicidal effect of ethanolic extract obtained from *S. ebulus* (black elderberry) leaves against *A. castellanii* trophozoites.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Plant Leaf Extract

The plant was collected from hazelnut gardens close to Ordu University Cumhuriyet Campus. The leaves of the plant were washed with water and dried with blotting papers. Weighed 100 g on a precision balance and combined with 300 mL ethanol in a grinder. The mixture was then put in a sterile payrex bottle and kept in a shaker at 150 rpm, 40 % humidity, 20 °C for 72 hours. After 72 hours, filter paper was used for filtration and then ethanol was removed in an evaporator at 40 °C. Bacteria were isolated by passing through a vacuum filter with bacterial filter (pore diameter: 0.22 µm). The final concentration of the extract was adjusted as 45 mg/mL (Kaynak et al., 2019).

2.2. *Escherichia coli* Culture

E. coli (ATCC 25922) was inoculated into EMB (Eosin Methylene Blue) medium by sterile inoculum and incubated in an oven at 36 °C for 1 day, after which the colonies giving yellow-green metallic reflex were washed with Ringer broth and collected into sterile ependorf tubes.

2.3. *A. castellanii* Trophozoite Culture

Pre-prepared 1 mL of *E. coli* (ATCC 25922) suspension was added to the Ringer agar medium and then 300 µL of *A. castellanii* (ATCC 30010) strain was added to the same medium and inoculated with a sterile core. After incubation in an oven at 26 °C for 96 hours, trophozoites were washed with Ringer Broth medium, collected and tested for the number of trophozoites per mL and viability with 0.4 % trypan blue stain on a thoma slide. The experiment started with $2x10^6$/mL trophozoite count and 100 % viability (Kaynak et al., 2019).

2.4. Testing the Amoebicidal Activity of a Plant Extract

Plant extracts prepared at different concentrations (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.8, 1.4 mg/mL) were placed in ependorf tubes as 200 µL and 200 µL of *A. castellanii* trophozoite was put to each ependorf tube. Negative control tube (trophozoite + sterile distilled water) and positive control tube (trophozoite + 0.05 % Chlorhexidine gluconate) were also prepared and kept in the oven at 26 °C for 24, 48, 72 hours and at the end of each period, 25 µL of 0.4 % trypan blue was added to 25 µL of parasite + plant extract mixture, and incubate at room temperature for 5 minutes and dead and live

trophozoites were counted separately on thoma slides. Each count was repeated three times (Malatyali et al., 2011; Kaynak et al., 2019).

2.5. MTT Cytotoxicity Assay

The cytotoxic effect of different concentrations (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.81, 1.40, 0.70 mg/mL) of leaf extract of *S. ebulus* on mammalian cells was tested using HeLa (Human cervix adenocarcinoma cell-ATCC) cell line. HeLa cells were replicated in high glucose DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) medium including 10 % FBS (Fetal Bovine Serum) and 2 mM L-glutamine in T75 cell dishes in an incubator containing 5 % CO_2 at 37 °C. The proliferating cells were passaged by trypsin. The HeLa cells removed by trypsin and counted on a thoma slide were seeded in DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) medium containing 10 % FBS (Fetal Bovine Serum) in transparent flat bottomed 96 well cell culture dishes with 10^4 cells per well. The next day, the cells were subjected to varying concentrations of leaf extract (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.81, 1.40, 0.70 mg/mL). Cells were subjected to plant leaf extract for 72 hours. Elabscience MTT Cell Proliferation and Cytotoxicity Kit was performed to test cytotoxicity at the end of the treatment. Medium was removed from the wells according to the kit protocol and 50 µL of serum-free DMEM and 50 µL of MTT reagent was put into per well. For background control, 50 µL of MTT standard was put to a well containing media only (no cells). The 96-well cell dish was incubated at 5 % CO_2, 37 °C for 3 hours. Then 150 µL of MTT standard was put into the wells. The 96 well cell culture dish was wrapped with a foil and shaken on an orbital shaker for 15 minutes. After 15 minutes, the absorbance was read at 570nm on a Tecan i-control™ Microplate Reader.

2.6. DNA Protective Activity of *S. ebulus* Extract on Hydroxyl Radical Induced DNA Damage

To investigate the effect of ethanol leaf extract of *S. ebulus* against hydroxyl radical (-OH) induced DNA damage, the protocol of Col Ayvaz et al., (2018) was modified and used. To demonstrate the protective efficacy of the ethanol extract from the plant sample against hydroxyl radical-mediated DNA damage, a reaction mixture was carefully prepared. This mixture, with a final volume of 15 µL, included 0.25 µg/µl pBR322 plasmid DNA, 2.5 mM Na2-EDTA, 2.5 mM Fe2SO4, 2% H2O2, and varying quantities of S. ebulus extract (ranging from 45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.8, and 1.4 mg/mL) in 50 mM phosphate buffer (pH 7.0). The reaction mixture, containing different amounts of plant samples, was then incubated at 37 °C for 30 minutes. Following this, the samples were subjected to electrophoresis on 1% agarose (containing 0.5 µg/mL of ethidium bromide), and a

photograph was captured under UV light at the conclusion of the electrophoresis process in a running buffer (1x TAE).

2.7. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) Analysis of *S. ebulus* Extract

S. ebulus leaf extract was prepared at a concentration of 2000 ppm using DMSO (Dimethyl sulfoxide) solvent after the ethanol and water in the *S. ebulus* leaf extract were completely evaporated in the evaporator and GC-MS analysis was done on a Restek-Rtx-5 capillary column (30.0 m x 0.25 mm x 0.25 μm) using electron pulse mode at 70 ev; helium (99 %). A carrier gas at a constant flow rate of 1 mL/min and injection volume of 1 μL was used (split ratio 1/10) injector temperature 240 ºC, ion source temperature 200 ºC. The oven temperature started at 40 ºC for 2 min with a 4 ºC/min increase to 240 ºC (10 min) for a total run time of 55 min. El-Beltagi et al., (2019) was used with modification. The evaluation of the results made use of the Library of Natural and Synthetic Compounds of Flavors and Fragrances (FFNSC3), the National Institute of Standards and Technology (NIST) and a specialized mass spectral database (WILEY).

2.8. Statistical Analysis

The cellular changes in the control group (CG) to which *S. ebulus* extracts were not added and the test groups to which 6 different concentrations of *S. ebulus* extracts were added were analyzed comparatively. Data entry for the changes at 24, 48 and 72 hours of the test groups containing *S. ebulus* extracts and the cytotoxicity test of different concentrations of *S. ebulus* extracts on mammalian cells (HeLa) were made with Microsoft Excel and IBM SPSS Statistics 27.0.1 programs and descriptive data analysis and graphics were performed with IBM SPSS Statistics 27.0.1 package program. Data are expressed as mean (Mean) ± standard error (SD). In IBM SPSS Statistics 27.0.1 program, the "p" value (probability) was compared by accepting 1 % error. Confidence intervals were determined with 99 % probability. The results of % viability counts showing the amoebicidal activity of the extracts were evaluated by Post-Hock multiple comparison analysis and Tukey pairwise group comparison with IBM SPSS Statistics 27.0.1. Logarithmic regression analysis was used to calculate the 50 % inhibitory (IC_{50}) values of different concentrations of plant extracts with lethal effect on trophozoites and HeLa cells. The values of different concentrations of extracts providing 50 % cell death were calculated by logarithmic regression graph. The % cell death values of the amoebicidal effect of *S. ebulus* extract concentrations at different times in the experiments compared to control cells were calculated. Inhibitor concentrations (50 %) were made in three replicate experiments. In

addition, explanatory variables were visualized using Principal Component Analysis (PCA) Jamovi 2.4.11 to summarize the results of all concentrations.

3. Findings and Discussion

3.1. Amoebicidal Activity of *S. ebulus* Extract on *A. castellanii* Trophozoites

The extract of *S. ebulus* had a lethal effect on most of the trophozoites at the end of the 24th and 48th hours at a concentration of 45 mg/mL. At the same concentration, no viable trophozoites were found at the 72nd hour. It was determined that the concentration of 22.5 mg/mL had a significant lethal effect at the 72nd hour (Figure 1).

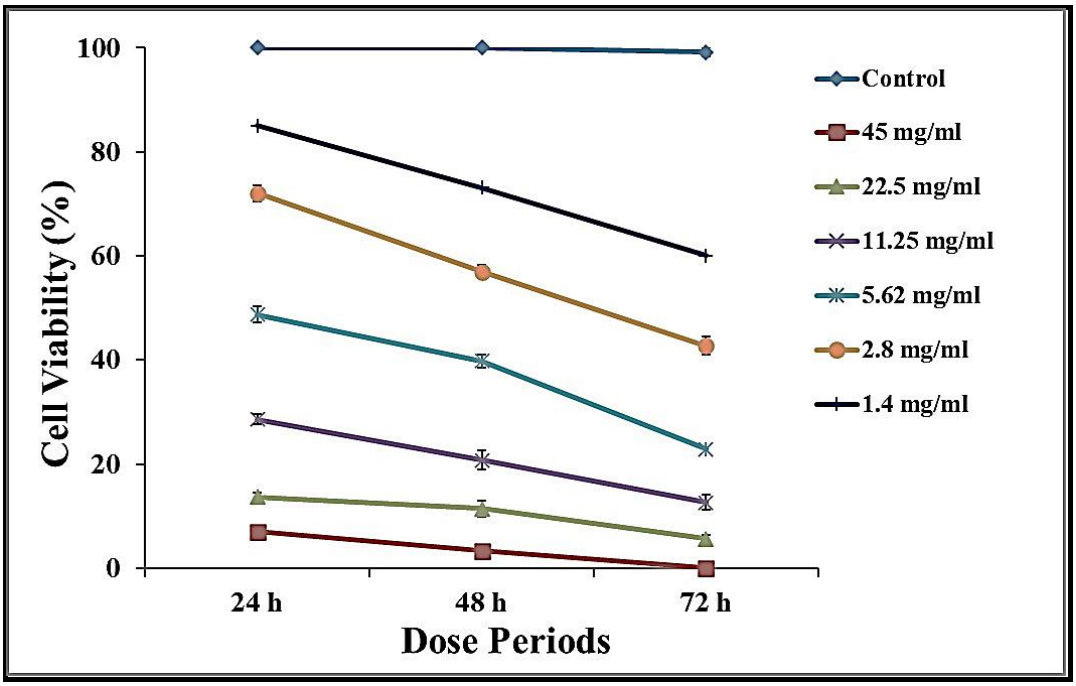


Figure 1. The effect of different concentrations of *S. ebulus* extract on the cell viability of *A. castellanii* trophozoites at varying times (hours)

The IC_{50} values of the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* on *A. castellanii* trophozoites were determined as 1.9, 3.3 and 4.8 mg/mL at the 72nd, 48th and 24th hours, respectively (Table 1).

Table 1. IC_{50} value of *S.ebulus* ethanolic extract on *A. castellanii* trophozoites at different concentrations

The stage of *A. castellanii*	Experimental period	50%inhibitor concentration (IC_{50})
Trophozoites	72nd h	1.9 mg/mL
	48th h	3.3 mg/mL
	24th h	4.8 mg/mL

When the effects of the extract of *S. ebulus* on the viability of *A. castellanii* trophozoites were investigated, it was shown that the viability rates decreased as the extract dose increased. The highest viability was measured at the lowest dose of 1.4 mg/mL and the lowest viability was measured at the highest dose of 45 mg/mL. When the effects of application times on viability were examined, it was determined that the viability rates decreased as the waiting time increased. The highest viability was measured at the end of 24th hour, while the lowest viability was measured at the end of 72nd hour.

In addition, when the extract at 45 mg/mL concentration was compared among itself at three hours, The cell viability at 48 hours was not significantly different from that at 72 hours while a statistical difference was found between both hours and 24 hours. When the extract at 22.5 mg/mL concentration was compared among itself in each three hours, significant statistical differences were found between % cell viability at 24, 48, 72 hours. When the extract at 11.25 mg/mL concentration was compared among itself in each of the three hours, there was no significant statistical difference between the % cell viability at 24 and 48 hours, while a statistical difference was found in both hours compared to 72 hours. When the extracts at concentrations of 5.62, 2.8, 1.4 mg/mL were compared among themselves in each of the three hours, the % cell viability data at 24, 48 and 72 hours showed statistically significant variations at all concentrations (Table 2).

Table 2. Effect of *S. ebulus* ethanolic leaf extract on cell viability on *A. castellanii* trophozoites at various doses and times

Concentration/Hour	24th h	48th h	72nd h	Σ
Control	100 ± 0.00^{a}	100 ± 0.00^{a}	99.16 ± 1.44^{a}	99.22 ± 0.83^{a}
1.4 mg/mL	85.01 ± 2.31^{b}	73.17 ± 2.16^{c}	60.02 ± 2.16^{d}	72.73 ± 11.05^{b}
2.8 mg/mL	72.06 ± 2.67^{c}	56.99 ± 2.16^{d}	42.72 ± 2.98^{ef}	57.25 ± 12.90^{c}
5.62 mg/mL	48.76 ± 2.38^{e}	39.79 ± 2.75^{f}	22.89 ± 2.14^{gh}	37.14 ± 11.56^{d}
11.25 mg/mL	28.62 ± 1.78^{g}	20.77 ± 3.17^{gh}	12.65 ± 2.59^{ij}	20.68 ± 7.26^{e}
22.5 mg/mL	15.07 ± 2.50^{hi}	11.46 ± 2.74^{ij}	5.65 ± 1.14^{jk}	10.72 ± 4.55^{f}
45 mg/mL	7.04 ± 1.88^{jk}	3.37 ± 1.41^{k}	0.00 ± 0.00^{k}	3.47 ± 3.27^{g}
Σ	50.93 ± 34.09^{a}	43.65 ± 33.41^{b}	34.73 ± 33.66^{c}	

There is a statistical difference between the values indicated with different letters such as a,b,.., k.

To summarize the % viability results of all extract concentrations on *A. castellanii* trophozoites, the explanatory variables were visualized by PCA. Separating the right and left side of the axis with an explanation rate (99.93 %), the doses at 45, 22.5, 11.25 and 5.62 mg/mL are negatively correlated with all other doses (2.8 and 1.4 mg/mL), including the control (Figure 2).

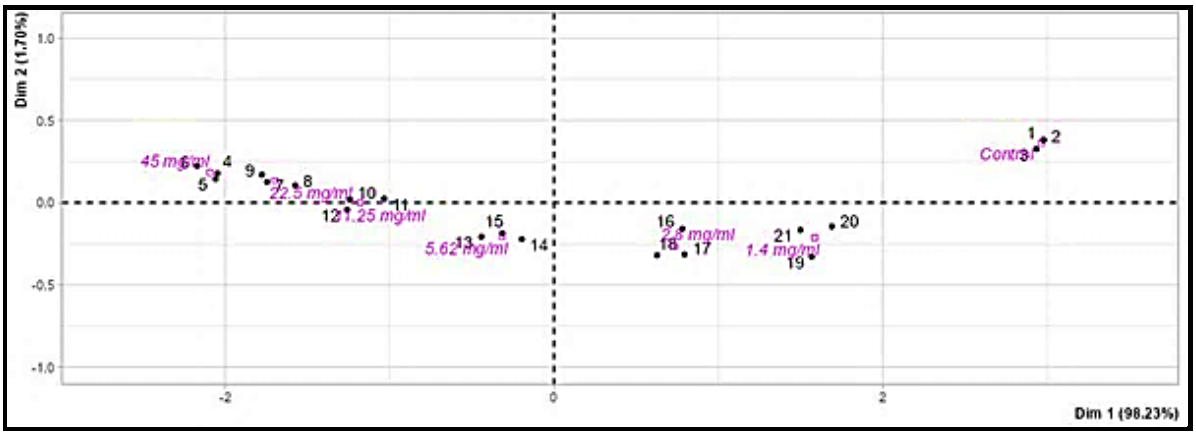


Figure 2. PCA representation of *S. ebulus* extract at different concentrations

The effect of different concentrations of *S. ebulus* ethanolic extract on % viability of active components at different times is presented (Figure 3). The % cell viability values of *S. ebulus* at 24 hours for all applied doses show a significant negative correlation with the values at 72 hours. The 48th hour cell viability data is located in the middle of the axis and it was observed that cell viability decreased in the time period after this time. In this context, 48th hour can be considered as the threshold value for all doses. When the eigenvalue and cumulative variance percentage of *S. ebulus* extract were analyzed, all axes explained 99.9 % of the variances (Table 3).

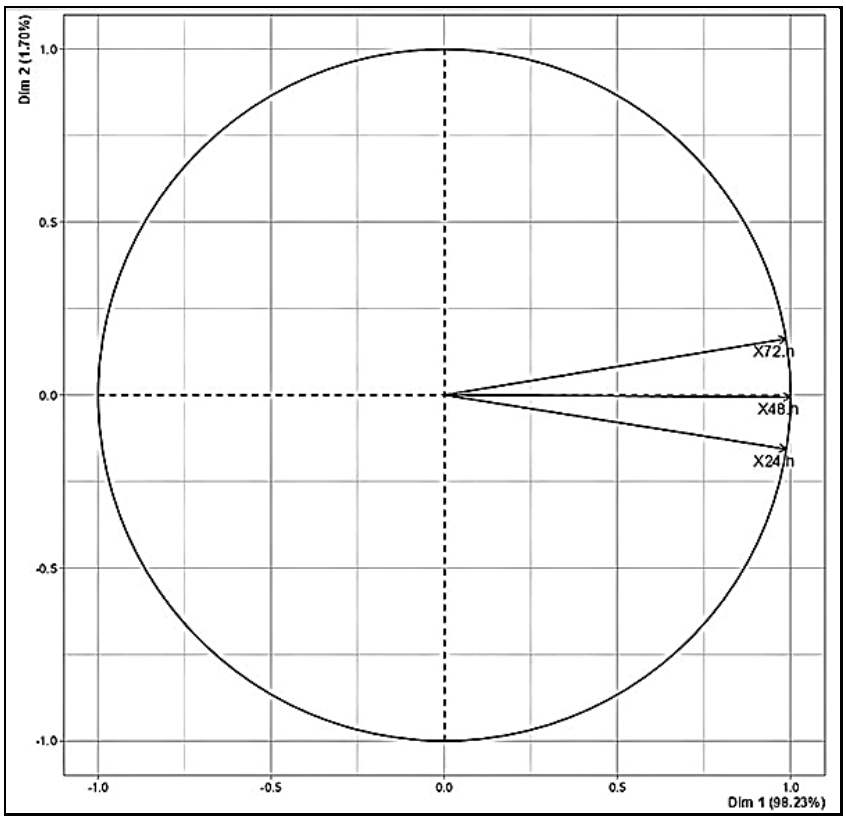


Figure 3. Illustration of the active components of the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* at various doses and times

Table 3. Eigenvalue and Cumulative Variance Percentage of *S. ebulus* extract

	Eigenvalue	% of the variance	Cumulative %
Dim. 1	2.94697	98.2324	98.2
Dim. 2	0.05089	1.6965	99.9

3.2. Dose-dependent Cytotoxic Effect of *S. ebulus* Extract in HeLa Cells

Ethanolic leaf extract of *S. ebulus* at different concentrations (45, 22.5, 11.25, 5.62, 2.8, 1.4, 0.7 mg/mL) was incubated in HeLa cell line for 72 hours. At 72 hours, the IC_{50} value was 1 mg/mL. It is observed that the extract decreased cell viability depending on the dose. However, at the end of 72 hours, it was found that doses below 1 mg/mL did not show cytotoxic effect for half of the cells (Figure 4).

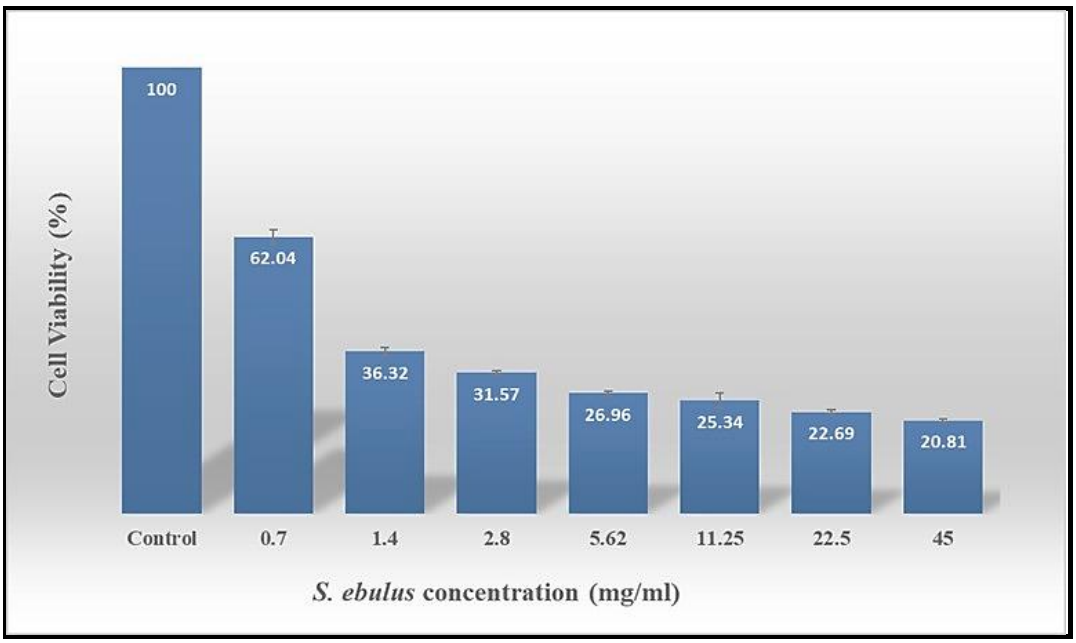


Figure 4. Cytotoxicity of ethanolic leaf extract of *S. ebulus* at different concentrations on HeLa cells at 72 hours.

3.3. DNA Protective Activity of *S. ebulus* Extract

In order to investigate the inhibitory effect of *S. ebulus* ethanolic leaf extract on (-OH) induced DNA damage, the repair of free radical-induced pBR322 plasmid DNA breaks was examined by agarose gel electrophoresis. pBR322 plasmid DNA exists in super coiled state under non-stress conditions. With DNA damage induced by hydroxyl radical, DNA becomes circular and linear. When DNA damage is prevented, as in the Trolox positive control, the DNA returns to the supercoiled state. It was found that high concentrations of the extract (45, 22.5 and 11.25 mg/mL) had weak effects on the inhibition of (-OH) induced DNA damage, but low concentrations of the extract (5.62, 2.8 and 1.4 mg/mL) had strong effects on the inhibition of (-OH) induced DNA damage (Figure 5).

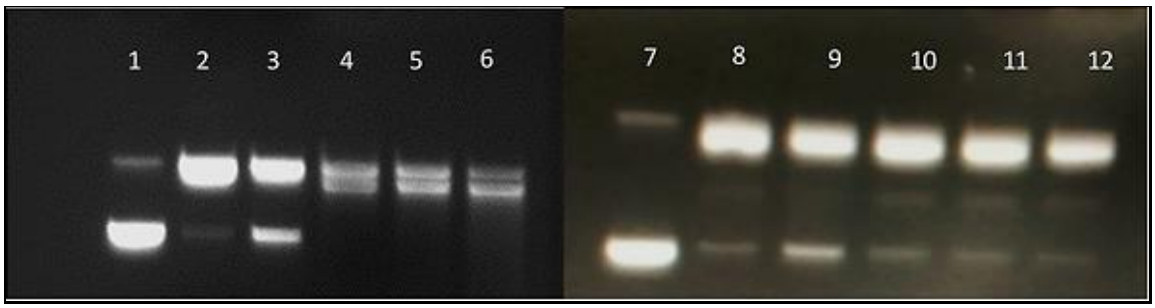


Figure 5. Agarose gel electrophoresis image showing DNA protection activity of *S. ebulus* samples on plasmid DNA damage caused by hydroxyl radical.

Lane 1and 7: pBR322 DNA;
Lane 2 and 8: pBR322 DNA+ Na_2EDTA+H_2O_2+ Fe_2SO_4,
Lane 3 and 9: pBR322 DNA + Na_2EDTA +H_2O_2+ Fe_2SO_4 + Trolox,
Lane 4 to 6: 45, 22.5, 11.25 mg/mL; Lane 10 to12: 5.62, 2.8, 1.4 mg/mL different concentrations of *S. ebulus* extract used as a substitute for Trolox.

3.4. Chemical Composition of *S. ebulus* Extract by GC-MS Analysis

When the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* was analyzed by GC-MS (Table 4), it was found that some compounds (Dimethylsulfoxonium formylmethylide and 2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one) and plants containing these compounds have antiparasitic activities as a result of literature review. Shibula and Velavan, (2015) determined the presence of various compounds such as 2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one in GC-MS analysis of methanolic extract of *Annona muricata* leaves. Miranda et al., (2021) emphasized that ethanolic leaf extracts of *A. muricata* showed in vitro anti-toxoplasmal activity and can be considered as a complementary and/or alternative drug in the treatment of parasitic diseases such as toxoplasmosis. In addition, Jha et al. (2022) determined the components in the essential oil of *Jasminum sambac* by GC-MS analysis. They determined antibacterial, antioxidant, antifungal and antimalarial (even at low concentrations) activity of the oil. In the GC-MS analysis of the oil, the main compound was Dimethylsulfoxonium formylmethylide (85.33 %)

Table 4. Phytocompounds found in *S. ebulus* leaves by GC-MS analysis

Peak	Ret. Time	Area %	Name	CAS	Formula	Molecular Weight (MW)	Library
1	10.062	8.76	Methane, sulfinylbis- (CAS) Dimethyl sulfoxide	67-68-5	C_2H_6OS	78	WILEY
2	10.475	3.15	Methane, sulfonylbis- (CAS) Dimethyl sulfone	67-71-0	$C_2H_6O_2S$	94	WILEY
3	26.271	4.3	2-Amıno-9-(3,4-Dıhydroxy-5-Hydroxymethyl-Tetrahydro-Furan-2-Yl)-3,9-Dıhydro-Purı	0-00-0	$C_{10}H_{13}N_5O_5$	283	WILEY
4	30.894	4.92	1,2,4-Cyclopentanetriol, (1.alpha.,2.beta.,4.alpha.)- (CAS)	42142-32-5	$C_5H_{10}O_3$	118	WILEY
5	31.433	24.4	Quınıc Acıd	77-95-2	$C_7H_{12}O_6$	192	WILEY
6	31.785	2.07	2-Deoxy-D-ribose	533-67-5	$C_5H_{10}O_4$	134	WILEY
7	34.294	10.38	Alpha.-L-Rhamnofuranose, Tetra-O-Acetyl-	0-00-0	$C_{14}H_{20}O_9$	332	WILEY
8	51.743	7.52	3-(6,6-Dımethyl-5-Oxo-Hept-2-Enyl)-Cyclohexanone	83040-95-3	$C_{15}H_{24}O_2$	236	WILEY
9	51.895	5.56	Myrtensaeure, Butylester	62486-91-3	$C_{14}H_{22}O_2$	222	WILEY
10	52.941	7.8	Pentanoyl chloride (CAS) Valeryl chloride	638-29-9	C_5H_9CLO	120	WILEY
11	10.062	8.76	Sclerosol	67-68-5	C_2H_6OS	78	FFNSC3
12	10.475	3.15	Norborneol <exo-2->	497-37-0	$C_7H_{12}O$	112	FFNSC3
13	26.271	4.3	Hexanoic acid	142-62-1	$C_6H_{12}O_2$	116	FFNSC3
14	30.894	4.92	Octanoate <hexyl->	1117-55-1	$C_{14}H_{28}O_2$	228	FFNSC3

15	31.433	24.4	Butyrate <decyl->	1.09.5454	$C_{14}H_{28}O_2$	228	FFNSC3
16	33.861	2.01	Decanoic acid <n->	334-48-5	$C_{10}H_{20}O_2$	172	FFNSC3
17	34.294	10.38	Glucose pentaacetate	604-68-2	$C_{16}H_{22}O_{11}$	390	FFNSC3
18	51.743	7.52	Octacosane <n->	630-02-4	$C_{28}H_{58}$	394	FFNSC3
19	51.895	5.56	Pentacosane <n->	629-99-2	$C_{25}H_{52}$	352	FFNSC3
20	52.941	7.8	Phthalic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (6CI,8CI)	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	390	FFNSC3
21	16.874	1.2	2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	10230-62-3	$C_6H_8O_4$	144	NIST
22	10.062	8.76	Dimethylsulfoxonium formylmethylide	31043-74-0	$C_4H_8O_2S$	120	NIST
23	10.475	3.15	Methanesulfonyl chloride	124-63-0	CH_3ClO_2S	114	NIST
24	26.271	4.3	1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-	126-11-4	$C_4H_9NO_5$	151	NIST
25	30.894	4.92	3-Deoxyglucose	0-00-0	$C_6H_{12}O_5$	164	NIST
26	31.433	24.4	Decanoic acid, silver(1+) salt	13126-67-5	$C_{10}H_{19}AgO_2$	278	NIST
27	31.785	2.07	3-Deoxy-d-mannoic lactone	0-00-0	$C_6H_{10}O_5$	162	NIST
28	34.294	10.38	Beta.-l-Galactopyranosyl azide, 6-deoxy-2,3,4-triacetate	95581-07-0	$C_{12}H_{17}N_3O_7$	315	NIST
29	51.743	7.52	Bornane, 2-propionate-3-phenylcarbamate	0-00-0	$C_{20}H_{27}NO_4$	345	NIST
30	51.895	5.56	2,3-Di(2,2-dimethylethyl) thiophene-1,1-dioxide	128788-12-5	$C_{12}H_{20}O_2S$	228	NIST
31	52.941	7.8	1,3,5-Cycloheptatriene, 2,5-bis(tetrahydropyranyloxymethyl)-7,7-dimethyl-	0-00-0	$C_{21}H_{32}O_4$	348	NIST

In recent years, studies investigating the antiparasitic effects of plant extracts have been increasing rapidly. Studies on *Acanthamoeba* spp. are still ongoing. However, there is limited information on the mechanisms of action of phytocompounds responsible for the biological activity of plant extracts found to be effective in these studies.

Many researchers have used different parts of plants such as fruits, roots, flowers and leaves to produce ethanolic extract (Koohsari et al., 2015; Rodino et al., 2015; Ceylan et al., 2017; Yakoub et al., 2018; El-Beltagi et al., 2019; Kilic et al., 2019), antibacterial (Koohsari et al., 2015; Rodino et al., 2015; Ceylan et al., 2017; Yakoub et al., 2018; El-Beltagi et al., 2019; Kilic et al., 2019; Joma et al., 2020; Gurbuz et al., 2021) and antifungal (Rodino et al., 2015; Ceylan et al., 2017; El-Beltagi et al., 2019; Gurbuz et al., 2021) activities. There are also studies investigating antibacterial (Meric et al., 2014; Koohsari et al., 2015; Rodino et al., 2015; Gurbuz et al., 2021) and antifungal (Meric et al., 2014; Gurbuz et al., 2021) activities of *S. ebulus*.

In our study, the amoebicidal activity of the extract of *S. ebulus* was tested against *A. castellanii* trophozoites. It was found that *S. ebulus* extract showed a lethal effect on most of the trophozoites at the end of 24 and 48 hours at a concentration of 45 mg/mL, no viable trophozoites were found at 72 hours and a significant lethal effect at 72 hours at a concentration of 22.5 mg/mL (Figure 1). The IC_{50} values of the plant extract were 1.9, 3.3 and 4.8 mg/mL at 72, 48 and 24 hours, respectively (Table 1).

In addition to antibacterial and antifungal effects of the extracts prepared by some researchers using different parts of *S. ebulus* plant, there are also studies investigating the antiparasitic activity.

Gholami et al., (2013) investigated the scolisidal effect of methanolic fruit extract of *S. ebulus* on *Echinococcus granulosus* and emphasized that the extract showed a high scolisidal activity in vitro and therefore could be used in hydatid cyst surgery. Rahimi Esboei et al., (2013) investigated the anti-giardial activity of methanolic fruit extract of *S. ebulus* plant (at concentrations of 1, 10, 50 and 100 mg/mL) on *Giardia lamblia* cysts in vitro. They reported that *S. ebulus* extract at 100 mg/mL concentration had the highest anti-giardial activity compared to other concentrations.

Heidari-Kharaji et al., (2019) evaluated the immune responses in BALB/c mice infected with *Leishmania major* to determine the anti-leishmanial activity of the aqueous extract of *S. ebulus* and found that *S. ebulus* can significantly reduce the viability of *L. major* promastigotes and amastigotes.

In our study, the amoebicidal activity of the extract of *S. ebulus* against *A. castellanii* was tested. When the effects of the extract doses on the viability of the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* on *A. castellanii* trophozoites were examined, it was shown that the viability rates decreased as the extract dose increased. The highest viability was measured at the lowest dose of 1.4 mg/mL and the lowest viability was measured at the highest dose of 45 mg/mL. When the effects of application times on viability were examined, it was determined that the viability rates decreased as the waiting time increased. The highest viability was measured at the end of 24th hour, while the lowest viability was measured at the end of 72nd hour (Table 2).

In the literature study, they published that the ethanolic leaf extract of *Morinda citrifolia* has phytochemicals such as octanoic acid, sorbitol, cyclopropyl, hexanoic acid, n-decanoic acid, allantoin, mannitol, glycerin, and gamma-tocopherol (Rivera et al., 2012) which are chemical compounds of medicinal importance. El-Beltagi et al., (2019) investigated the chemical compounds, antioxidant and anti-microbial activities of extracts from leaves and fruits of *Ficus sycomorus* using ethanolic and ethyl acetate. Shibula and Velavan, (2015) emphasized that methanolic extract of *Annona muricata* leaves and ethanolic extracts of leaves and fruits of *Trichosanthes dioica* Roxb Kavitha, (2021) are candidate plants whose phytocompounds may have antioxidant and anti-microbial, anti-cancer, anti-diabetic activities. In our study, chemical constituents of *S. ebulus* were determined by GC-MS analysis. Dimethylsulfoxonium formylmethylide was found in the essential oil obtained from *Jasminum sambac* Jha et al., (2022) 2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one was also found in *Annona muricata* leaves (Shibula and Velavan, 2015).

There are studies investigating the cytotoxicity Meric et al., (2014) and DNA protective activities George et al., (2015), Ozaslan et al., (2016), Kilic et al., (2019), Joma et al., (2020) of extracts obtained from plants in mammalian cells. In this study, the cytotoxicity and DNA protective activity of *S. ebulus* extract in mammalian cells were determined. The cytotoxicity of ethanolic leaf

extract of *S. ebulus* in mammalian cells was examined using the HeLa cell line. As a result, while the leaf extract of *S. ebulus* showed amoebicidal activity on *A. castellanii* trophozoites, it was determined that its cytotoxicity in mammalian cells decreased dose-dependently towards lower concentrations (Figure 4).

When the DNA protective activity of the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* (Figure 5) was examined, it shown that high concentrations (45, 22.5 and 11.25 mg/mL) had weak effects on preventing DNA damage caused by (-OH), but low concentrations (5.62, 2.8 and 1.4 mg/mL) had a strong effects on preventing DNA damage caused by (-OH).

4. Conclusions and Recommendations

With the data obtained, the amoebicidal activity of the ethanolic leaf extract of *S. ebulus* against *A. castellanii* trophozoites was found. It was shown that as the extract's dose increased, the parasite's survival rate decreased. When the effects of application times on viability were examined, it was shown that the survival rates of the parasite decreased as the waiting time increased. Additionally, it is observed that *S. ebulus* extract reduces cell viability in the HeLa cell line depending on the dose. On the other hand, it has been determined that high doses of *S. ebulus* extract have weak effects on preventing DNA damage, but low doses of the extract have strong effects on preventing DNA damage.

The study showed that different concentrations of the extract significantly reduced the survival rate of *A. castellanii* and the effect increased as the dose increased. Additionally, the extract was found to have the potential to protect against DNA damage at low concentrations and exhibited dose-dependent cytotoxic effects in the HeLa cell line. These findings suggest that *S. ebulus* leaf extract has the potential to be used as an alternative treatment for infections caused by *Acanthamoeba*. The data obtained show that the extract offers an innovative treatment approach by focusing on natural components that are both effective against parasites and exhibit DNA-protective and noncytotoxic properties, and can be investigated in clinical applications and can be a potentially safe alternative or complementary treatment option.

Acknowledgements

We would like to thank Ordu University Scientific Research Projects Coordination Unit.

Authors' Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

Statement of Conflicts of Interest

The authors of the article declare that there is no conflict of interest between them.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Anonymous, (2024). General information about *Sambucus ebulus*, its taxonomy and distribution area in Turkey. http://194.27.225.161/yasin/tubives/index.php. (Access date: 30/03/2024).

Aykur, M., and Dagci, H. (2023). Molecular identification of *Acanthamoeba* spp., *Balamuthia mandrillaris* and *Naegleria fowleri* in soil samples using quantitative real-time PCR testing in Turkey; Hidden danger in the soil. *Acta Tropica,* 244,106956.

Ceniklioglu, B., and Duzlu, Ö. (2022). Determination of Molecular Prevalence and Genotypes of *Acanthamoeba* Species Isolated from Different Water Sources. *Journal of Health Sciences,* 31(3), 336-342.

Ceylan, S., Saral, O., Ozcan, M., and Harsit, B. (2017). Determination of antioxidant and antimicrobial activities of blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) in different solvent extracts. *Artvin Coruh University Forestry Faculty Journal,*18(1), 21-27.

Col Ayvaz, M., Omur, B., Erturk, O., and Kabakci, D. (2018). Phenolic profiles, antioxidant, antimicrobial, and DNA damage inhibitory activities of chestnut honeys from Black Sea Region of Turkey. *Journal of Food Biochemistry,* 42(3), e12502.

De Lacerda, A. G., and Lira, M. (2021). *Acanthamoeba* keratitis: a review of biology, pathophysiology and epidemiology. *Ophthalmic and Physiological Optics,* 41(1), 116-135.

Ebrahimzadeh, M. A., Pourmorad, F., and Bekhradnia, A. R. (2008). Iron chelating activity, phenol and flavonoid content of some medicinal plants from Iran. *African journal of Biotechnology,* 7 (18), 3188-3192.

El-Beltagi, H. S., Mohamed, H. I., Abdelazeem, A. S., Youssef, R., and Safwat, G. (2019). GC-MS analysis, antioxidant, antimicrobial and anticancer activities of extracts from *Ficus sycomorus* fruits and leaves. *Not Bot Horti Agrobo,* 47(2),493-505.

George, V. C., Kumar, D. N., Suresh, P. K., and Kumar, R. A. (2015). Antioxidant, DNA protective efficacy and HPLC analysis of *Annona muricata* (soursop) extracts. *Journal of food science and technology,* 52, 2328-2335.

Gholami, S. H., Rahimi-Esboei, B., Ebrahimzadeh, M. A., and Pourhajibagher, M. (2013). In vitro effect of *Sambucus ebulus* on scolices of Hydatid cysts. *European review for medical and pharmacological sciences,* 17(13), 1760-1765.

Gurbuz, I., Ozcelik, B., Gunbatan, T., Akkol, E., Sahinoz, M., and Akaydın, G. (2021). Antibacterial, antifungal and enzyme inhibitory effects of selected plants from Turkey. *Pakıstan Journal of Pharmaceutıcal Scıences,* 34(3), 1011-1017.

Heidari-Kharaji, M., Fallah-Omrani, V., Badirzadeh, A., Mohammadi-Ghalehbin, B., Nilforoushzadeh, M. A., Masoori, L., and Zare, M. (2019). *Sambucus ebulus* extract stimulates cellular responses in cutaneous leishmaniasis. *Parasite Immunology,* 41(1), e12605.

Hematizadeh, A., Ebrahimzadeh, M. A., Sarvi, S., Sadeghi, M., Daryani, A., Gholami, S., Nayeri, T., & Hosseini, S. A. (2023). In Vitro and In Vivo Anti-parasitic Activity of *Sambucus ebulus* and Feijoa sellowiana Extracts Silver Nanoparticles on *Toxoplasma gondii* Tachyzoites. *Acta parasitologica*, 68(3), 557–565.

Jabbari, M., Daneshfard, B., Emtiazy, M., Khiveh, A., and Hashempur, M. H. (2017). Biological effects and clinical applications of dwarf elder (*Sambucus ebulus* L): A review. *Journal of evidence-based complementary & alternative medicine*, 22(4), 996-1001.

Jha, V., Risbud, A., Matharoo, D. K., Preman, G., Thube, S., Bhosale, A., and Aslam, F. (2022). Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil obtained from *Jasminum Sambac*. *J. Plant Biol. Crop. Res*, 5, 1065.

Joma, M. H., Mesut, C. A. Y., Kılıc, I. H., and Ozaslan, M. (2020). Investigation of DNA Protective Activities and Antimicrobial Effects of *Thymbra spicata* L. var. spicata) Plant Extracts on *Stenotrophomonas maltophilia*. *Zeugma Biological Science*, 1(2), 28-34.

Kavitha, R. (2021). Phytochemical screening and GC-MS analysis of bioactive compounds present in ethanolic extracts of leaf and fruit of *Trichosanthesis dioica* roxb. *Int. J. Pharm. Sci. Res*, 12(5), 2755-2764.

Kaynak, B., Koloren, Z., and Karaman, U. (2019). Investigation of In Vitro Amoebicidal Activities of *Trachystemon orientalis* on *Acanthamoeba castellanii* Cysts and Trophozoites. *Van Medical Journal*, 26(4), 483-490.

Khan, NA. (2006). *Acanthamoeba*: Biology and increasing importance in human health. *FEMS Microbiol Rev.*, 30(4), 564-95.

Kilic, D. D., Siriken, B., Erturk, O., Tanrikulu, G., Gul, M., and Baskan, C. (2019). Antibacterial, Antioxidant and DNA Interaction Properties of *Cistus creticus* L. Extracts. *Journal of International Environmental Application and Science*, 14(3), 110-115.

Koohsari, H., Ghaemi, E. A., Sheshpoli, M. S., Jahedi, M., and Zahiri, M. (2015). The investigation of antibacterial activity of selected native plants from North of Iran. *Journal of medicine and life*, 8(Spec Iss 2), 38.

Leder, K., and Weller, P.F. (2003). Antiparasitic agents, "Murray, P.R., Baron, E.J., Jorgensen, J.H., Pfaller, M.A., Yolken, R.H. (eds): *Manual of Clinical Microbiology*" book p. 2081-97 ASM Press, Washington.

Malatyali, E., Tepe, B., Degerli, S., Berk, S., and Akpulat, H.A. (2011). In vitro amoebicidal activity of four *Peucedanum* species on *Acanthamoeba castellanii* cysts and trophozoites. *Parasitol Research*, 110,167-174.

Marciano-Cabral, F., and Cabral, G. (2003). *Acanthamoeba* spp. as agents of disease in humans. *Clinical microbiology reviews*, 16(2), 273-307.

Meric, Z., Bitis, L., Tan, S. B., Turan, S. O., and Akbuga, J. (2014). Antioxidant, antimicrobial and anticarcinogenic activities of *Sambucus ebulus* L. flowers, fruits and leaves. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 18(1), 22-25.

Miranda, N. C., Araujo, E. C. B., Justino, A. B., Cariaco, Y., Mota, C. M., Costa-Nascimento, L. A., and Silva, N. M. (2021). Anti-parasitic activity of *Annona muricata* L. leaf ethanolic extract and its fractions against *Toxoplasma gondii* in vitro and in vivo. *Journal of Ethnopharmacology*, 273, 114019.

Ozaslan, M., Oguzkan, S. B., Ugras, S., Can, M., Uzun, A., Ulger, S., and Ugras, H. I. (2016). Determination of biological activity in green peel and leaf extracts of *Corylus Avellana* L. *KSÜ Journal of Natural Sciences*,19(4), 373-378.

Rahimi-Esboei, B., Ebrahimzadeh, M. A., Gholami, S. H., and Falah-Omrani, V. (2013). Anti-giardial activity of *Sambucus ebulus*. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, 17(15), 2047-50.

Rivera, A., Cedillo, L., Hernández, F., Castillo, V., Sánchez, A., and Castañeda, D. (2012). Bioactive constituents in ethanolic extract leaves and fruit juice of *Morinda citrifolia*. *Annals of Biological Research*, 3(2), 1044-1049.

Rodino, S., Butu, A., Petrache, P. E. T. R. U. Ț. A., Butu, M., Dinu-Pirvu, C. E., and Cornea, C. P. (2015). Evaluation of the antimicrobial and antioxidant activity of *Sambucus ebulus* extract. *Farmacia*, 63(5), 751-4.

Saygi, G., and Polat, Z. (2003). Free living amoebae and the parasitoses they cause Primary Amebic Meningoencephalitis Granulomatous Amebic Encephalitis Keratitis. *Cumhuriyet University Faculty of Medicine Journal*, 25(3), 140-149.

Schwaiger, S, Zeller, I., and Pölzelbauer, P. (2011). Identification and pharmacological characterization of the anti-inflammatory principal of the leaves of dwarf elder (*Sambucus ebulus* L.). *J Ethnopharmacol*, 133,704–709.

Seymenska, D., Shishkova, K., Hinkov, A., Benbassat, N., Teneva, D., & Denev, P. (2023). Comparative Study on Phytochemical Composition, Antioxidant, and Anti-HSV-2 Activities of *Sambucus nigra* L. and *Sambucus ebulus* L. Extracts. *Applied Sciences*, 13(23), 12593.

Shibula, K., and Velavan, (2015). S. Determination of phytocomponents in methanolic extract of *Annona muricata* leaf using GC-MS technique. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 7(6), 1251-1255.

Tasinov, O., Kiselova-Kaneva, Y., and Ivanova, D. (2012). Antioxidant activity, total polyphenol content and anthocyanins content of *Sambucus ebulus* L. aqueous and aqueous-ethanolic extracts depend on the type and concentration of extragent. *Sci. Technol.*, 2(1), 37-41.

Tasinov, O., Dincheva, I., Badjakov, I., Kiselova-Kaneva, Y., Galunska, B., Nogueiras, R., & Ivanova, D. (2021). Phytochemical Composition, Anti-Inflammatory and ER Stress-Reducing Potential of *Sambucus ebulus* L. Fruit Extract. *Plants (Basel, Switzerland)*, *10*(11), 2446.

Vlachojannis, J. E., Cameron, M., and Chrubasik, S. A. (2010). Systematic review on the sambuci fructus effect and efficacy profiles. Phytotherapy Research: *An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 24(1), 1-8.

Yakoub, A. R. B., Abdehedi, O., Jridi, M., Elfalleh, W., Nasri, M., and Ferchichi, A. (2018). Flavonoids, phenols, antioxidant, and antimicrobial activities in various extracts from Tossa jute leave (*Corchorus olitorus* L.). *Industrial Crops and Products*, 118, 206-213.

Yesilada, E, Gurbuz, I., and Toker, G. (2014). Anti-ulcerogenic activity and isolation of the active principles from *Sambucus ebulus* L. leaves. *J Ethnopharmacol*, 153, 478-483.

Hüner, B. (2024). Araç Uygulamalarında Kullanılan Hibrit Sistemler için PEM Yakıt Pillerinin Elektrokimyasal Modellenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2190-2215.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2190-2215, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1540148

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Araç Uygulamalarında Kullanılan Hibrit Sistemler için PEM Yakıt Pillerinin Elektrokimyasal Modellenmesi

Bulut HÜNER[1*]

Öz

Bu makale, Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresini (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) ve araç dinamiği modeli kullanan hibrit sisteme dayalı olarak yakıt hücreli araca enerji sağlayan hibrit güç sisteminin matematiksel modellenmesine odaklanmaktadır. PEMFC'nin performansı; sıcaklık, membran kalınlığı, basınç ve nem gibi birçok farklı çalışma parametrelerinden büyük ölçüde etkilenir. Bu çalışmada, araç uygulamaları için önerilen hibrit sistemlerde 150 hücreli PEMFC yığınının elektrokimyasal modellenmesi ele alınmıştır. PEMFC'nin matematiksel modeli basitleştirilmiş varsayımlara ve yarı ampirik denklemlere dayanmaktadır. Ancak bu yaklaşımlar PEMFC'de meydana gelen temel kimyasal ve fiziksel etkileşimlere dayanarak kullanılmaktadır. Hibrit sistemler için PEMFC'nin polarizasyon eğrileri tartışılmış ve matematiksel modelin sonuçları farklı parametreler ile karşılaştırılmıştır. Önerilen elektrokimyasal modelde, sabit basınçta çalışma sıcaklığının artması ve membran kalınlığının azalmasıyla birlikte PEMFC yığının performansında bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen matematiksel model, bu koşullar altında PEMFC yığın performansını makul bir doğrulukla tahmin ederek hibrit araçların enerji yönetim sistemlerinin daha etkin ve verimli bir şekilde tasarlanmasına yardımcı olabilir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt hücresi, Hibrit sistemler, Modelleme.

Electrochemical Modeling of PEM Fuel Cells for Hybrid Systems Used in Vehicle Applications

Abstract

This manuscript focuses on the mathematical modeling of fuel cell vehicles based on a hybrid power system using Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) and vehicle dynamics model. The performance of a PEMFC is greatly affected by many different operating parameters such as temperature, membrane thickness, pressure, and humidity. This study addresses the electrochemical modeling of a 150-cell PEMFC stack in hybrid systems proposed for vehicle applications. The mathematical model of PEMFCs depends on simplified assumptions and semi-empirical equations. However, these approaches are used depending on the basic chemical and physical interactions occurring in PEMFC. Polarization curves of PEMFC for hybrid systems are discussed and the results of the mathematical model are compared with different parameters. In the proposed electrochemical model, it is observed that there is an advancement in the performance of the PEMFC stack with an increase in operating temperature at constant pressure and a decrease in membrane thickness. The developed mathematical model can predict the performance of the PEMFC stack under these conditions with reasonable accuracy, helping to design energy management systems for hybrid vehicles more effectively and efficiently.

Keywords: Fuel cell, Hybrid systems, Modeling.

[1]Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Araştırma ve Yenilikçilik Direktörlüğü, Osmaniye, Türkiye, buluthuner@osmaniye.edu.tr
[1]Erciyes Üniversite, H2FC Hidrojen Enerjisi Araştırma Grubu, Kayseri, Türkiye

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 28.08.2024 **Kabul/Accepted:** 12.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Dünyada nüfus artışı ile gelişen teknolojilere bağlı olarak enerji güvenliği konusundaki farkındalığın artması, enerji taleplerinin artması, fosil tabanlı yakıtların tükenmesi ve çevre sorunlarına ilişkin önemli endişelerin olması nedeniyle temiz ve çevre dostu yenilenebilir veya alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi dünya çapında artmaktadır. Fosil tabanlı yakıtların aksine, bu enerji kaynakları sürdürülebilir ve çevreye çok az zarar veren seçenek sunar. Fakat, yenilenebilir enerji kaynakları enerji sistemlerine dahil edildiğinde, enerji kaynaklarında meydana gelen güç dalgalanmaları ve elektrik iletimindeki kısıtlamalar nedeniyle çeşitli engeller ortaya çıkmaktadır (Asiaban, Bozalakov, & Vandevelde, 2024). Bu zorluklar elektrik şebekesinin voltaj, frekans, güvenilirlik ve güç kalitesi gibi birçok özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Son yıllarda yeşil enerji kullanımı bu sorunu çözmenin bir yolu olarak karşımıza çıkmıştır. Yeşil enerji dönüşümleri arasında enerji kaynağı olarak güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi gibi çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır (Hassan et al., 2024; Paraschiv & Paraschiv, 2023). Güneş enerjisi, fotovoltaik paneller aracılığıyla güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürken; rüzgâr enerjisi, rüzgâr türbinleri ile kinetik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Bu teknolojilerin her biri enerji arzının çeşitlendirilmesi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması açısından kritik öneme sahiptir. Ancak, bu teknolojilerin kullanımı sırasında karşılaşılan teknik zorluklar enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini ve verimliliğini artırmak için yenilikçi çözümlerin ve ileri teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir (Hüner & Telli, 2023). Günümüzde araçlarda ve enerji santrallerinde geleneksel yanmaya dayalı teknolojiler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknolojiler fosil yakıtların (petrol, doğal gaz, kömür gibi) yanması sonucu enerji üretimini temel alır. Öte yandan, fosil tabanlı yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan karbon emisyonları, hava kirliliğine ve küresel ısınmaya önemli katkıda bulunur (Dreizler, Pitsch, Scherer, Schulz, & Janicka, 2021). Bu nedenle çevreci ve sürdürülebilir enerji çözümleri giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Özellikle, ulaşım ve enerji üretim sistemlerinde sürdürülebilirlik açısından yakıt hücrelerin kullanılması son zamanlarda önemli ölçüde artmıştır. Petrole olan bağımlılık, çevre kirliliği ve elektrikli araçların mevcut düşük enerji verimliliği sorunları, ulaşımda elektrikli veya yakıt hücreli araçlar için yeni bir fırsattır (F. Jiang et al., 2024). Yakıt hücresi teknolojisindeki son gelişmeler, elektrikli araçların piyasaya sürülmesinin yanı sıra ulaşım araçlarının gelecek senaryosunda da devrim yaratabilir. Çünkü, ulaşım sektöründe yakıt hücreli araçlar (özellikle hidrojen yakıt hücreli arabalar) fosil tabanlı yakıtlı araçlara kıyasla çok daha çevreci ve sürdürülebilir bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu araçlar, uzun menzil sunmaları ve hızlı dolum süreleri dikkate alındığı zaman egzozlarından zararlı gaz salınmadığı için özellikle şehir içi hava kalitesinin iyileştirilmesi açısından büyük bir avantaj sağlar. Öte yandan, elektrikli araçların önemli bileşenleri

arasında yer alan batarya, elektrik motorları ve diğer bileşenler hem çevresel etkiye hem de yüksek karbon ayak izine neden olabilir. Bu nedenle, yakıt hücreli araçlar hidrojen ekonomisinde düşük karbonlu taşımacılığın sağlanması ve hidrojen üretmek için yenilenebilir enerji kaynakların kullanılmasının sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltması için hayati öneme sahiptir (Kahveci & Kaya, 2022a). Yakıt hücreleri, hidrojen ve oksijenin kimyasal reaksiyonu sonucu elektrik üretir ve bu süreçte yalnızca su buharı gibi zararsız yan ürün ortaya çıkar. Bu nedenle, yakıt hücreleri karbon emisyonlarını sıfırlamaya yönelik büyük bir potansiyele sahiptir. Yakıt hücrelerinin birçok türü olmasına rağmen, özellikle PEMFC'ler; düşük emisyon, yüksek verimlilik ve düşük çalışma sıcaklıkları ile son zamanlarda otomotiv sektörü için potansiyel bir güç kaynağı olarak popülerlik kazanmıştır. Bir PEMFC, hidrojen ve oksijenin (havadan) reaksiyona girerek elektrik, su ve ısı ürettiği bir elektrokimyasal dönüşüm süreci yoluyla çalışır (Ijaodola et al., 2019; Ogungbemi et al., 2019; Olabi, Wilberforce, & Abdelkareem, 2021). PEMFC'ler kimyasal enerjiyi yüksek verimlilikle (%60 - %77) enerji dönüşümünü sağlayan teknolojilerdir. PEMFC'lerin verimlilikleri ile ilgili olarak hem deneysel çalışmaların hem de matematiksel modellerin bir arada kullanılması, bu teknolojinin geliştirilmesi ve optimize edilmesinde önemlidir (Hou et al., 2024; Kahveci, 2022). Bu sürecin verimli bir şekilde işlemesi için çeşitli destek sistemleri ve bileşenleri gereklidir. Bileşenler ve çevre arasındaki reaksiyon ve enerji etkileşiminin karmaşıklığı ve deneysel çalışmaların yüksek maliyetleri simülasyon modellerinin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Bu sistemler PEMFC'nin verimli bir şekilde çalışmasına, güvenilir bir reaktan kaynağı sağlanmasına, en uygun çalışma koşullarının sürdürülmesine ve yan ürünlerin güvenli bir şekilde yönetilmesine olanak tanır (Baroutaji et al., 2021). Her ne kadar yakıt hücreli araçlar yakın zamanda yollarda olsa da PEMFC'lerin uzun süreli çalışması sırasında voltaj veya güçte kalıcı bir düşüş anlamına gelen performans düşüşüyle ilişkili dayanıklılık sorunu hâlâ temel sorunlardan biri olarak görülmektedir. Bu sorunların üstesinden gelinmesi için yakıt hücresi sistemlerinin matematiksel modellenmesi, performans optimizasyonu ve maliyet etkinliği açısından büyük avantajlar sunar. Yığın sıcaklığı, basınç, reaktan nemi ve hava stokiyometrisi gibi yakıt hücresi performansını ve verimliliğini etkileyen çeşitli parametrelerin detaylı analizi, yakıt hücresi sistemlerinin daha verimli ve ekonomik bir şekilde geliştirilmesine olanak tanır (Omran et al., 2021; Özdoğan et al., 2023). Matematiksel modeller bu parametrelerin yakıt hücresi içindeki davranışlarını ortaya çıkarır ve sistemin optimal çalışma koşullarını belirleyerek performans düşüşünü minimize edilebilir. PEMFC'nin matematiksel modellemesi mekanik ve ampirik yaklaşım olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. (i) mekanik yaklaşım kütle transferini, ısı transferini ve elektrokimyasal reaksiyonları simüle eder. (ii) ampirik yaklaşım ise ısı-kütle transferi ve elektrokimyasal olayın ayrıntılı analizi olmadan PEMFC performansını tahmin etmek için kullanılır. PEMFC yığın sıcaklığı ve basınç kontrolü, membran nemlendirme stratejileri ve hava stokiyometrisinin optimizasyonu gibi faktörler yakıt hücresi performansını önemli ölçüde

etkileyebilir. Bu faktörlerin optimize edilmesi yakıt hücrelerinin dayanıklılığını artırarak uzun vadeli performans düşüşlerini önleyerek daha güvenilir ve daha ekonomik sistem sunar. Modelleme çalışmaları deneysel çalışmalar yapmadan önce fikir sahibi olmak için uygun bir alternatif olabilir (Igourzal, Auger, Olivier, & Retière, 2024; Kahveci & Kaya, 2022b). Şimdiye kadar otomotiv ve diğer uygulamalar için PEMFC performansının modellenmesindeki gelişmeler üzerine çok sayıda modelleme araştırılması yapılmıştır (Tzelepis, Kavadias, Marnellos, & Xydis, 2021; Vichard, Steiner, Zerhouni, & Hissel, 2021; J. Zhao, Li, Shum, & McPhee, 2021). Örneğin; Mert vd. (Mert, Dincer, & Ozcelik, 2012), ulaşım uygulamaları için kullanılan bir PEMFC motor sisteminin kapsamlı bir performans analizini gerçekleştirerek sistem performansının çalışma sıcaklığı ve basıncı, membran kalınlığı, anot stokiyometrisi, katot stokiyometrisi, nem ve referans sıcaklık ve basınç gibi parametrelerinden nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarında artan çalışma sıcaklığı ile çalışma basıncının PEMFC sisteminin performansını arttırdığı ve bağıl nem ile referans sıcaklığının artmasının verim ve güç üretim değerlerine olumlu bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, katot stokiyometrisindeki artışın sistemin ekserji verimliliğinde küçük bir düşüşe yol açtığını belirtmişler ve anot stokiyometrisinin verimlilik üzerinde büyük bir etkisi olduğunu yorumlamışlardır. Hosseinzadeh vd. (Hosseinzadeh, Rokni, Rabbani, & Mortensen, 2013), kamyon uygulamaları için sıfır boyutlu PEMFC modelini incelemişlerdir. PEMFC için geliştirilen model hücrelerdeki basınç kayıplarının, su geçişlerinin, nem özelliklerinin ve aşırı voltaj potansiyellerinin etkilerini dikkate alarak analiz edilmiş ve PEMFC yığını ile analiz verileri doğrulanmıştır. Modelleme sonuçlarında, katot tarafında su basmasını önlemek amacıyla üretilen suyun PEMFC yığınından uzaklaştırılması için hava stokiyometrik oranının birden büyük olması gerektiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, PEMFC sisteminin çalışma sıcaklığının hücre performansını önemli ölçüde etkilediği ve daha yüksek sıcaklıklarda PEMFC için nemlendirme ihtiyacının arttığını yorumlamışlardır. Akroot vd. (Akroot, Ekici, & Köksal, 2019), otomotiv uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan PEMFC için termodinamik modelini MATLAB'da geliştirmişler ve uygulanmışlardır. PEMFC modelini, başlıca kompresör, pompa, fan, ısıtıcı, nemlendirici gibi yardımcı bileşenlerden oluşturmuşlardır. PEMFC yığın modelini ise 3 atm çalışma basıncında 90 kW güce sahip 230 hücreli olarak tasarlamışlardır. PEMFC modelinde membran kalınlığının azaltılmasının ve iyonik iletkenliğin arttırılmasının daha yüksek araç hızlarında sistem verimliliğini arttırdığı ve genel olarak araç hızının arttırılmasının hem sistem verimliliği hem de yığın verimliliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu yorumlamışlardır. Ayrıca, PEMFC sistemi modelinde geçici koşullar altında sistem performansı üzerinde yığın tasarımının ve yakıt hücresi bileşenlerinin daha ayrıntılı bir araştırması dikkate alınarak çeşitli iyileştirmeler yapılabileceğini vurgulamışlardır. PEMFC'lerde yüksek verimli termal yönetimi, bileşenlerin ve sistemlerin hem çeşitliliği hem de karmaşıklığı nedeniyle yakıt hücreli araçlar için en büyük zorluklardan biri olarak görülmektedir.

Çünkü, termal yönetim sistemleri ve ilgili kontrol stratejileri bileşenlerin performansını, dayanıklılığını ve güvenilirliğini, aracın sürüş performansını, yakıt ekonomisini etkileyebilir. Bu durumlar göz önüne alarak Yang vd. (Yang et al., 2023), PEMFC sistemin çalışma mekanizmasını ve termal performans analizini modelleme yaparak incelemişler ve yakıt hücreli araç termal yönetim sisteminin simülasyon analizini gerçekleştirmişlerdir. Onlar 65 kW güce sahip PEMFC yığını ve 15 kWh kapasiteli Li-ion batarya ile çalışan yakıt hücreli araç prototipini ele alarak, farklı kontrol stratejilerine sahip bir termal yönetim sistem modeli önermişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarında her bir alt sistemin kritik sıcaklığının, PEMFC'nin bataryayı şarj etmek için deşarj etme moduna göre yaklaşık %136,6 daha fazla termal güç ürettiği ve batarya şarj modunda bile makul bir aralıkta termal kontrolün sağlandığını göstermiştir. Ayrıca, simülasyon sonuçlarının yakıt hücreli araç termal yönetim sistemi modelinin geçerliliğini ve yüksek sıcaklık koşulları altında soğutma kontrol stratejisinin rasyonelliğini göstermiştir. Gelecekte daha temiz ulaşıma yönelik umut verici çözümlerden biri olan PEMFC'li elektrikli araçlar hem akademide hem de endüstride yaygın olarak ilgi çekici bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Kaya vd. (Kaya & Hames, 2019), tarafından hidrojen yakıt tüketimini en aza indirmek ve hidrojen yakıt hücreli araç teknolojisinin sistem bileşenlerinin ömrünü uzatmak için yeni kontrol stratejileri önermektir. Yapılan çalışmanın simülasyon sonuçlarında, geliştirilen kontrol stratejilerinin hidrojen yakıt ekonomisi sağladığını ve sistem teknolojilerinin ömrünü uzattığını doğrulamıştır. Ayrıca, simülasyondaki parametrelerinin basitliği nedeniyle kontrol stratejisinin de farklı tipteki hidrojen yakıt hücreli araçlarda küçük değişiklikler ile kolaylıkla uygulanabileceğini yorumlamışlardır. Yakıt ekonomisi ve batarya şarjını sürdürme kapasitesi, küçük kapasiteli bir batarya grubuyla donatılmış tam güçlü yakıt hücreli hibrit aracın enerji yönetimi için iki temel kriter olarak yer almaktadır. Önerilen stratejilerle yakıt ekonomisini garanti etmek için öngörülen güce göre yerel optimizasyon süreci yoluyla optimal eşdeğer faktörü periyodik olarak güncellenir (Zeng et al., 2021).

PEMFC'li elektrikli araçlar, yaygın olarak sürdürülebilir ulaşım alanında gelecek vaat eden teknoloji olarak kabul edilebilmelerine rağmen yüksek maliyetli olmaları, onları çağdaş otomobil pazarında rekabetçi olmaktan uzak kılmaktadır. Tipik olarak otomobili tasarlarken PEMFC sistemi bileşenlerinin gerekli kapasite ve boyutunu, çalışma sırasındaki su ve ısı dengesini, yakıt tüketimini ve aracın hızına bağlı verimliliğini tahmin edebilmek çok önemlidir. Bu nedenle bu makalenin amacı, araç uygulamalarında kullanılmak üzere hibrit sistemler için PEMFC'lerde enerji tüketiminin analizini tahmin etmek ve bu amaçla elektrokimyasal bir model geliştirmektir. Ayrıca, PEMFC'nin iç olayları arasındaki etkileşimleri dikkate alarak otomotiv uygulamaları için kontrol odaklı bir matematiksel modelleme oluşturmaktır. Sistem dinamiği eşdeğer bir matematiksel formülasyona dönüştürülmüş doğrusal olmayan diferansiyel denklemlerle temsil edilir. Bu gösterim, simülasyon için güçlü bir araç olmanın yanı sıra analiz, kontrol ve optimizasyonda da büyük avantajlar sergiler.

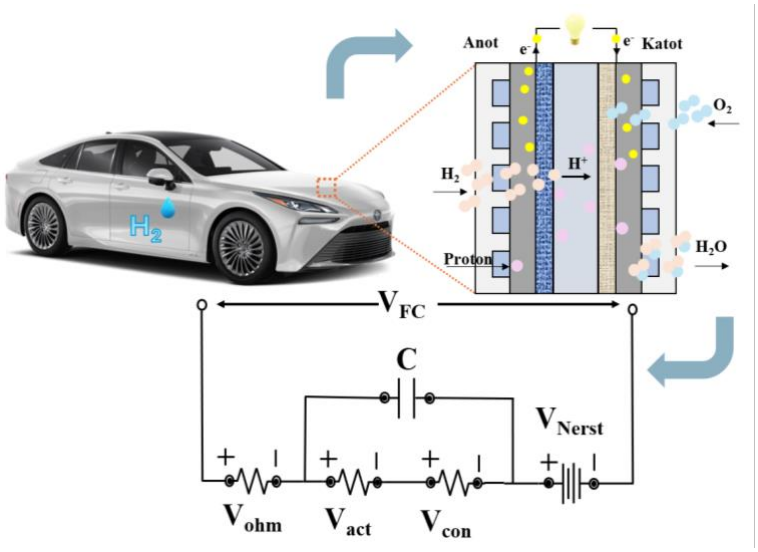
Sıcaklık, basınç ve membran kalınlığı gibi değişkenlerin incelenmesi verilen çalışma değişkenleri altında PEMFC davranışını anlamak için çok önemlidir. Bu çalışmada, araç dinamiği ve PEMFC yığını simülasyonlarını içeren yeni bir yakıt hücreli hibrit aracın elektrokimyasal modeli sunulmuştur. Bir PEMFC'nin performansı polarizasyon eğrisinden ve dolayısıyla denge ile elektrot potansiyeli arasındaki farktan analiz edilmiştir.

2. Yakıt Hücreli Hibrit Sistemin Tanımı ve Elektrokimyasal Modeli

Yakıt hücreli araçlar için tam yakıt hücreli araç, yakıt hücreli ve bataryalı hibrit araç, yakıt hücreli ve ultra kapasitörlü hibrit araç ve yakıt hücreli, bataryalı ve ultra kapasitörlü karma araç olma üzere dört enerji konfigürasyonu vardır. Bu enerji konfigürasyonları, yakıt hücreli araçların performans, maliyet ve çevresel etkiler açısından optimize edilmesi için farklı seçenekler sunar ve her konfigürasyon kullanım amacına göre en uygun çözüm için seçilebilir (S. Ahmadi, Bathaee, & Hosseinpour, 2018).

2.1. Hibrit Araç Modeli

Hibrit aracın modeli; dinamik sistem, kontrol sistemi, yakıt hücresi sistemi, araç dinamiği ve motor gibi birkaç alt sistemin modellenmesini içermektedir. Yakıt hücreli hibrit araç modelinin şematik görünümü Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Araç uygulamalarında PEMFC'nin şematik görünümü (Mulach, 2024)

Yakıt hücreli hibrit araçlarda yakıt besleme sistemi, hidrojen ve havayı aracın ana güç kaynağı olan yakıt hücresine iletir. Yakıt hücresi, hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik

üretir. Bu süreçte hidrojen anottan, oksijen ise katottan yakıt hücresine girer ve proton değişim membranı (PEM) aracılığıyla reaksiyon gerçekleşir. Elektrik üretimi, aracın elektrik motorunu besleyerek hareket sağlar. Bu reaksiyonun yan ürünü olarak sadece su ve ısı açığa çıkar ve su buharı olarak dışarı atılır. Yakıt hücreli araçlarda, sürüş koşulu, aracın hızlanma oranı, ortalama hızı ve maksimum hızı gibi önemli parametrelerin zamana ve araç hızına bağlı bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Bu fonksiyonlar, zaman ve araç hızını temel alarak sürüş sırasında karşılaşılan koşulları ve performans parametrelerini değerlendirmek için kullanılır. Önerilen bu hibrit modelde, sürüş çevriminden gelen hızlanma ve hız talebi göz önüne alındığında tahrik aksının açısal hızını ve torkunu hesaplamayı amaçlamaktadır. Aracın dinamik modelinde lastik-yer temasındaki toplam çekiş kuvveti, tüm direnç kuvvetlerinin ve ivmeden kaynaklanan atalet kuvvetinin toplamıdır. Öncelikle boylamasına harekette aracın çekiş lastiklerine etki eden direnç kuvvetleri hesaplanmalıdır. Aracın çalışması, motor torku T_m tarafından sağlanan itici kuvvet F_d'ye bağlıdır. İtici kuvvetin, yuvarlanma direnci F_f, eğim direnci F_i, hava sürtünmesi F_w ve hızlanma direnci F_a'dan oluşan sürüş direncini aşması gerekir (Denklem (1)-(5)).

$$F_d = \frac{T_m i_0 \eta_T}{r} \tag{1}$$

$$F_f = m_{araç} f \cos(\alpha) \tag{2}$$

$$F_i = m_{araç} \sin(\alpha) \tag{3}$$

$$F_w = \frac{C_D A_{araç}}{21.15} V_{araç}^2 \tag{4}$$

$$F_a = m_{araç} g \sin(\alpha) \tag{5}$$

burada g, $V_{araç}$, $A_{araç}$, C_D, f, $m_{araç}$ ve α sırasıyla yer çekim ivmesi (m/s^2), aracın hızı (m/s), aracın ön yüzey alanı (m^2), aerodinamik sürükleme katsayısı, yuvarlanma direnç katsayısı, hibrit aracın tam yükte toplam kütlesi (kg) ve derece cinsinden yolun eğimidir. Boyuna güç aktarma sistemi modelinde (i) araç yalnızca boylamasına yönde hareket eder, (ii) lastik kaymaları göz ardı edilir, (iii) lastik yarıçapındaki değişiklik ihmal edilir ve sistem titreşimi göz ardı edilir. Elektrik motorunun çalışma noktasını belirlemek için tahrik milindeki tork ve hız gerekli olduğundan PEMFC'li hibrit aracın dinamik modeline için fiziksel parametreleri (ağırlık ve boyut) tanımlamak gereklidir. Daha sonra direnç kuvveti değerleri ile elektrik motorunun ihtiyaç duyduğu güç hesaplanır. Hesaplanan bu güç değeri elektrikli araçlardaki batarya gücüne eşittir. Seri ve paralel hibrit araç konfigürasyonlarında

elektrik motorunun ihtiyaç duyduğu güç PEMFC tarafından sağlanmaktadır. Önerilen araç modeli sadece aracın sürüş yönündeki kuvvetine bağlı olarak Newton'un dinamik denklemlerine dayanmaktadır ve yanal dinamiklerin etkisi dikkate alınmaz. Dönen parçaların ataletinden kaynaklanan ilave tork için aracın her bir parçası ayrı ayrı dikkate alınır ve ilgili parçanın önerilen matematiksel modeline dahil edilir. Tekerleğin yuvarlanma direnci katsayısı sürüş hızına bağlı olduğundan, sürüş hızı arttığında lastiğin yuvarlanma direnci azalır. Yuvarlanma direnci katsayısı aynı zamanda lastiğin malzemesine ve yol yüzeyine de bağlıdır. Aracın itici gücü, yuvarlanma direnci, hava sürükleme direnci, eğim direnci ve atalet direncinin toplamıdır.

$$n = \frac{60 i_0 V_{araç}}{2\pi r} \tag{6}$$

$$P_m = \frac{T_m n}{9550 \eta_m} \tag{7}$$

burada η_m, n ve P_m sırasıyla motorun verimi, motorun hızı ve elektrik gücüdür. Önerilen matematiksel modelde kullanılacak olan Toyota Mirai model aracın özellikleri Tablo 1'de listelenmiştir.

Tablo 1. Toyota Mirai aracına ait parametreler (Usmanov, Ruzimov, Tonoli, & Mukhitdinov, 2023)

Parametreler	Birim	Değer
Aracın toplam kütlesi	$m_{araç}$	1852 kg
Aerodinamik sürükleme katsayısı	C_D	0.29 Ns^2m^2
Aracın ön yüzey alanı	$A_{araç}$	2.23 m^2
Yuvarlanma direnci	f	0.01
Tekerlek yarıçapı	r	0.316 m
Tekerleğin eylemsizlik momenti	J_{wh}	0.32 kgm^2
Elektrik motorunun eylemsizlik momenti	J_{em}	0.008 kgm^2
Azalma oranı	i_0	9.09
Hız düşürücü verimi	η_m	0.90
Yardımcı güç	P_{aux}	440 W
Maksimum güç	P_{max}	113 kW
Maksimum tork	T_{max}	335
Hava yoğunluğu	ρ	1.2 kg/m^3

Toyota Mirai, ticari olarak satılan ilk hidrojen yakıt hücreli araçlardan biridir. Bu araç, tek vitesli şanzıman sistemi ile donatılmış olup, torku artıracak ve elektrik motorunun hızını azaltacak şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca, bu araç 113 kW gücünde ve maksimum 335 Nm torka sahip elektrik

motoru ile farklı koşullarda çalışmaktadır. Toyota Mirai araç modeline ait sürüş modellerinin hız profilleri göz önüne alındığında, hidrojenli yakıt hücreli araç ömrünün 12,000 saat olduğu veya bozulma sonrasında hücre voltajının 0,5 V'tan az olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu araç modelinde hız profillerinde sürüş çevrimlerinin sıfır yol açısına sahip düz bir yüzeyde olduğu varsayılmıştır (P. Ahmadi et al., 2020).

2.2. PEM Yakıt Pilinin Elektrokimyasal Modeli

Pratik uygulamalarda, PEMFC yığınının çıkış voltajı yakıt hücrelerindeki çeşitli kayıplardan dolayı ideal tersinir elektromotor kuvvetten daha düşüktür. PEMFC yığınlarının tasarımı hibrit araçların performansı ve verimliliği için kritik öneme sahiptir. PEMFC'nin genel yapısı elektrot, gaz difüzyon katmanı, proton değişim membranı ve katalizör katmanlarından oluşur. PEMFC'nin anot (negatif elektrot) tarafına giren hidrojen gazı (H_2) katalizör tabaka sayesinde proton ve elektronlara ayrışır. Bu ayrışma sonucu oluşan protonlar membrandan geçerek katot tarafa (pozitif elektrot) doğru hareket eder. Elektronlar ise harici bir devre üzerinden katot tarafa doğru akar ve katot tarafa giren oksijen gazı (O_2), protonlar ve elektronlarla reaksiyona girerek elektrik ve su (H_2O) elde edilir. Bu süreç sonucunda yakıt pilinden sürekli olarak elektrik enerjisi elde edilir ve yan ürün olarak sadece su açığa çıkar (Denklem (8)-(10)) (Ayyarao, Polumahanthi, & Khan, 2024).

$$\text{Anot: } 2H_2 \rightarrow 4e^- + 4H^+ \tag{8}$$

$$\text{Katot: } 4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O \tag{9}$$

$$\text{Toplam: } 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \tag{10}$$

Bir PEMFC yığın voltajı, akım-gerilim (I-V) ilişkisi ile açıklanabilen polarizasyon eğrisinden (hücre voltajına karşı hücre akım yoğunluğu) yığın akımının bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir. PEMFC çalışırken, hücre voltajı genellikle hücrenin akım yoğunluğuna (yığın akım) bağlı olarak değişir. Polarizasyon eğrisi, hücrenin belirli bir elektriksel yük altında nasıl davrandığını ve verimliliğini ifade ederek PEMFC'nin çalışma durumunu anlamak için önemli bir araçtır ve hücre performansının analiz edilmesinde kullanılır. PEMFC yığını, seri olarak bağlanan birden fazla yakıt hücresinden oluşur ve yığın voltajı hücre voltajlarının toplamı olarak alınır (G. Sun, Park, & Lin, 2019; Xing, Xiang, Zhu, & Tu, 2022). Bu çalışmada, tüm hücrelerin aynı olduğunu varsayılıp yığın voltajı aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. PEMFC yığın modelini oluşturmak için yığın gücü, ısı üretimi ve çeşitli parametreler arasındaki matematiksel ilişki ile elde edilebilir.

PEMFC'nin kararlı durum davranışı Amphlett vd. (Mann et al., 2000), tarafından önerilen bir elektrokimyasal model kullanılarak elde edilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal modelin genel matematiksel ifadeleri aşağıdaki detaylı olarak verilmiş olup, PEMFC'nin çıkış voltajı ile termal gücü Denklem (11) ve Denklem (12)'den hesaplanabilir:

$$V_{hücre} = V_{Nernst} - V_{aktivasyon} - V_{omik} - V_{konsantrasyon} \tag{11}$$

$$P_{ısı} = N_{hücre}(V_{Nernst} - V_{hücre})i \tag{12}$$

burada V_{Nernst}, Nernst açık devre voltajıdır (V). $V_{aktivasyon}$, V_{omik} ve $V_{konsantrasyon}$ sırasıyla aktivasyon, omik ve konsantrasyon aşırı kaybıdır (V). $P_{ısı}$ ise PEMFC yığını tarafından üretilen ısıdır (W). $N_{hücre}$ ise PEMFC hücrelerinin sayısıdır. Nernst voltaj değeri (V_{Nernst}), çalışma sıcaklığı, H_2 ve O_2 basıncı gibi bazı parametrelere bağlı olup yakıt hücresi akımı sıfıra eşit olduğunda açık devre gerilimini tanımlar ve PEMFC'nin elektriksel özelliklerindeki maksimum değeri gösterir. V_{Nernst} geriliminin matematiksel olarak ifadesi Denklem (13)'te verilmiştir:

$$V_{Nernst} = 1.229 - 8.5x10^{-4}\left(T_{hücre} - 298.15\right) + 4.30x10^{-5}T_{hücre}\left[\ln\left(P_{H_2}\right) + 0.5\ln\left(P_{O_2}\right)\right] \tag{13}$$

$$P_{O_2} = P_{katot} - (RH_{katot}P_{H_2O,doy}) - \frac{0.79}{0.21}P_{O_2}\exp\left(\frac{0.219\left(\frac{i}{A_{hücre}}\right)}{T_{hücre}^{0.832}}\right) \tag{14}$$

$$P_{H_2} = 0.5RH_{anot} * P_{H_2O,doy}\left[\left(\exp\left(\frac{1.635\left(\frac{i}{A_{hücre}}\right)}{T_{hücre}^{1.334}}\right)\frac{RH_{katot}P_{H_2O,doy}}{P_{anot}}\right)^{-1} - 1\right] \tag{15}$$

$$\log\left(P_{H_2O,doy}\right) = 2.95x10^{-2}(T_{hücre} - 273.15) - 9.18x10^{-5}\left(T_{hücre} - 273.15\right)^2 + 1.44x10^{-7}\left(T_{hücre} - 273.15\right)^3 - 2.1794 \tag{16}$$

burada $T_{hücre}$, P_{H2}, P_{O2}, $P_{H2O,doy}$, P_{anot} ve P_{katot} sırasıyla yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını, hidrojenin kısmı basıncını (atm), oksijenin kısmı basıncını (atm), suyun doyma basıncı (atm), anot kısmi basıncını (atm) ve katot kısmi basıncını (atm), temsil etmektedir. RH_{anot} ve RH_{katot} sırasıyla anot ve katot elektrottaki buharın bağıl nemidir ve genellikle 1 olarak alınır (Chen & Wang, 2019). Yakıt

hücresinin giriş tarafındaki akış kanallarında reaktan kısmi basınçları, giriş akışlarının nemlenme düzeyine ve oksijen/hidrojen tüketim oranlarına göre değişebilir (Kandidayeni, Macias, Khalatbarisoltani, Boulon, & Kelouwani, 2019). Yakıt hücresinin potansiyeli (akım sıfırdan farklı olduğunda) aktivasyon, omik ve konsantrasyon kayıpları nedeniyle her zaman Nernst voltajından küçüktür. Bu kayıpların her biri yakıt hücresinin gerçek çalışma şartları altında Nernst potansiyelinden daha düşük bir çalışma voltajına yol açar. Nernst potansiyeli, sadece elektrokimyasal reaksiyonların termodinamik potansiyelini belirtmesine rağmen, gerçek sistemlerde bu kayıplar da göz önünde bulundurulmalıdır. Aktivasyon aşırı potansiyeli esas olarak PEMFC elektrotunun yüzeyinde aktive edilen elektrokimyasal reaksiyonun yavaş hızından kaynaklanır ve elektrot reaksiyonlarının başlaması için gereken ek voltaj olarak bilinir. Bu kayıp, özellikle düşük akım yoğunluğu bölgelerinde belirgin olup, elektrot reaksiyonlarının kinetiği ile ilişkilidir ve Denklem (17)'de verildiği gibi hesaplanır:

$$V_{aktivasyon} = -\left[\xi_1 + \xi_2 T_ç + \xi_3 T_ç \ln\left(\left(\frac{P_{O_2}}{5.08} \right) x10^6 \exp\left(\frac{-498}{T_ç} \right) \right) + \xi_4 T_ç \ln(i) \right] \tag{17}$$

burada ξ_1, ξ_2, ξ_3 ve ξ_4 sırasıyla kinetik, termodinamik ve elektrokimyasal temellere sahip teorik denklemlere dayanan yarı ampirik katsayılardır. Bu parametreler transfer katsayısı, değişken akım yoğunluğu, evrensel gaz sabiti, Faraday sabiti ve aktarılan elektron sayısına dayalı bir termodinamik ilişki olan Butler-Volmer denkleminin çözülmesiyle hem anot hem de katot tarafı için elde edilir (Y. Jiang, Zhang, & Huang, 2023; Niya & Hoorfar, 2014). Omik aşırı potansiyeli, elektronların ve protonların hücre bileşenleri aracılığıyla taşınmasından kaynaklanır. Taşınması sırasında elektronların hareketi belirli bir dirençle karşılaşır. Bu direnç, malzemenin türüne, yapısına ve kalınlığına bağlıdır. Daha yüksek direnç, elektronların geçişini zorlaştırır ve bu da daha büyük bir aşırı potansiyele neden olur. Önerilen bu matematiksel modelde membranın tüm önemli parametrelerini içerecek şekilde direnç için genel bir ifade tanımlanmıştır.

$$V_{omik} = i\left(R_{membran} + R_c \right) \tag{18}$$

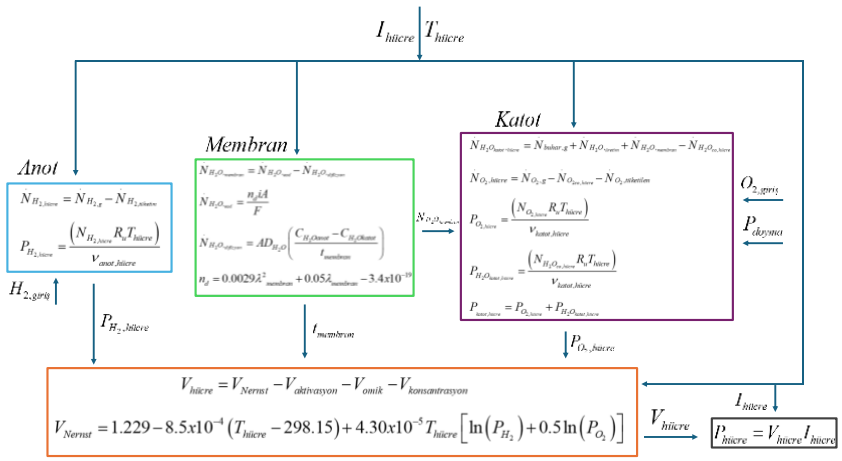
$$R_{membran} = \frac{\rho_{membran} t_{membran}}{A} \tag{19}$$

$$\rho_{membran} = \frac{181.6\left[1+0.03\left(\frac{i}{A_{hücre}}\right)+0.062\left(\frac{T_{hücre}}{303}\right)^{2}\left(\frac{i}{A_{hücre}}\right)^{2.5}\right]}{\left[\lambda_{membran}-0.634-3\left(\frac{i}{A_{hücre}}\right)\right]*\exp\left[4.18\left(\frac{T_{hücre}-303}{T_{hücre}}\right)\right]} \quad (20)$$

burada, $R_{membran}$ membranın direncidir (Ω). R_c ise protonların membrandan transferine karşı dirençtir ve genellikle sabit kabul edilir (Ω). $\rho_{membran}$, $t_{membran}$, $A_{hücre}$ ve $\lambda_{membran}$ sırasıyla elektron akışı için membranın spesifik direncini (Ωcm), membranın kalınlığını (cm), hücrenin aktif yüzey alanını (cm^2) ve membranın hazırlanma prosedüründen etkilenen anot gazının bağıl nem ve stokiyometri ilişkisinin bir fonksiyonunu temsil etmektedir (Chugh et al., 2020). PEMFC'den çekilen akım miktarına ve diğer fiziksel parametrelere bağlı olarak yakıt hücresinin çıkış voltajı düşer. Bu kayıp, kütle taşınımı veya konsantrasyon kaybı olarak hesaplanır. Konsantrasyon aşırı kayıpları, reaktanın zamanla reaksiyon yüzeyine hareket edememesi durumunda yüksek yük akım yoğunluğunun neden olduğu voltaj kaybını ifade eder. Bu kayıplar kütle taşınımı sırasında hidrojen ve oksijen konsantrasyonlarını etkiler. Bu durumda gazların kısmi basınçlarının azalmasına neden olur. Kütle taşınımına bağlı konsantrasyon aşırı potansiyeli Denklem (21)'de verildiği gibi hesaplanır:

$$V_{konsantrasyon} = -b\ln\left(1-\frac{I_{hücre}}{I_{max}}\right) \quad (21)$$

burada b, hücreye ve çalışma durumuna bağlı olan parametrik bir katsayıdır (V). I ise hücrenin gerçek akım yoğunluğunu (A/cm^2) temsil eder. Önerilen bu modelde kullanılan PEMFC'nin alt sistemleri için hesaplama sürecinin basitleştirilmiş akış diyagramını Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PEMFC'nin alt sistem modellemesi için akış diyagramının şematik görünümü

PEMFC verimliliği, hücre çıkış voltajı ile teorik hücre voltajı arasındaki oran olarak tanımlanabilir. Bu aynı zamanda üretilen elektriğin üretilen hidrojene oranı olarak da tanımlanabilir.

$$\eta_{PEMFC} = \frac{V_{hücre} I_{hücre}}{W_{H_2}} \tag{22}$$

$$N_{H_2} = \frac{I_{hücre}}{nF} \tag{23}$$

$$W_{H_2} = \Delta H \frac{I_{hücre}}{nF} \tag{24}$$

burada W_{H2} tüketilen hidrojenin watt cinsinden enerji değeridir. Faraday yasasına göre tüketilen hidrojen (N_{H2}) üretilen akımla orantılıdır. ΔH, hidrojenin yüksek ısıtma değeridir (HHV) (286 kJ/mol). Denklem (23) ve Denklem (24)'teki değerler Denklem (22)'de yerine konularak, PEMFC'nin verimliliği için oluşturulan matematiksel ifade Denklem (25)'e dönüştürülür (Mogorosi, Oladiran, & Rakgati, 2020):

$$\eta_{PEMFC} = \frac{V_{hücre}}{1.482} \tag{25}$$

Bu denklemler, bir PEMFC'nin performansını modellemek için temel bileşenlerdir. PEMFC'li araçların matematiksel modellemesi yakıt hücresinin, elektrik motorunun, bataryanın ve araç dinamiklerinin detaylı bir şekilde modellenmesini gerektirir. Bu modeller, enerji yönetim stratejilerinin optimizasyonu ve aracın performansının iyileştirilmesi için kullanılır. Genellikle sayısal simülasyonlar ve kontrol algoritmaları dahil edilerek geliştirilir. Böylece, yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan denklemlere dayanarak PEMFC'nin matematiksel modeli oluşturulabilir. Önerilen bu matematiksel modelde PEMFC yığınının parametreleri ve çalışma koşulları Tablo 2'de listelenmiştir.

Tablo 2. PEMFC modeline ait elektrokimyasal parametreler

Parametreler	Değer	Referans
$N_{hücre}$	150	Bu çalışma
$A_{hücre}$	180 cm^2	Bu çalışma
$T_{hücre}$	40 ºC, 60 ºC ve 80 ºC	Bu çalışma
$t_{membran}$	Nafion 115 ve Nafion 117	Bu çalışma
P_{anot}	1 atm	(Qin, Du, Fan, Chang, & Yin, 2017)
P_{katot}	1.6 atm	(Qin et al., 2017)
b	-0.016 V	(Jia, Li, Wang, Cham, & Han, 2009)
ξ_1	-0.948	(Mann et al., 2000)
ξ_2	0.00304	(Mann et al., 2000)
ξ_3	$7.6x10^{-5}$	(Mann et al., 2000)
ξ_4	$-1.93x10^{-4}$	(Mann et al., 2000)
I_{max}	1.5 A/cm^2	(Outeiro, Chibante, Carvalho, & De Almeida, 2008)
$\lambda_{membran}$	20	(Rezk, Olabi, Ferahtia, & Sayed, 2022)
R_c	$1x10^{-4}\Omega$	(Rezk et al., 2022)
RH_{anot}	1	(Miao, Chen, Zhao, & Demsas, 2020)
RH_{katot}	1	(Miao et al., 2020)

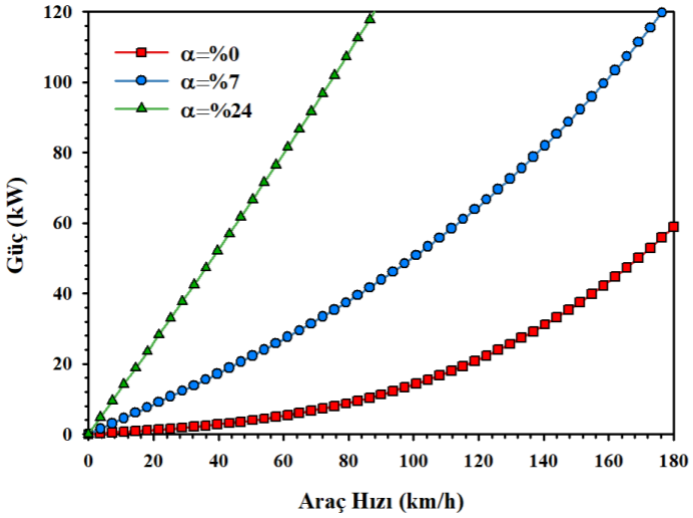
Bir PEMFC'nin çalışması için yardımcı ekipmanlara ihtiyacı vardır. Bu ekipmanlar, reaktanların beslenmesine ve nemlendirilmesine, yığının ve reaktanların sıcaklık regülasyonuna olanak tanır. Ayrıca, elektrik motorları, bataryalar, DC/DC dönüştürücüler, genel sistem soğutma devresi ve diğer birçok bileşen de gereklidir. Hibrit bir sistemde DC/DC dönüştürücü, yük gücü gereksinimlerini karşılamak ve DC bara voltajını beklenen değerde sabit tutmak için güç kaynaklarının güç akışını koordine etmede önemli bir bileşendir. PEMFC ve lityum piller, aracı sürmek için elektrik motoruna enerji sağlamak üzere enerji yönetim sistemi tarafından kontrol edilir. Araç için talep edilen güç ise hava direnci, araç ivmesi ve yuvarlanma sürtünmesi ile belirlenir. PEMFC tek yönlü bir DC-DC aracılığıyla yüksek voltaj veri yoluna bağlanır ve batarya, en yüksek enerjiyi sağlamak ve frenleme enerjisini geri kazanmak için kullanılabilir. PEMFC ve lityum bataryanın toplam çıkış gücü Denklem (26) ile belirlenebilir:

$$P_{PEMFC} = \frac{1}{\eta_{DC}}\left(P_m + P_{batarya}\right) \quad (26)$$

burada PEMFC yakıt hücresinin çıkış gücü iken, $P_{batarya}$ bataryanın çıkış gücüdür. $P_{batarya} > 0$ batarya deşarjını, $P_{batarya} < 0$ ise batarya şarjını temsil eder (Z. Sun, Wang, & Chen, 2023).

3. Bulgular ve Tartışma

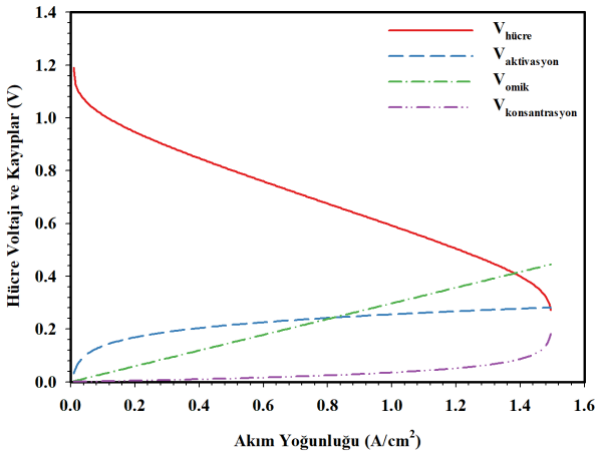
Araçlarda güç ünitesi seçerken elektrik motorunun ihtiyaç duyduğu maksimum gücü hesaplamak önemlidir. Bu güç, maksimum hız, hızlanma, eğim ve aracın diğer özellikleri veya sürüş koşulları ile ilişkili parametrelerle sınırlıdır. Bu çalışmada önerilen modellemede aracın düz bir yol, üst geçit ve eğimli yollara karşılık gelen eğimler dikkate alınarak sırasıyla %0, %7 ve %24'lük eğim oranlarında güç ihtiyaçlarını belirlenmiştir. Şekil 3'te bir aracın farklı eğimlerde hıza karşı elektrik gücü talebi görülmektedir.



Şekil 3. Farklı eğimlerde aracın hızına karşı güç değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 3 incelendiği zaman, düz bir yolda 180 km/saat hızla hareket etmek için tekerleğin 58 kW güce ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Düz yolda hareket ederken aracın güce olan ihtiyacı büyük ölçüde hızın karesi ile artan aerodinamik direnç tarafından belirlenir. Bu durum, enerji verimliliği çalışmalarında ve hız sınırlarının belirlenmesinde dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Benzer şekilde maksimum motor gücünde (113 kW) %24 eğim ve %7 eğimde 77 km/h ve 158 km/h hıza ulaşılır. Veerendra vd.'nin yaptığı çalışmada %0, %4, %7 ve %24'lük eğimli yollara karşılık gelen eğimler ile araç düz bir yolda 177 km/h hızla hareket edebilmek için aracın 71 kW'lık güce sahip olmasını belirtmişlerdir. Düz yolda yüksek hızların elde edilmesinin motor açısından daha az enerji tüketimi gerektirdiği anlamına gelir. Maksimum motor gücünde %24 eğimde 75 km/h ve %7

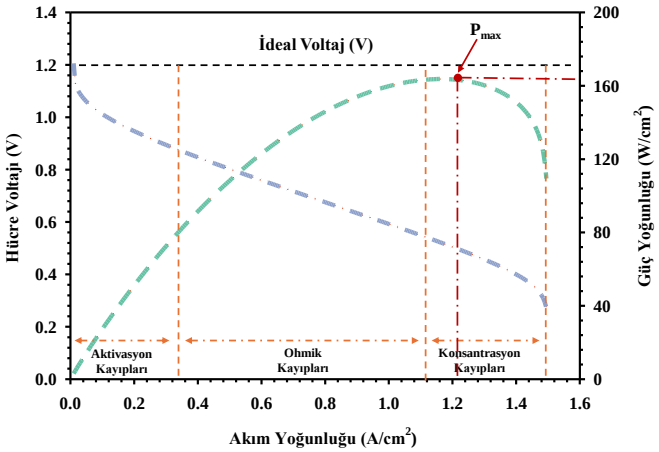
eğimde 155 km/h hıza ulaşmıştır. Ancak eğim arttıkça, motorun hız kaybını önlemek ve araç yükünü taşımak için daha fazla çalışması gerekir. Yüksek eğimler, motorun daha fazla güç üretmesini gerektirdiği için enerji tüketimini de önemli ölçüde artırır (S. Jiang, Wang, Zhang, Bai, & Xu, 2019; Veerendra, Mohamed, Leung, & Shah, 2021). Çünkü, eğim arttıkça yerçekimi kuvvetinin etkisiyle aracın daha fazla güç tükettiğini ve %24 gibi yüksek bir eğimde aracın güç ihtiyacı yerçekimine karşı yapılan işin artması ile hızla artar. Ayrıca, daha düşük eğimlerde aynı güçle daha yüksek hızlara ulaşılabileceğini ve yerçekiminin etkisi ile %24 eğime göre daha az bir hıza sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, daha düşük eğimli yollarda enerji tüketiminin ve aracın performansının daha verimli olacağını gösterir (Donkers, Yang, & Viktorović, 2020). PEMFC'li hibrit araçlar eğimli yollarda daha az enerji tükettiklerinden dolayı motor gücü doğrudan mekanik harekete dönüşmemektedir. Çünkü elektrik motorlarıyla hareket sağlanmaktadır ve bu motorlar eğimli yollarda yerçekimi etkisini aşmak için daha az güç harcamaktadır. Aynı zamanda düz yolda aerodinamik dirençten dolayı harcanan enerjiyi minimize edebilir ve bu da daha uzun menzil ve daha yüksek enerji verimliliği sağlar. Bu çalışmada PEMFC'nin çıkış gerilimi ampirik bir model kullanılarak hesaplanmıştır. Bu model sağlam, basit ve esnek özelliklere sahip yakıt hücresinin gerçek dünya çalışma koşullarındaki performansını tahmin edebilecek şekilde ele alınmıştır. Şekil 4, PEMFC'nin 1 atm çalışma basıncında performansını ve farklı hücre kayıplarını akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösteren genel bir polarizasyon eğrisini temsil etmektedir.



Şekil 4. PEMFC modeline ait aşırı potansiyeller

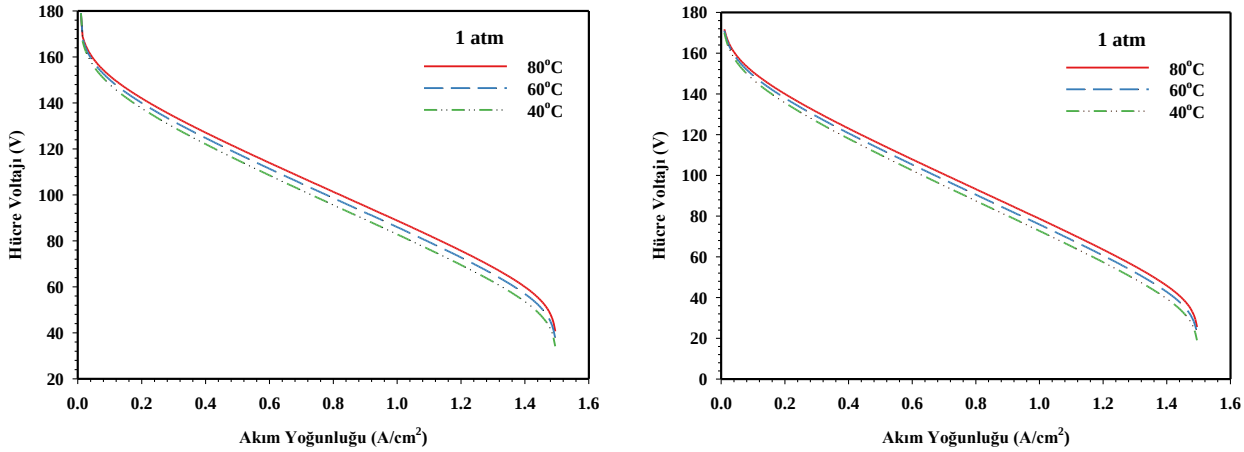
Şekil 4'te yakıt hücresinden daha fazla akım çekildikçe gerilim kayıplarının arttığı görülmektedir. Sonuçlara göre en önemli katkılar aktivasyon ve omik aşırı potansiyellerde görülmektedir. Bu bulgular elektrottaki kimyasal azalmaların yavaş kinetiği ve iyon transfer kısıtlamaları ile ilişkilidir. Öte yandan, konsantrasyon aşırı potansiyeli hücre polarizasyonu üzerinde en küçük etkiye sahiptir. Bu durum, hücre performansının daha çok aktivasyon ve omik kayıplardan etkilendiğini ve konsantrasyon kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ortaya koyar. Genel

olarak düşük güç yoğunluğa sahip bölgelerde aktivasyon aşırı kayıplarından dolayı hücre potansiyelinde bir düşüş meydana gelirken, omik bölgede ise orta güç yoğunluğunda hücre potansiyelinde doğrusal bir düşüş vardır. Ayrıca, akım yoğunluğunun yüksek olduğu bölgede kütle kayıplarından dolayı polarizasyon eğrisinde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. Polarizasyon eğrisinin oluşumunun ardındaki temel prensip, yakıt hücresindeki elektrokimyasal reaksiyonun kinetik yasasıdır. Şekil 5'te PEMFC modeline ait akım-voltaj (I-V) ve güç-voltaj (P-V) eğrisinin genel görünümü verilmiştir.



Şekil 5. PEMFC modeline polarizasyon ve güç eğrisi

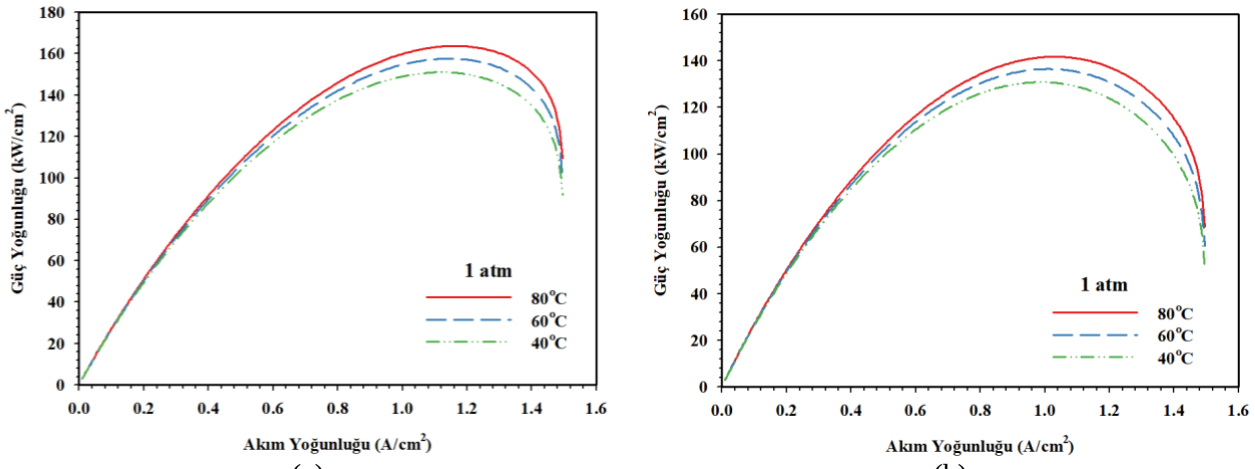
Hücre voltajını akım yoğunluğuna göre gösteren polarizasyon ve güç eğrisi PEMFC'leri karakterize etmek için kullanılmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça açık devre voltajı azalmaktadır. Açık devre voltajı, hücrenin yakıt ve oksidan sağlandığında herhangi bir yük bağlı olmadığında elde edilen maksimum gerilimi ifade eder (yaklaşık 1,2 V). Şekil 5'te gösterildiği gibi PEMFC tarafından sağlanan akım, hidrojen akış hızının doğrusal bir fonksiyonu olan difüzyon sınır akımına yakın veya eşittir. Hücreden akım çekilmediğinde (açık devre voltajı) gerilim en yüksek değerinde olmasına rağmen, güç değeri sıfırdır. Akım arttıkça hücre voltajı düşmeye başlar, fakat güç artar. Belli bir noktada PEMFC maksimum güce (P_{max}) ulaşır ve bu nokta hem hücre tasarımı hem de çalışma koşulları için optimize edilmesi gereken kritik bir nokta olarak adlandırılır. PEMFC çalışma sıcaklığı, reaktanların bağıl nemi ve hava beslemesindeki aşırı stokiyometri gibi diğer çalışma koşulları da mevcut güç potansiyel aralığının belirlenmesine katkıda bulundukları sürece çok önemlidir. PEMFC'lerde membranlarının kalınlıkları geniş bir aralıkta değişebilmektedir ve membran kalınlığının seçimi esas olarak membran boyunca basınç farkına bağlıdır. Çünkü, yakıt hücresi membranlarının iyonik iletkenliği kalınlık ve malzeme özelliklerinin bir fonksiyonudur. Farklı membran kalınlığına sahip PEMFC yığın modelin sıcaklığın polarizasyon eğrisi üzerindeki etkisi de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6'da önerilen matematiksel model tarafından tahmin edilen PEMFC yığını için sıcaklığın etkisini karşılaştırmaktadır.



Şekil. 6. Farklı membran kalınlığına sahip PEMFC yığın modelinde sıcaklığın etkisi a) Nafion 115 b) Nafion 117

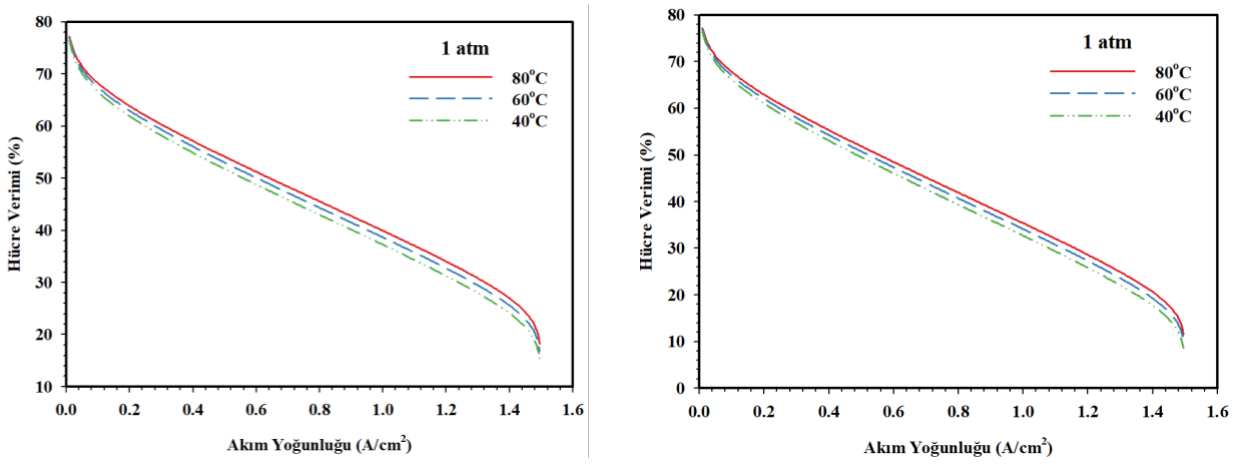
Şekil 6 incelendiği zaman, PEMFC yığının performansı diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında akım yoğunluğunun daha yüksek değerleri için istikrarlı bir şekilde artar. PEMFC modelinde kullanılan Nafion 115 membranı için sıcaklık değişimi (80°C, 60°C ve 40°C) hücre voltajı ve akım yoğunluğuna bağlı olarak düşmektedir (Şekil 6(a)). En yüksek hücre voltajının düşük akım yoğunluğunda ve yüksek sıcaklıkta (80ºC) olduğu belirlenmesine rağmen, 60ºC ve 40ºC'de ise hücre voltajında düşüş görülmektedir. Özellikle, daha yüksek sıcaklıklarda hücre voltajı daha yüksek seviyelerde olduğundan sıcaklığın hücre performansını olumlu etkilediğini göstermektedir. PEMFC yığının performansı diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında, akım yoğunluğunun daha yüksek değerleri için artmaktadır. Öte yandan, modelde kullanılan Nafion 117 membranı için de benzer bir eğilim gözlenmektedir. Yine üç farklı sıcaklıkta (80°C, 60°C ve 40°C) ölçülen hücre voltajları akım yoğunluğunun artmasıyla azalmaktadır. 80ºC sıcaklıkta hücre voltajı en yüksek değerdedir ve daha düşük sıcaklıklarda (60°C ve 40°C) bu değer azalmaktadır. Sıcaklığın 40ºC'den 80ºC'ye yükselmesiyle yığın voltajındaki artışın 1,2 A/cm^2 akım yoğunluğunda yaklaşık %20 olduğu belirlenmiştir. Öte yandan PEMFC yığının 0,4-1,0 A/cm^2 akım yoğunluğunda çalıştırıldığında yığın gerilimindeki artış yaklaşık olarak %15-19 civarındadır. Omik ve konsantrasyon kayıplarının önemsiz olduğu düşük akım yoğunluklarında (i<0,2 A/cm^2), PEMFC'nin çalışma basıncının aynı olduğu durumlarda hücrenin çalışma sıcaklığındaki farklılığa rağmen hücre performansları benzer şekilde davranır. Bu durum, farklı membran kalınlıklarına sahip PEMFC'lerin aynı sıcaklıkta benzer reaksiyon kinetiğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, bu koşullar altında aktivasyon aşırı kayıplarının karşılaştırılabilir ve benzer aktivasyon aşırı kayıplarına yol açar. Öte yandan, daha büyük akım yoğunluklarında (yani i>0,6 A/cm^2), yakıt hücresi daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans gösterir ve bu da konsantrasyon kaybını azaltır. Aynı zamanda bu

durum, daha düşük aktivasyon aşırı potansiyeline yol açan daha hızlı reaksiyon kinetiğine atfedilir. Akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak hidrojen geçişinin neden olduğu voltaj kaybının PEMFC modeli üzerindeki etkisi ihmal edilebilir. Omik aşırı polarizasyon bölgesinde, PEMFC yığın modelinde polarizasyon eğrisi yığının direncini temsil eden eğim ile yaklaşık olarak doğrusal bir ilişkiye sahiptir (Y. Zhao, Luo, Yang, Chen, & Sui, 2024). Düşük akım yoğunluğu ve yüksek sıcaklıkta üretilen su, membranı difüzyonu sayesinde etkili bir şekilde nemlendiremediğinden omik direnç artabilir ve net voltaj düşebilir. Fakat, yüksek akım yoğunluğunda katotta su üretim hızı artarak, membranın su içeriğinin iyileştirilmesine ve hücrenin performansının yükselmesine yardımcı olur. PEMFC yığın sıcaklığının daha fazla artırılması membranın dehidrasyonuna da yol açabilir. Bu durumda proton iletkenliğinin azalmasına ve dolayısıyla PEMFC'nin performansının düşmesine neden olabilir. Araç uygulamalarında özellikle hibrit araçlarda, optimum sıcaklık aralığında çalışmanın hem performans hem de uzun ömür açısından kritik olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Aynı zamanda sıcaklığa ve membran kalınlığına bağlı olarak basıncın optimize edilmesi sistemin verimliliğini ve ekonomik olarak uygulanabilirliğini dengelemede önemlidir. Aynı çalışma koşulları altında PEMFC modelin negatif yük artışlarının, pozitif yük artışlarının çalışmalarına kıyasla yakıt hücresinin daha iyi performans (yani belirli bir akım yoğunluğu için daha yüksek hücre voltajı) sergilediği fark edilmiştir. Bu durum, PEMFC'lerde kütle kaybının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu bir bölgede çalıştırılmasını veya hücre yığınlarının, sınırlayıcı akım yoğunluğundan çok daha küçük akım yoğunlukları altında çalıştırılmasını sağlar. 80°C'de PEMFC'nin performansındaki artışın yüksek sıcaklıklarda gaz difüzyonunun ve membran iletkenliğinin artmasıyla açıklanabilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda membran iletkenliği reaktan gazların bağıl neminin ve membrandaki su içeriğinin azalması nedeniyle azalır. Şekil 7'de farklı membran kalınlığına sahip PEMFC yığını modeline ait güç yoğunluğu (kW/cm²) ile akım yoğunluğu (A/cm²) arasındaki P-V eğrileri verilmiştir.



Şekil 7. Farklı membran kalınlığına sahip PEMFC yığın modeline ait P-V eğrileri a) Nafion 115 b) Nafion 117

Şekil 7 incelendiğinde, güç eğrilerinden yüksek akım yoğunluğunda maksimum güç çıkışının daha yüksek olmasına rağmen, güç çıkışındaki artışın maksimum akım yoğunluğunun artışı kadar doğrusal olmadığı görülmektedir. Ayrıca, her iki membran türü için de sıcaklığın performansa etkisi açıkça görülmektedir. Hem Nafion 115 hem de Nafion 117 membran için 80°C'de en yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu durum önerilen hibrit aracın PEMFC sisteminin en verimli şekilde çalışması için bu sıcaklıkta tutulması gerektiğini gösterir. Sıcaklık azaldıkça güç yoğunluğunda belirgin bir azalmanın olması yüksek sıcaklığın elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırması ve membranın proton iletkenliğini artırmasıyla açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça elektrokimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir ve elektrot yüzeyinde daha fazla reaksiyonun olmasına ve daha yüksek bir akım yoğunluğunun elde edilmesine olanak tanır. Aynı zamanda, membran sıcaklığı arttıkça, proton iletkenliği de artar. Bu durum protonların membran boyunca daha hızlı hareket etmesini sağlar ve omik kayıpları azaltır. Şekil 7'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça güç yoğunluğu başlangıçta artmasına rağmen, belirli bir noktadan sonra güç yoğunluğu düşmeye başlamaktadır. Bu, yüksek akım yoğunluklarında membran direncinin artması ve reaktantların difüzyon limitlerine ulaşılması gibi nedenlerle açıklanabilir. Belirli bir akım yoğunluğuna ulaşıldığında membran direnci ve reaktantların difüzyon limitlerine ulaşılması gibi nedenlerden dolayı güç yoğunluğu düşmeye başlar. Hibrit araçlarda bu düşüş yüksek güç taleplerinde performans kaybına yol açabilir. Bu nedenle, yakıt hücresinin optimum çalışma noktasının iyi belirlenmesi ve bu noktanın üzerinde çalışmaktan kaçınılması önemlidir. Çünkü, membran boyunca proton hareketinin yavaşlamasına ve elektrot yüzeyinde reaktant eksikliğine yol açar. Ayrıca, modelde kullanılan Nafion 115 membranın (daha ince membran) daha yüksek güç yoğunluğu sağladığını ve daha ince bir membranın daha düşük iç direnç sunarak daha yüksek performans elde edilmesine neden olduğu belirlenmiştir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, hibrit araçlar için PEMFC'nin optimum akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu aralığında çalıştırılması önemlidir. Bu, sistemin en verimli şekilde çalışmasını sağlar ve yüksek performans ile uzun ömürlülüğü sağlayabilir. Çalışma sıcaklığının artmasıyla maksimum güç çıkışının artmasına ek olarak, yüksek yük koşullarında çalışma verimliliği de artmaktadır. Hibrit sistemler için önerilen matematiksel modelde sıcaklık değişimlerine bağlı olarak verimlilikler farklılık gösterebilir (Şekil 8).



Şekil 8. Farklı membran kalınlığına sahip PEMFC yığın modeline ait verimleri a) Nafion 115 b) Nafion 117

Şekil 8'de verilen sonuçlara göre, maksimum akım yoğunluğunun artmasıyla tepe güç noktasındaki verimlerin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Termodinamik ve Faraday verimlilikleri göz önüne alındığında, Nafion 115 membranın daha ince bir membran olması nedeniyle proton iletkenliği daha yüksektir. Bu durum, protonların daha hızlı ve verimli bir şekilde hareket etmesini sağlayarak omik aşırı kayıpları azaltır ve verimliliğini artırır. Şekil 7 ve 8'de sunulduğu gibi maksimum güç çıkış noktasındaki verimlilik (160,1 kW, 152,2 kW ve 141,3 kW) sırasıyla yaklaşık olarak %38,35, %34,16 ve %31,49'dir. Bu sonuçlar, maksimum akım yoğunluğunun artmasıyla tepe güç noktasındaki verimlerin azaldığını göstermektedir. Önerilen modelde 80°C'de Nafion 115 membranın verimliliği artmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklıklar proton iletkenliğini ve elektrokimyasal reaksiyon hızını artırır. Önerilen modelde Nafion 117 membranın daha kalın bir membran olmasından dolayı iç direncin artmasıyla (yani omik kayıpların artışı) güç yoğunluğu nispeten düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, hibrit araçlar için PEMFC'nin optimum akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu aralığında çalıştırılması önemlidir. Bu, sistemin en verimli şekilde çalışmasını sağlar ve yüksek performans ile uzun ömürlülüğü sağlayabilir. Çalışma sıcaklığının artmasıyla maksimum güç çıkışının artmasına ek olarak, yüksek yük koşullarında çalışma verimliliği de artmaktadır. Hibrit sistemler için önerilen matematiksel modelde kullanılan Nafion 115 ve Nafion 117 membranlarının verimlilikleri sıcaklık değişimlerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 8'de verilen sonuçlara göre, maksimum akım yoğunluğunun artmasıyla tepe güç noktasındaki verimlerin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda Nafion 117 membranın performansı artmasına rağmen, bu artış Nafion 115 membran kadar belirgin değildir. Düşük sıcaklıklarda (örneğin: 40°C) her iki membran türü de daha düşük verimliliğe sahiptir. Çünkü düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal reaksiyonlar yavaşlar ve proton iletkenliği azalır. Ancak, Nafion 115 membranın ince yapısı düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek verimlilik sağlar. Genel olarak, yüksek sıcaklıklarda her iki membran da daha yüksek verimlilik ve güç yoğunluğu sergilediği ve güç

yoğunluğu arttıkça başlangıçtaki verimlilik değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak çok yüksek akım yoğunluklarında membran direnci ve reaktant difüzyon limitleri nedeniyle verimlilik düşmeye başlar. Hibrit araçlar yüksek verimlilik ve performans gerektirdiğinden dolayı, Nafion 115 membran yüksek proton iletkenliği ve daha düşük omik aşırı kayıplar sayesinde hibrit araçlar için daha uygun bir seçim olabilir. Hibrit araçlarda kullanılan PEMFC'nin performansı sıcaklık yönetimi ile doğrudan ilişkilidir. Araçlarda sıcaklık kontrol sistemleri optimize edilerek yakıt hücresinin ideal çalışma sıcaklığına (örneğin: 80ºC) ulaşması sağlanmalıdır. Tablo 3'te modelleme türüne ve farklı parametrelere bağlı olarak otomotiv uygulamalarında PEMFC'lerin karşılaştırılması listelenmiştir.

Tablo 3. Literatürde bulunan çeşitli otomotiv uygulamalarında PEMFC'lerin temel parametrelerinin karşılaştırılması

Modelleme Türü	Yığın Sayısı	Sıcaklık (ºC)	Yığın Gücü (kW)	Referans
Matematiksel	150	40, 60 ve 80	160	Bu çalışma
Matlab/Simulink	-	60	70	(Dakurah, Solmaz, & Kocakulak, 2024)
Matlab/Simulink	-	60	70	(Dakurah et al., 2024)
MPPT Algoritma	280	57	72.1	(İnci, 2024)
Matematiksel	336	80	51	(Z. Sun et al., 2023)
Matlab/Simulink	200	25	157	(Boyacıoğlu, Kocakulak, Batar, Uyumaz, & Solmaz, 2023)
Matematiksel	220	77	30	(Xing et al., 2022)
Matlab/Simulink	300	-	50	(Luciani & Tonoli, 2022)
Matlab/Simulink	370	55	31.2	(Veerendra et al., 2021)
Matlab/Simulink	381	25	75	(Işıklı, Sürmen, & Gelen, 2021)
Matlab/Simulink	230	60	90	(Biberci & Celik, 2020)
VITM Algoritma	240	75	36	(Xu et al., 2020)
Matlab/Simulink	230	80	90	(Akroot et al., 2019)
Matlab/Simulink	210	80	45	(G. Sun et al., 2019)
Matematiksel	80	-	7	(Waloyo, Nizam, & Saidi, 2018)
Matlab/Simulink	-	80	85	(Andari, Ghozzi, Allagui, & Mami, 2017)
Matlab/Simulink	8	40	50	(Haddad, Mannah, & Bazzi, 2015)

Tablo 3'te görüldüğü gibi otomotiv uygulamalarında PEMFC modelleri için ideal olan parametreler genellikle yığın hücre sayısı, sıcaklık ve güç gibi temel özellikleri içerir. Bu parametreler PEMFC'lerin performansını belirlemede kritik rol oynar ve farklı uygulamalara göre değişiklik gösterebilir. Farklı hücre sayıları ve sıcaklıklarla yapılan modellemeler PEMFC'lerin otomotiv uygulamalarındaki performansının çok çeşitli olabileceğini ve spesifik uygulamalar için optimize edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, hücre sayısı arttıkça elde edilen güç de genel olarak artma

eğiliminde olmasına rağmen, bu durum her modelde geçerli değildir. Bu nedenle otomotiv sektörü gibi yüksek verimlilik ve güvenilirlik gerektiren uygulamalarda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için parametrelerin birlikte ele alınması gerekir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, sıcaklık, basınç ve membran kalınlığı gibi farklı çalışma koşulları için araç uygulamalarında PEMFC yığın performansının matematiksel olarak oluşturulan elektrokimyasal model çalışmasını ele almaktadır. Önerilen bu model PEMFC tasarımı ve optimize edilmesinde kritik rol oynadığı için enerji verimliliğini artırmak ve uygulama koşullarına göre performansı maksimize etmek için önemlidir. Öte yandan, aracın %24 ve %7 eğimlerdeki hızı motorun maksimum gücüyle ilişkilidir ve böylece daha yüksek eğimlerde daha fazla güç harcamak gereklidir. Bu durum, eğimli yollarda motorun daha fazla çalışmasını ve dolayısıyla yakıt verimliliğinin düşmesini sağlar. Oluşturulan matematiksel modele göre PEMFC yığının çalışma sıcaklığının 40^{o}C'den 80^{o}C'ye çıkarılmasının aktivasyon aşırı potansiyelinin ve omik direncin düşmesi nedeniyle PEMFC yığın gerilimini yaklaşık olarak %20 arttırdığı belirlenmiştir. Bu durum, hibrit araçlar için daha yüksek verimlilik anlamına gelmektedir. Aynı zamanda yüksek verimlilik ise enerjinin daha verimli kullanılmasını sağlar. Ayrıca, çalışma sıcaklığının daha da artması membranın dehidrasyonuna neden olabilir. Çalışma basıncı, membranın mekanik mukavemeti ve yakıt hücresi sisteminin güç çıkışındaki net artış/azalış ile sınırlıdır. PEMFC'lerin uzun ömürlülüğü ve güvenilirliği açısından da dikkate alınması gereken bir konudur. 0,2 A/cm^2'den düşük akım yoğunluklarında omik ve konsantrasyon kayıpları önemli olmadığından hücre sıcaklığındaki değişiklikler performansı fazla etkilememektedir. Ancak, daha yüksek akım yoğunluklarında özellikle 0,4-1,0 A/cm^2 aralığında sıcaklığın 40^{o}C'den 80°C'ye yükselmesi yığın voltajında %15-19 civarında bir artış sağlamıştır. Bu durum, sıcaklığın hücre verimliliği üzerinde kritik bir parametre olduğunu ve yüksek akım yoğunluklarında çalışma esnasında daha verimli bir performans elde etmek için sıcaklığın artırılması gerektiğini işaret eder. Bu nedenle, optimum sıcaklık aralığının belirlenmesi ve korunması önemlidir. Geliştirilen bu matematiksel model sayesinde, test edilen çalışma koşulları alanı dahilinde PEMFC yığın performansını makul bir doğrulukla tahmin etmeye yardımcı olacaktır. Bu durumda bilinen çalışma koşulları için PEMFC sisteminden elde edilen net güç çıkışının tahmin edilmesinde faydalı olacaktır. Aynı zamanda hibrit araç tasarımcılarına, belirli çalışma koşulları altında optimum performansı elde etmek için gerekli ayarlamaları yapma imkânı sağlayarak, bu tür modellerin prototip testleri öncesinde maliyet ve zaman tasarrufu sağlayabilir.

Teşekkür

Bulut HÜNER bu yayını Türkiye Cumhuriyeti'nin 100. yılına ithaf etmiştir.

Kaynaklar

Ahmadi, P., Torabi, S. H., Afsaneh, H., Sadegheih, Y., Ganjehsarabi, H., and Ashjaee, M. (2020). The effects of driving patterns and PEM fuel cell degradation on the lifecycle assessment of hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(5), 3595-3608.

Ahmadi, S., Bathaee, S., and Hosseinpour, A. H. (2018). Improving fuel economy and performance of a fuel-cell hybrid electric vehicle (fuel-cell, battery, and ultra-capacitor) using optimized energy management strategy. *Energy Conversion and Management*, 160, 74-84.

Akroot, A., Ekici, Ö., and Köksal, M. (2019). Process modeling of an automotive pem fuel cell system. *International Journal of Green Energy*, 16(10), 778-788.

Andari, W., Ghozzi, S., Allagui, H., and Mami, A. (2017). Design, modeling and energy management of a PEM fuel cell/supercapacitor hybrid vehicle. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 8(1), 273-278.

Asiaban, S., Bozalakov, D., and Vandevelde, L. (2024). Development of a dynamic mathematical model of PEM electrolyser for integration into large-scale power systems. *Energy Conversion and Management: X*, 23, 100610.

Ayyarao, T. S., Polumahanthi, N., and Khan, B. (2024). An accurate parameter estimation of PEM fuel cell using war strategy optimization. *Energy*, 290, 130235.

Baroutaji, A., Arjunan, A., Ramadan, M., Robinson, J., Alaswad, A., Abdelkareem, M. A., and Olabi, A.-G. (2021). Advancements and prospects of thermal management and waste heat recovery of PEMFC. *International Journal of Thermofluids*, 9, 100064.

Biberci, M. A., and Celik, M. B. (2020). Dynamic Modeling and Simulation of a PEM Fuel Cell (PEMFC) during an Automotive Vehicle's Driving Cycle. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 10(3), 5796-5802.

Boyacıoğlu, N. M., Kocakulak, T., Batar, M., Uyumaz, A., and Solmaz, H. (2023). Modeling and Control of a PEM Fuel Cell Hybrid Energy System Used in a Vehicle with Fuzzy Logic Method. *International Journal of Automotive Science And Technology*, 7(4), 295-308.

Chen, Y., and Wang, N. (2019). Cuckoo search algorithm with explosion operator for modeling proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 3075-3087.

Chugh, S., Chaudhari, C., Sonkar, K., Sharma, A., Kapur, G., and Ramakumar, S. (2020). Experimental and modelling studies of low temperature PEMFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15), 8866-8874.

Dakurah, J. E., Solmaz, H., and Kocakulak, T. (2024). Modeling of a PEM Fuel Cell Electric Bus with MATLAB/Simulink. *Automotive Experiences*, 7(2).

Donkers, A., Yang, D., and Viktorović, M. (2020). Influence of driving style, infrastructure, weather and traffic on electric vehicle performance. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 88, 102569.

Dreizler, A., Pitsch, H., Scherer, V., Schulz, C., and Janicka, J. (2021). The role of combustion science and technology in low and zero impact energy transformation processes. *Applications in Energy and Combustion Science*, 7, 100040.

Haddad, A., Mannah, M., & Bazzi, H. (2015). Nonlinear time-variant model of the PEM type fuel cell for automotive applications. *Simulation Modelling Practice and Theory, 51*, 31-44.

Hassan, Q., Viktor, P., Al-Musawi, T. J., Ali, B. M., Algburi, S., Alzoubi, H. M., Al-Jiboory, A. K., Sameen, A. Z., Salman, H. M., and Jaszczur, M. (2024). The renewable energy role in the global energy transformations. *Renewable Energy Focus*, 48, 100545.

Hosseinzadeh, E., Rokni, M., Rabbani, A., and Mortensen, H. H. (2013). Thermal and water management of low temperature proton exchange membrane fuel cell in fork-lift truck power system. *Applied Energy*, 104, 434-444.

Hou, X., Sun, R., Huang, J., Geng, W., Li, X., Wang, L., and Zhang, X. (2024). Energy, economic, and environmental analysis: A study of operational strategies for combined heat and power system based on PEM fuel cell in the East China region. *Renewable Energy*, 223, 120023.

Hüner, B., and Telli, E. (2023). Design and performance analysis of a green house based on hybrid and passive energy systems: A case study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 45(4), 12859-12879.

Igourzal, A., Auger, F., Olivier, J.-C., and Retière, C. (2024). Electrical, thermal and degradation modelling of PEMFCs for naval applications. *Mathematics and Computers in Simulation*, 224, 34-49.

Ijaodola, O., El-Hassan, Z., Ogungbemi, E., Khatib, F., Wilberforce, T., Thompson, J., and Olabi, A. (2019). Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Energy*, 179, 246-267.

İnci, M. (2024). Connecting multiple vehicular PEM fuel cells to electrical power grid as alternative energy sources: A Case Study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 1035-1051.

Işıklı, F., Sürmen, A., and Gelen, A. (2021). Modelling and performance analysis of an electric vehicle powered by a PEM fuel cell on New European Driving Cycle (NEDC). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(8), 7597-7609.

Jia, J., Li, Q., Wang, Y., Cham, Y., and Han, M. (2009). Modeling and dynamic characteristic simulation of a proton exchange membrane fuel cell. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 24(1), 283-291.

Jiang, F., Yuan, X., Hu, L., Xie, G., Zhang, Z., Li, X., Hu, J., Wang, C., and Wang, H. (2024). A comprehensive review of energy storage technology development and application for pure electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, 86, 111159.

Jiang, S., Wang, C., Zhang, C., Bai, H., and Xu, L. (2019). Adaptive estimation of road slope and vehicle mass of fuel cell vehicle. *ETransportation*, 2, 100023.

Jiang, Y., Zhang, X., and Huang, L. (2023). Analysis on pressure anomaly within PEMFC stack based on semi-empirical and flow network models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(8), 3188-3203.

Kahveci, O. (2022). Antimony and boron support to aluminum's hydrolysis performance and an application of PEM fuel cell. *Fuel*, 324, 124782.

Kahveci, O., and Kaya, M. F. (2022a). Hydrogen production from Al–Cu alloy using electric vehicle's waste DC motor coils. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(24), 12179-12188.

Kahveci, O., and Kaya, M. F. (2022b). W-Ir Alaşım Schottky Engel Diyotların Performansının Sonlu Elemanlar Metoduyla İncelenmesi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 38(2), 357-370.

Kandidayeni, M., Macias, A., Khalatbarisoltani, A., Boulon, L., and Kelouwani, S. (2019). Benchmark of proton exchange membrane fuel cell parameters extraction with metaheuristic optimization algorithms. *Energy*, 183, 912-925.

Kaya, K., and Hames, Y. (2019). Two new control strategies: For hydrogen fuel saving and extend the life cycle in the hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18967-18980.

Luciani, S., and Tonoli, A. (2022). Control strategy assessment for improving PEM fuel cell system efficiency in fuel cell hybrid vehicles. *Energies*, 15(6), 2004.

Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. A., Jensen, H. M., Peppley, B. A., and Roberge, P. R. (2000). Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 173-180.

Mert, S., Dincer, I., and Ozcelik, Z. (2012). Performance investigation of a transportation PEM fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 623-633.

Miao, D., Chen, W., Zhao, W., and Demsas, T. (2020). Parameter estimation of PEM fuel cells employing the hybrid grey wolf optimization method. *Energy*, 193, 116616.

Mogorosi, K., Oladiran, M. T., and Rakgati, E. (2020). Mathematical modelling and experimental investigation of a low temperature proton exchange membrane fuel cell. *Energy and Power Engineering*, 12(11), 653.

Mulach, J. (2024). Toyota Mirai price cut by 60 per cent as hydrogen demand dies. Retrieved from https://www.canberratimes.com.au/story/8539771/toyota-mirai-price-cut-by-60-per-cent-as-hydrogen-demand-dies/

Niya, S. M. R., and Hoorfar, M. (2014, July). Determination of Activation losses in proton exchange membrane fuel cells. *International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology* (s. 1-4). Boston, USA.

Ogungbemi, E., Ijaodola, O., Khatib, F. N., Wilberforce, T., El Hassan, Z., Thompson, J., Ramadan, M., and Olabi, A. G. (2019). Fuel cell membranes–Pros and cons. *Energy*, 172, 155-172.

Olabi, A. G., Wilberforce, T., and Abdelkareem, M. A. (2021). Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*, 214, 118955.

Omran, A., Lucchesi, A., Smith, D., Alaswad, A., Amiri, A., Wilberforce, T., Sodre J. R., and Olabi, A. (2021). Mathematical model of a proton-exchange membrane (PEM) fuel cell. *International Journal of Thermofluids*, 11, 100110.

Outeiro, M., Chibante, R., Carvalho, A., and De Almeida, A. (2008). A parameter optimized model of a proton exchange membrane fuel cell including temperature effects. *Journal of Power Sources*, 185(2), 952-960.

Özdoğan, E., Hüner, B., Süzen, Y. O., Eşiyok, T., Uzgören, İ. N., Kıstı, M., Uysal, S., Selçuklu, S. B., Demir, N., and Kaya, M. F. (2023). Effects of tank heating on hydrogen release from metal hydride system in VoltaFCEV Fuel Cell Electric Vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(18), 6811-6823.

Paraschiv, L. S., and Paraschiv, S. (2023). Contribution of renewable energy (hydro, wind, solar and biomass) to decarbonization and transformation of the electricity generation sector for sustainable development. *Energy Reports, 9*, 535-544.

Qin, Y., Du, Q., Fan, M., Chang, Y., and Yin, Y. (2017). Study on the operating pressure effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell power system. *Energy Conversion and Management*, 142, 357-365.

Rezk, H., Olabi, A., Ferahtia, S., and Sayed, E. T. (2022). Accurate parameter estimation methodology applied to model proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 255, 124454.

Sun, G., Park, S., and Lin, Z. (2019). Modeling and Simulation of PEM Fuel Cell/Battery Hybrid Vehicle. *Journal of System Simulation*, 30(12), 4816-4824.

Sun, Z., Wang, Y., and Chen, Z. (2023). Coordination control strategy for PEM fuel cell system considering vehicle velocity prediction information. *ETransportation*, 18, 100287.

Tzelepis, S., Kavadias, K. A., Marnellos, G. E., and Xydis, G. (2021). A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111543.

Usmanov, U., Ruzimov, S., Tonoli, A., and Mukhitdinov, A. (2023). Modeling, simulation and control strategy optimization of fuel cell hybrid electric vehicle. *Vehicles*, 5(2), 464-481.

Veerendra, A. S., Mohamed, M. R., Leung, P. K., and Shah, A. A. (2021). Hybrid power management for fuel cell/supercapacitor series hybrid electric vehicle. *International Journal of Green Energy*, 18(2), 128-143.

Vichard, L., Steiner, N. Y., Zerhouni, N., and Hissel, D. (2021). Hybrid fuel cell system degradation modeling methods: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 506, 230071.

Waloyo, H. T., Nizam, M., and Saidi, H. (2018, October). Model-based simulation for hybrid fuel cell/battery/ultracapacitor electric vehicle. *5th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT)* (s. 112-115). Surakarta, Indonesia.

Xing, L., Xiang, W., Zhu, R., and Tu, Z. (2022). Modeling and thermal management of proton exchange membrane fuel cell for fuel cell/battery hybrid automotive vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3), 1888-1900.

Xu, J., Zhang, C., Fan, R., Bao, H., Wang, Y., Huang, S., Chin, C. S., and Li, C. (2020). Modelling and control of vehicle integrated thermal management system of PEM fuel cell vehicle. *Energy*, 199, 117495.

Yang, Q., Zeng, T., Zhang, C., Zhou, W., Xu, L., Zhou, J., Jiang, P., and Jiang, S. (2023). Modeling and simulation of vehicle integrated thermal management system for a fuel cell hybrid vehicle. *Energy Conversion and Management*, 278, 116745.

Zeng, T., Zhang, C., Zhang, Y., Deng, C., Hao, D., Zhu, Z., Ran, H., and Cao, D. (2021). Optimization-oriented adaptive equivalent consumption minimization strategy based on short-term demand power prediction for fuel cell hybrid vehicle. *Energy*, 227, 120305.

Zhao, J., Li, X., Shum, C., and McPhee, J. (2021). A review of physics-based and data-driven models for real-time control of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energy and AI*, 6, 100114.

Zhao, Y., Luo, M., Yang, J., Chen, B., and Sui, P.-C. (2024). Numerical analysis of PEMFC stack performance degradation using an empirical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 56, 147-163.

Göde, F., Çelik, A. (2024). The Structural and Optical Properties of Polycrystalline Copper Oxide Thin Films Synthesized Using the SILAR Technique. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2216-2226.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2216-2226, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1543126

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

The Structural and Optical Properties of Polycrystalline Copper Oxide Thin Films Synthesized Using the SILAR Technique

Fatma GÖDE[1], Ali ÇELİK[2*]

Abstract

In this study, polycrystalline copper oxide (CuO) thin films with the presence of various pH levels were fabricated using the successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) method. The impact of pH on the structural and optical properties of the produced films was examined. The present films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-vis absorption spectroscopy measurements. The XRD result showed that all films had a polycrystalline nature with a monoclinic CuO crystal phase. Direct optical band gap energies of the films, determined using the Tauc equation, ranged from 1.49 eV to 2.89 eV. The optical parameters such as refractive index (n), extinction coefficient (k), real (ε_1), and imaginary (ε_2) parts of the dielectric constant were derived from the absorbance and transmittance spectra of the produced films. CuO thin film n values ranged from 3.10 to 11.14, while k values varied from 0.79 to 1.70. Likewise, the values of ε_1 and ε_2 for CuO thin films ranged from 8.96 to 121.15 and 4.89 to 37.90, respectively.

Keywords: Copper Oxide, Thin films, XRD, Band gap energy, Optical parameters.

SILAR Tekniği Kullanılarak Sentezlenen Polikristal Copper Oxide İnce Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özellikleri

Öz

Bu çalışmada farklı pH değerlerinde polikristal bakır oksit (CuO) yarı iletken ince filmleri ardışık iyon tabakası adsorpsiyonu ve reaksiyon (SILAR) tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal ve optik karakteristikleri üzerinde pH'ın etkisi incelenmiştir. Filmler, X-ışınları kırınımı (XRD) ve Uv-vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. XRD bulguları, elde edilen tüm filmlerin kristal yapıda monoklinik CuO fazına sahip olduğunu göstermiştir. Tauc bağıntısı kullanılarak, filmlerin direkt optik bant aralığı enerjilerinin 1.49 eV ile 2.89 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Optik parametreler; kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), dielektrik sabitinin real (ε_1), ve sanal (ε_2) kısımları soğurma ve geçirgenlik ölçümleri kullanılarak hesaplanmıştır. CuO ince filmin n değerleri 3.10 ile 11.14 arasında değişirken k değerleri 0.79 ile 1.70 arasında değişmiştir. Benzer şekilde CuO ince filmleri için ε_1, ve ε_2 değerleri sırasıyla 8.96 ile 121.15 ve 4.89 ile 37.90 arasında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır oksit , İnce filmler, XRD, Bant aralığı enerjisi, Optik parametreler.

[1,2]Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Department of Physics, Burdur, Türkiye, ftmgode@gmail.com alicelik@mehmetakif.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 03.09.2024 **Kabul/Accepted:** 02.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Recently, copper oxide (CuO) has attracted significant interest as a p-type metal oxide due to its wide direct band gap, ranging from 1.29 eV (Alami et al., 2014) to 2.50 eV (Abdelmoneim et al., 2024), as well as its non-toxicity, transparency, conductive nature, and excellent chemical stability. These attributes render it versatile for diverse technological applications, including cool thermal energy storage systems (Srinivasan & Ponnusamy, 2024), photoelectrochemical water-splitting (Abdelmoneim et al., 2024), sensors (Gnanasekar et al., 2021), solar cells (Kumar et al., 2024), organic light-emitting diodes (Kandulna et al., 2023), heterojunction bipolar transistors (Yousefizad et al., 2023), catalytic activity (Arulkumar & Thanikaikarasan, 2024), photodetectors (Yahya Salih et al., 2024), photodegradation (Hassan et al., 2024), and supercapacitors (Narale et al., 2024) .

Various techniques are employed for the production of CuO thin films, such as the chemical bath deposition technique (CBD) (Sultana et al., 2017), spray pyrolysis (Babu et al., 2020), sol-gel (Anitha et al., 2024), vacuum evaporation (Djebian et al., 2020), reactive DC magnetron sputtering (Sahu et al., 2020) and the successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) technique (Mageshwari & Sathyamoorthy, 2013). Among these techniques, SILAR stands out for its simplicity and cost-effectiveness. It allows for the facile coating of substrates at ambient or lower temperatures by immersing them sequentially in cationic and anionic precursor solutions, followed by rinsing with ultra-pure water after each immersion cycle to achieve deposition. The deposition cycles in SILAR can be adjusted to control film thickness and deposition rate, offering flexibility in tailoring film properties.

This study focuses on fabricating CuO thin films on glass substrates using the SILAR method. To observe the impact of pH variations on the deposited films, the pH values were adjusted within the range of 9.48 to 10.94. The films' crystallinity and structural characteristics were evaluated using X-ray diffraction (XRD), while their optical properties were analyzed using an ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer. Spectral data from UV-Vis measurements provided insights into the films' absorbance and transmittance, enabling the determination of key optical parameters.

2. Materials and Methods

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section. Using the SILAR method, CuO thin films were synthesized onto microscope glass substrates measuring 76 mm × 26 mm × 1 mm at a controlled temperature of 45 °C. Prior to deposition, the substrates underwent a cleaning process that included washing with detergent and boiling in deionized water. Subsequently, they were sequentially cleaned with methanol, acetone, and

deionized water, with each step lasting fifteen minutes to ensure surface purity and preparation for film deposition.

The deposition process involved immersing the cleaned substrate in a 0.1 M copper (II) nitrate trihydrate [Merck mark; Cu(NO3). 3H2O; 241.60 g/mol; >99.5 purity] precursor solution for 25 s, followed by a thorough rinse with deionized water for another 25 s to eliminate any unreacted ions. This SILAR process was repeated 25 times, resulting in the deposition of a thin film of CuO on microscope glass substrates.

In order to investigate the impact of pH on the deposited films, the pH values of the copper solution were adjusted to values of 9.48, 10.08, and 10.94, by adding a diluted 25% ammonium (NH4) solution. At the end of the experiments, three CuO thin films were deposited, each corresponding to a different pH value. Remarkably, as the film thickness increased, there was a noticeable transition in the film color from brown to a darker shade of brown.

The structure and lattice parameters of CuO films were analyzed by a Bruker A8 Advanced X-ray diffractometer (XRD) with Cu Kα (λ = 0.154 nm) radiation. The optical properties of the films were measured using a UV-Vis spectrophotometer (PG-T60) within the wavelength range of 300–1100 nm. The thickness of the films (t) was determined using a precision microbalance and the gravimetric method, applying the formula $(t = m/\rho S)$, where m is the mass of the film, S is its surface area, and ρ is the density of CuO (6.51 g/cm^3). The thicknesses of the prepared films were determined as 1271 nm, 972 nm, and 1713 nm with pH values of 9.48, 10.08, and 10.94, respectively.

3. Findings and Discussion

The crystallinity of the CuO thin films was analyzed using X-ray diffraction analysis and the findings are depicted in Figure 1. The XRD patterns of CuO, exhibited distinct peaks at 2θ values of ~35.789°, and ~39.248°, corresponding to the (1 1 $\bar{1}$) and (2 0 0) lattice planes, respectively. These peaks are characteristic of the monoclinic phase of CuO, consistent with the reference data (JCPDS card No. 98-008-7126; a = 4.6890 Å; b = 3.42.00 Å; c = 5.1300 Å). The presence of these peaks in the XRD spectra confirms the successful formation of CuO thin films on the microscope glass substrates, validating the crystalline structure of the deposited material.

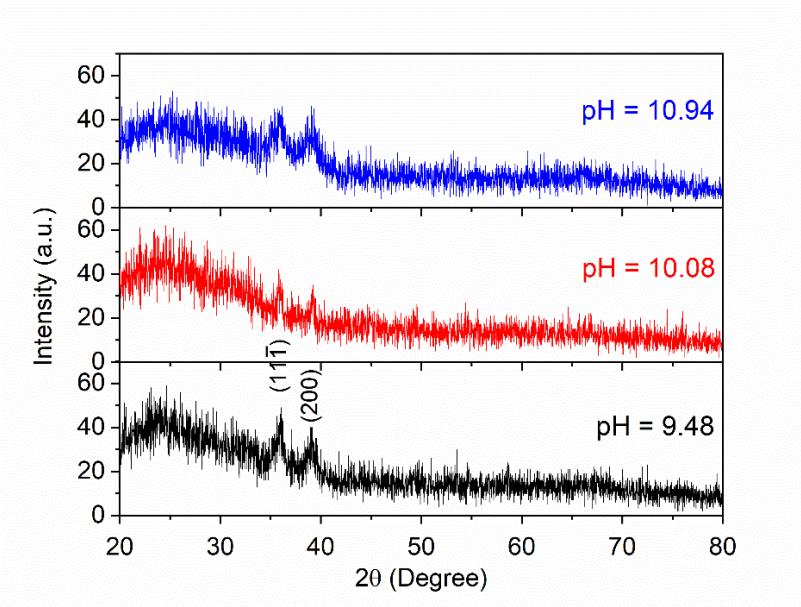


Figure 1. The XRD spectrum of CuO thin films with various pH values.

CuO thin film crystallite sizes were determined using the Scherrer equation (Cullity et. al., 2001):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the light used, β is the full width of the peak at half maximum (FWHM) intensity in radians, and θ is Bragg's angle. The length of the dislocation lines per unit volume of the crystal is known as the dislocation density (δ), which indicates the quantity of defects in the film and is computed using the Equation (2) (Shkir et al., 2019):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

The Equation (3) was used to calculate the lattice strain (ε) in the CuO films caused by crystal imperfection and distortion (Shkir et al., 2019):

$$\varepsilon = \frac{\beta cos\theta}{4} \quad (3)$$

The calculated crystallite size, dislocation density, and strain values of the films are listed in Table 1. As seen, the highest crystallite sizes were obtained at pH = 10.08 compared with the other pH values. Moreover, it can be said that the small δ and ε values indicate that the films have good

crystallization. As can be seen from Table 1, the lowest δ and ε values were observed as 0.19×10^{10} - 0.17×10^{10} and 1.67×10^{-3} - 1.52×10^{-3}, respectively, for the film obtained at pH = 10.08. Observed *'d'* values of the films were in good agreement with the standard *'d'* values seen in

Table **1**.

Table 1. Observed and standard structural parameters of CuO thin films.

pH	Observed values		Standard values			D (nm)	FWHM (°) = β	$\delta_{avg} \times 10^{10}$ (lines / cm^2)	$\varepsilon_{avg} \times 10^{-3}$	(h k l)
	2θ (º)	d (Å)	2 θ (º)	d (Å)	I (%)					
9.48	36.101	2.4859	35.558	2.5227	75.1	120.9	0.768	0.68	3.19	(1 1 $\bar{1}$)
	39.015	2.3067	38.925	2.3118	22.7	145.8	0.642	0.47	2.64	(2 0 0)
10.08	35.789	2.5069	35.558	2.5227	75.1	229.9	0.403	0.19	1.67	(1 1 $\bar{1}$)
	39.248	2.2936	38.925	2.3118	22.7	252.5	0.371	0.17	1.52	(2 0 0)
10.94	35.421	2.5321	35.558	2.5227	75.1	104.2	0.889	0.92	3.69	(1 1 $\bar{1}$)
	39.340	2.2884	38.925	2.3118	22.7	216.1	0.434	0.21	1.78	(2 0 0)

The direct optical band gap energies and optical parameters of the films were determined through UV–vis absorption and transmission measurements, as depicted in Figure 2 (a) and Figure 2 (b), respectively. To derive these values, the fundamental absorption coefficient (α) was estimated using the following formula (Perkowitz, 1993):

$$T = e^{-\alpha t} \tag{4}$$

where t is the film thickness, and T denotes the transmittance, which is defined as $T = I/I_0$, where I is the intensity of light that passes through the back surface of the film, and I_0 is the incident intensity. This relationship allowed for the precise calculation of the absorption coefficient, which in turn facilitated the determination of the films' optical properties, including their direct band gap energies.

The following formulas were used to determine the reflection (R) (Göde, 2019), and α for CuO thin films based on absorption (A), transmission, and film thickness (Shkir et al., 2016):

$$T = (1 - R)^2 \exp(-A) \tag{5}$$

$$\alpha = 2.303 * A/t \tag{6}$$

The dependence of R and α on wavelength of the films is shown in Figures 2 (c) and (d), respectively. As can be seen, the value of α is on the order of 10^8 (cm^{-1}).

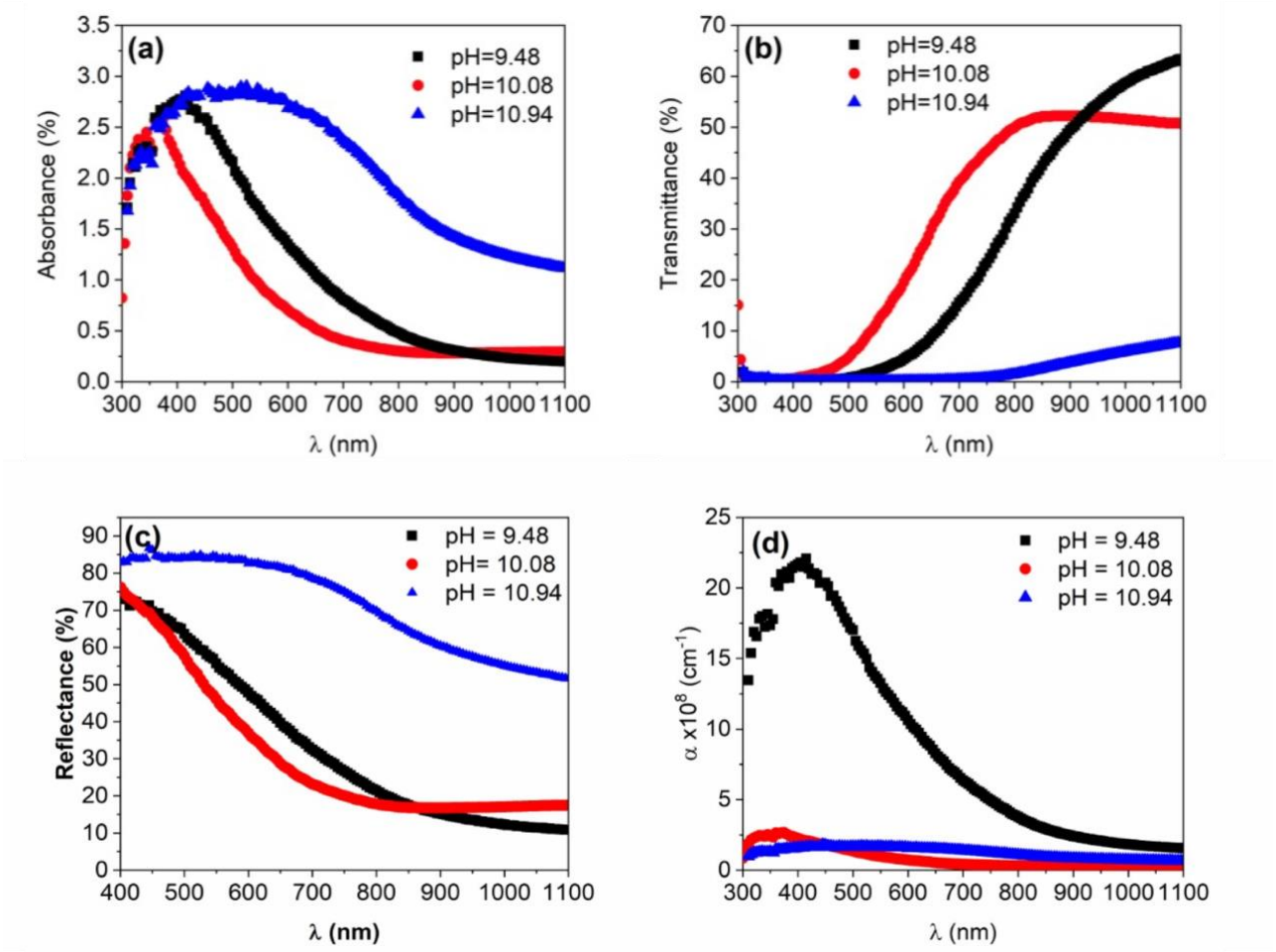


Figure 2. The dependence of **(**a) absorbance spectra, (b) transmittance spectra, (c) reflectance spectra, and (d) absorption coefficient of the CuO thin films on wavelength with varying pH values.

The direct optical band gap energies (E_g) of the films were obtained using the Tauc relation (Pankove, 1975):

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (7)$$

In the equation above, B is a constant, and $h\nu$ represents the photon energy. For direct transitions, the value of n is ½. By applying this relationship, the optical band gap energies of CuO thin films synthesized at different pH levels of 9.48, 10.08, and 10.98 were found to be 2.18 eV, 2.89 eV, and 1.49 eV, respectively (see Figure 3). Notably, the highest direct band gap energy was 2.89 eV, observed in the film fabricated at a pH of 10.08. These measured optical band gaps are consistent with previously reported values, which range from 1.25 eV to 2.85 eV (Chen et al., 2018; Nitta et al., 2022; Sagadevan et al., 2017). This agreement further validates the accuracy and reliability of the

obtained results, highlighting the significant impact of pH on the optical properties of the CuO thin films.

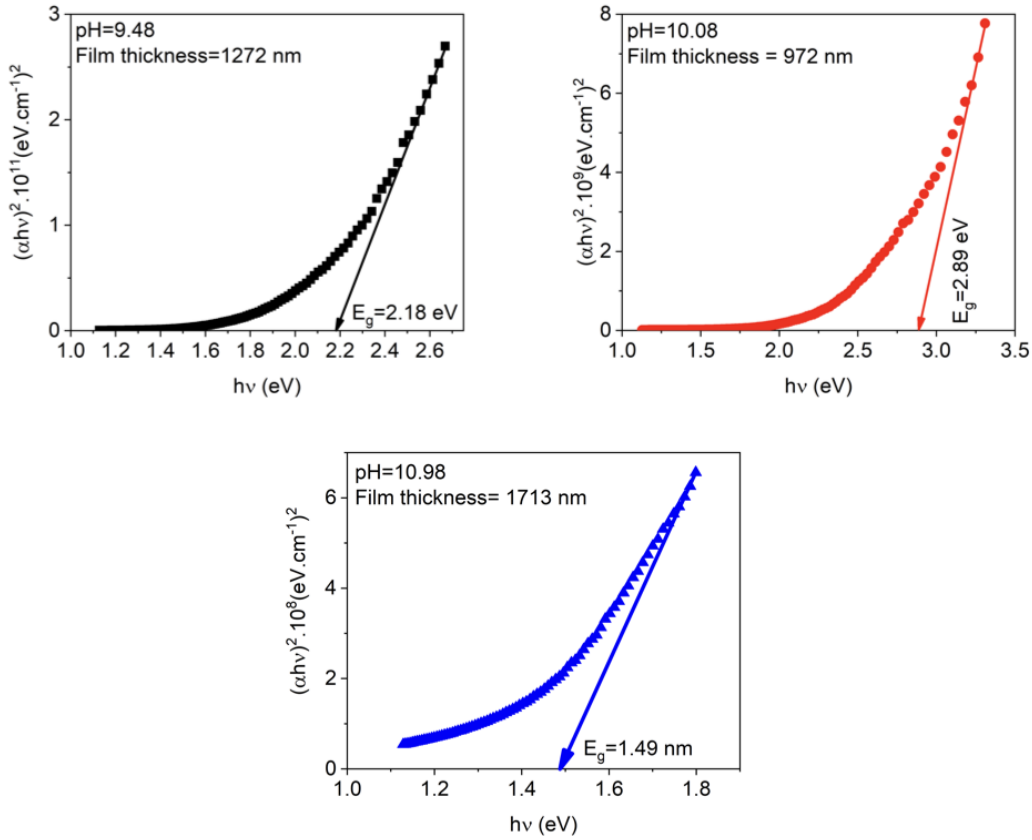


Figure 3. Dependence of $(\boldsymbol{\alpha h\nu})^2$on $(\boldsymbol{h\nu})$ of CuO thin films with varying pH values.

The refractive index (n) and extinction coefficient (k) of CuO thin films are directly related to the absorption coefficient and can be calculated using the following formulas (Gode et al., 2014):

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{8}$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{9}$$

The dependence of n and k of the CuO films is indicated in Figure 4(a) and Figure 4(b), respectively. Additionally, their values at a wavelength of 600 nm are summarized in Table 2. At a 600 nm wavelength, as can be seen from this table, the n and k values for CuO thin films ranged from 3.10 to 11.14 and from 0.79 to 1.70, respectively.

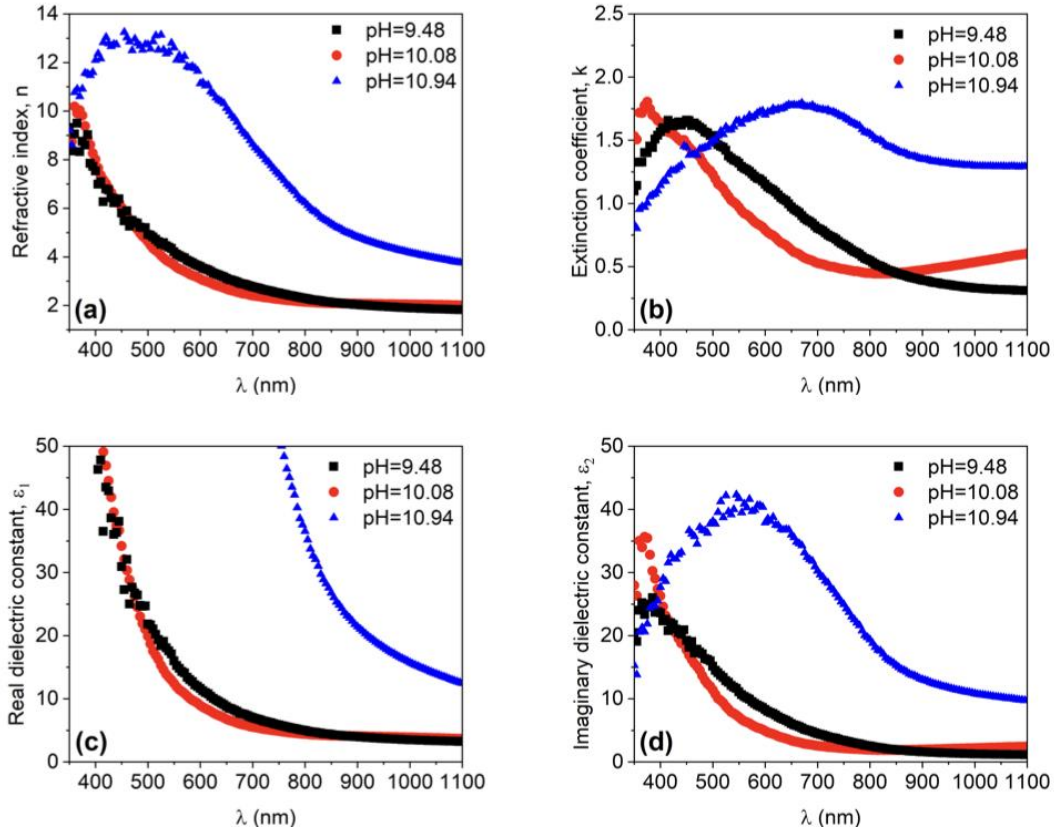


Figure 4. Refractive spectra, (b) extinction spectra, (c) real dielectric constant, and (d) imaginary dielectric constant of the CuO thin films as a function of pH.

Table 2. Film thicknesses and optical parameters of the CuO thin films with varying pH values.

pH	Thickness (nm)	E_g (eV)	λ=600 nm			
			n	k	ε_1	ε_2
9.48	1272	2.18	3.60	1.15	11.63	8.29
10.08	972	2.89	3.10	0.79	8.96	4.89
10.94	1713	1.49	11.14	1.70	121.15	37.90

The real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of complex dielectric constants are defined by the following formulas (Goede et al., 2007):

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \tag{10}$$

$$\varepsilon_2 = nk \tag{11}$$

Figure 4(c) and Figure 4(d) indicate the plots of ε_1 and ε_2 with the wavelength. Observed ε_1 and ε_2 values are also illustrated in Table 2. At a 600 nm wavelength, from this table, the ε_1 and ε_2 values for CuO thin films ranged from 8.96 to 121.15 and from 4.89 to 37.90, respectively.

4. Conclusion

In the present work, CuO thin films were produced using a simple, environmental, and low-cost method called the SILAR. The influence of pH on the structural and optical properties of CuO films was systematically investigated. By varying the pH of the bath solution, significant adjustments were observed in the film thickness, crystallite size, direct optical band gap energy, and various optical parameters of the deposited CuO thin films. The highest crystallite size (229.9 nm on $(1\ 1\ \bar{1})$ plane and 252.5 on (2 0 0) plane) and the lowest film thickness (972 nm) were reached for the CuO film produced at pH values of 10.08, respectively. The direct optical band gap energy of the deposited films ranged between 1.49 eV and 2.89 eV. The highest band gap energy was achieved at 2.89 eV for the CuO thin film fabricated at 10.08 pH value.

Notably, films prepared at different pH values exhibited distinct characteristics; for instance, those prepared at pH = 10.08 demonstrated larger crystallite sizes, lower film thicknesses, and higher optical band gap energies compared to films produced at other pH values. Furthermore, comprehensive optical analyses, including parameters such as refractive index (n), extinction coefficient (k), dielectric constants (ε_1) and (ε_2), were conducted to further elucidate the optical behavior of these CuO thin films.

Authors' Contributions

Fatma Göde: Writing-Review & Editing, Writing-Original Draft, Literature Review, Methodology, Performing Experiment, Conceptualization, Formal Analysis. **Ali Çelik:** Writing-Review & Editing, Writing-Original Draft, Literature Review, Methodology, Performing Experiment, Conceptualization.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Abdelmoneim, A., K. Elfayoumi, M. A., Sh. Abdel-wahab, M., M. Al-Enizi, A., Key Lee, J., and Tawfik, W.Z. (2024). Enhanced solar-driven photoelectrochemical water splitting using nanoflower Au/CuO/GaN hybrid photoanodes. *RSC Advances*, 14(24), 16846-16858. https://doi.org/10.1039/D4RA01931H

Abeles, F. (1972). *Optical Properties of Solids.* North-Holland, London.

Alami, A. H., Allagui, A., and Alawadhi, H. (2014). Microstructural and optical studies of CuO thin films prepared by chemical ageing of copper substrate in alkaline ammonia solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 542-546. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.221

Anitha, T. V., Gadha Menon, K., Venugopal, K., and Vimalkumar, T. V. (2024). Investigating the role of film thickness on the physical properties of sol-gel coated CuO thin films: Discussing its potentiality in optoelectronic applications. *Materials Science and Engineering: B*, 299, 116960. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116960

Arulkumar, E., and Thanikaikarasan, S. (2024). Structure, morphology, composition, optical properties and catalytic activity of nanomaterials CuO, NiO, CuO/NiO using methylene blue. *Optik*, 302, 171685. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171685

Babu, M. H., Podder, J., Dev, B. C., and Sharmin, M. (2020). P to n-type transition with wide blue shift optical band gap of spray synthesized Cd doped CuO thin films for optoelectronic device applications. *Surfaces and Interfaces*, 19, 100459. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100459

Chen, Y., Zhang, L., Zhang, H., Zhong, K., Zhao, G., Chen, G., Lin, Y., Chen, S., and Huang, Z. (2018). Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array. *Ceramics International*, 44(1), 1134-1141. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.070

Cullity, B. D., and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction* (3. ed). Prentice Hall.

Djebian, R., Boudjema, B., Kabir, A., and Sedrati, C. (2020). Physical characterization of CuO thin films obtained by thermal oxidation of vacuum evaporated Cu. *Solid State Sciences*, 101, 106147. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106147

Gnanasekar, T., Valanarasu, S., Poul Raj, I. L., Juliet, A. V., Behera, P. K., Mahmoud, Z. M. M., Shkir, Mohd., and AlFaify, S. (2021). Improved photocurrent properties of La doped CuO thin films coated by nebulizer spray pyrolysis method for photosensor applications. *Optical Materials*, 122, 111790. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111790

Gode, F., Guneri, E., and Baglayan, O. (2014). Effect of tri-sodium citrate concentration on structural, optical and electrical properties of chemically deposited tin sulfide films. *Applied Surface Science*, 318, 227-233. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.128

Goede, C., Guemues, C., and Zor, M. (2007). Influence of the thickness on physical properties of chemical bath deposited hexagonal ZnS thin films. *Journal of Optoelectronıcs and Advanced Materıals*, 9(7). https://avesis.cu.edu.tr/yayin/6da201ec-1689-49cb-b209-a4187af3420e/influence-of-the-thickness-on-physical-properties-of-chemical-bath-deposited-hexagonal-ZnS-thin-films

Göde, F. (2019). Effect of Cu doping on CdS as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and electrical properties. *Optik*, 197, 163217. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163217

Hassan, J., Karar Mahdi, T., Ghufran Ammar, G., and Qin, C. (2024). Green fabrication of CuO-egTiO2 composite for photodegradation of organic pollutant under direct visible light illumination. *Advanced Powder Technology*, 35(4), 104394. https://doi.org/10.1016/j.apt.2024.104394

Kandulna, R., Rimpi, Das, U., Choudhary, R. B., Kachhap, B., and Kumar, A. (2023). Enriched properties of polypyrrole-copper oxide-reduced graphene oxide (PPY-CuO-rGO) hybrid nanocomposite for organic light emitting diodes (OLEDs) as electron transport layer (ETL) material. *Optik*, 292, 171393. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.171393

Kumar, V., Kaphle, A., Rathnasekara, R., Neupane, G. R., and Hari, P. (2024). Role of Al doping in morphology and interface of Al-doped ZnO/CuO film for device performance of thin film-based heterojunction solar cells. *Hybrid Advances*, 5, 100148. https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100148

Mageshwari, K., and Sathyamoorthy, R. (2013). Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 337-343. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.016

Narale, D. K., Kumbhar, P. D., Bhosale, R. R., Patil, K. D., Jambhale, C. L., Kim, J. H., and Kolekar, S. S. (2024). Engineering of both binder-free CuCo2O4 nanorod@CuO flower-like nanosheet core-shell heterostructure and NiFe2O4 nanoflake electrodes for asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 84, 110942. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110942

Nitta, R., Kubota, Y., Kishi, T., and Matsushita, N. (2022). Fabrication of nanostructured CuO thin films with controllable optical band gaps using a mist spin spray technique at 90 C. *Thin Solid Films*, 762, 139555. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139555

Pankove, J. I. (1975). *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, Inc.

Perkowitz, S. (1993). *Optical characterization of semiconductors: Infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press.

Sagadevan, S., Pal, K., and Chowdhury, Z. Z. (2017). Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(17), 12591-12597. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7083-3

Sahu, K., Bisht, A., Khan, S. A., Pandey, A., and Mohapatra, S. (2020). Engineering of morphological, optical, structural, photocatalytic and catalytic properties of nanostructured CuO thin films fabricated by reactive DC magnetron sputtering. *Ceramics International*, 46(6), 7499-7509. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.248

Shkir, M., Yahia, I. S., Ganesh, V., Algarni, H., and AlFaify, S. (2016). Facile hydrothermal-assisted synthesis of Gd3+ doped PbI2 nanostructures and their characterization. *Materials Letters*, 176, 135-138. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.062

Shkir, M., and AlFaify, S. (2019). A facile low-temperature synthesis of nanosheets assembled PbS microflowers and their structural, morphological, optical, photoluminescence, dielectric and electrical studies. *Material Research. Express*, 6(10), 105013. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3535

Srinivasan, N. kumar, and Ponnusamy, C. (2024). Influence of various surfactants on the stability and solidification characteristics of DI water-based CuO NFPCM for cool thermal energy storage system. *Journal of Energy Storage*, 86, 111314. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111314

Sultana, J., Paul, S., Karmakar, A., Yi, R., Dalapati, G. K., and Chattopadhyay, S. (2017). Chemical bath deposited (CBD) CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications: Impact of growth time. *Applied Surface Science*, 418, 380-387. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.139

Yahya Salih, E., Ramizy, A., Sabbar Mohammed, A., Hassan Ibnaouf, K., Hassan Eisa, M., and Aldaghri, O. (2024). Photo-responsive analysis of branchy dendrites-like CuO/PS p-n junction visible light photodetector. *Materials Science and Engineering: B*, 301, 117172. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117172

Yousefizad, M., Zarasvand, M. M., Bagheritabar, M., Ghezelayagh, M. M., Farahi, A., Ghafouri, T., Raissi, F., Zeidabadi, M. A., and Manavizadeh, N. (2023). Performance investigation of low-power flexible n-ZnO/p-CuO/n-ZnO heterojunction bipolar transistor: Simulation study. *Micro and Nanostructures*, 180, 207594. https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207594

Gümüş, D., Gümüş, F. (2024). *Typha latifolia* ile Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyasının Adsorpsiyonu; Doğrusal ve Doğrusal Olmayan İzoterm, Kinetik ve Dizayn. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2227-2243.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2227-2243, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1548851

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Typha latifolia ile Sulu Çözeltiden Kristal Viyole Boyasının Adsorpsiyonu; Doğrusal ve Doğrusal Olmayan İzoterm, Kinetik ve Dizayn

Dilek GÜMÜŞ[1*], Fatih GÜMÜŞ[2]

Öz

Boyalar dünya çapında pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya ile kirlenmiş atıksular hem su kaynakları hem de canlı yaşamı için tehdit oluşturan önemli bir kirlilik unsurudur. Bu nedenle boyalı atıksuların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon teknolojisi, boyaların gideriminde etkin olarak kullanılan sistemlerden biridir. Sistemin verimliliği ve maliyeti kullanılan adsorbentle yakından ilişkilidir. Çalışma kapsamında sulak alanlarda bol miktarda bulunan bir su bitkisinin (*Typha latifolia*) modifiye edilerek sulu çözeltiden Kristal Viyole giderimi için verimli bir adsorbent olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Modifikasyon ajanı olarak SDS (sodyum dodesil sülfonat) kullanılmıştır. Adsorbentin pH_{pzc} (sıfır yük noktası) değeri belirlenmiştir. Çalışmalarda 0,5-2 g/L aralığında değişen miktarlarda adsorbent dozajı, 5-20 mg/L aralığında boya konsantrasyonu, 5-8 aralığında pH değeri ve 0-360 dk aralığında temas süresi gibi temel işletme parametreleri araştırılmıştır. Optimum parametreler; pH 8, adsorbent dozajı:0,5 g/L, adsorpsiyon süresi: 240 dakika olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında 3 farklı İzoterm (Langmuir, Freundlich ve Temkin) modelin doğrusal ve doğrusal olmayan model verileri karşılaştırılmıştır. Temkin izoterm modeli adsorpsiyon sürecini hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model denklemleriyle en küçük hata fonksiyonlarını üreterek en iyi şekilde açıklamıştır. Ayrıca, boyalı atıksu için en uyumlu izoterm modele dayalı tek aşamalı bir reaktör sistemi de sunulmuştur. Kinetik model verileri sözde ikinci derece kinetik model çalışma sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Yüzey aktif maddeyle modifiye edilerek hazırlanan adsorbentin boyalı atıksuların arıtımında başarılı bir performans sergileyeceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kristal Viyole, modifikasyon, *Typha latifolia*.

Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by a Modified Adsorbent; Optimum Isotherm with Linear and Nonlinear Model Equations, Kinetic and Design

Abstract

Dyes are widely used in many industries worldwide. Wastewater contaminated with dyes is an important source of pollution that poses a threat to both water resources and living life. Therefore, dyed wastewater must be treated before being discharged into the environment. Adsorption technology is one of the systems used effectively in the removal of dyes. The efficiency and cost of the system are closely related to the adsorbent used. In this study, an aquatic plant (Typha latifolia), abundantly found in ditches, swamps and wetlands, was modified and its evaluation as an efficient adsorbent for the removal of Crystal Violet from aqueous solution was investigated. SDS (sodium dodecyl sulfonate) was used as modification agent. The pHpzc (zero charge point) value of the adsorbent was determined. Basic operating parameters such as adsorbent dosage in the range of 0.5-2 g/L, dye concentration in the range of 5-20 mg/L, pH value in the range of 5-8 and contact time in the range of 0-360 min were investigated. The optimum parameters were determined as pH 8, adsorbent dosage: 0.5 g/L, adsorption time: 240 minutes. Linear and nonlinear model data of 3 different Isotherm (Langmuir, Freundlich and Temkin) models were compared. Temkin isotherm model explained the adsorption process in the best way by producing the smallest error functions with both linear and nonlinear model equations. A one-stage reactor system based on the best-fit isotherm model for dyed wastewater is also presented. The kinetic model data were in good agreement with the results of the pseudo-second-order model. It is concluded that the adsorbent prepared by modifying with surfactant will perform successfully in the treatment of dyed wastewater.

Keywords: Adsorption, Crystal Violet, modification, *Typha latifolia*.

[1]Sinop Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sinop, Türkiye, dilek.gumus@gmail.com
[2]Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Sinop, Türkiye, fgumus@sinop.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 12.09.2024 **Kabul/Accepted:** 22.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Tekstil endüstrilerinin ülkelerin ekonomik büyümesine önemli katkısı vardır. Ancak bu endüstriler, tekstil üretiminin farklı aşamalarında boyalar ve diğer toksik kimyasalları içeren çok büyük miktarlarda atık su üretmektedir. Dünya çapında her yıl en az 200 milyar litre boyalı atıksuyun oluştuğu tahmin edilmektedir (Tkaczyk ve ark., 2020). Dolayısıyla su kütlelerinde boyar maddelerden kaynaklanan kirlilik yükü gün geçtikçe artıyor ve bu durum özellikle gelişmekte olan ülkelerde ciddi çevre sorunlarından biri haline geliyor (Sultana ve ark., 2022). Kristal Viyole (CV) boyası suda çözünebilen, ciddi sağlık ve çevre sorunlarına neden olabilecek son derece toksik, dirençli ve organik bir boyadır (Cheruiyot ve ark., 2019). Her ne kadar kanserojen, mutajenik olduğu bilinse de bu sentetik boya, tekstil sektöründe, biyolojik boyamalarda ve dermatolojik ajan olarak hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Sarma ve ark., 2016). Bu boyaların su kütlelerinde düşük konsantrasyonlarda bile bulunması ışığın nüfuzunu engelleyerek fotosentetik olayları azaltır ve suyun kalitesini ve estetik değerini bozar (Asad ve ark., 2007).

Bu nedenle ekosistemi ve insan sağlığını korumak için deşarj etmeden önce sulu sistemlerden boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Şimdiye kadar boyalı atıksuların arıtımında çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar arasında; biyolojik bozunma (Chen ve ark., 2007), çökeltme, adsorpsiyon (Dutta vd., 2021), membran filtrasyonu (Moradihamedani, 2022), elektrokimyasal ve fotokatalitik yöntemler ozonlama ve katalitik ozonlama (Bhad ve ark., 2022) ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri (Ismail ve Sakai, 2022), gibi çeşitli arıtma teknikleri yer almaktadır. Bu teknikler boya gideriminde değişen derecelerde başarı sağlamış ve çeşitli avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi basitliği, ekonomik oluşu ve verimliliği nedeniyle en yaygın kullanılan ve çalışılan arıtma tekniklerinden biri olmaya devam etmektedir (Temel, 2024). Jeolojik konuma ya da sektörel duruma göre kolay temin edilebilen, bol bulunan her türlü ucuz veya atık durumundaki malzemelerin etkili bir adsorbente dönüştürülmesi için umut verici yaklaşımlar sergilenmekte ve araştırmalar devam etmektedir. *Typha latifolia* bitkisi, genellikle tatlı su bataklıklarında yetişen ve atık su arıtımı için yapay sulak alanlarda yaygın olarak kullanılan bir bitkidir. Bu nedenle büyük miktarlarda biyokütle elde edilebilmektedir (Dordio ve ark., 2011). Yeşil doğası, maliyet etkinliği ve kolay bulunabilirliği nedeniyle *Typha latifolia* son dönemde adsorbent olarak kullanımı açısından araştırmacıların dikkatini çekmeye başlamış ve literatürde boya ve ağır metal gideriminde kullanıldıkları birkaç çalışmaya rastlanmıştır. El-Amri ve ark. (2023) yaptıkları bir boya giderim çalışmasında Metil turuncusu boyasının adsorpsiyonunda *Typha Latifolia'nın* ham ve sülfürik asitle aktive edilmiş halini kullanmışlardır. Adsorbentin ham ve modifiye edilmiş haline Metil turuncusu boyasının adsorpsiyonunun sırasıyla pH 5'te %72,61 ve %93,23'e (oda sıcaklığında) ulaştığını belirtmişler ve bu bitkiyi verimli bir adsorbent olarak önermişlerdir. El-Amri ve ark. (2022)

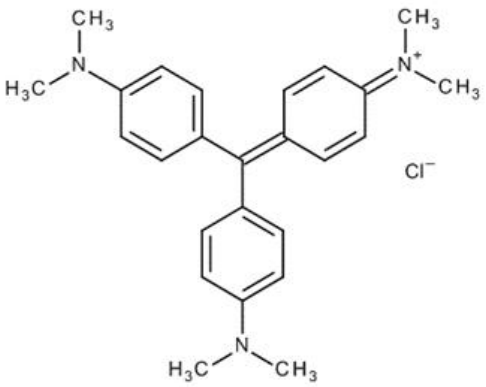
yaptıkları başka bir çalışmada bu kez katyonik bir boya olan metilen mavisinin *Typha Latifolia* tarafından adsorpsiyonunu incelemiş ve bu kapsamda adsorbentin ham halini ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiş halini karşılaştırmışlardır. Metilen mavisi giderme oranlarının pH 5'te sırasıyla, %69,62 ve %91,09 oranında olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, Ayuba ve Sani (2022) yaptıkları bir çalışmada *Typha* bitkisinden üretilen aktif karbonun atıksulardan Eriokrom Siyahı T gibi tehlikeli boyaların uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişler ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini (qe) 47.619 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Boya gideriminin yanı sıra literatürde kadmiyum, bakır, çinko ve krom ağır metallerinin adsorpsiyonunda verimli bir adsorbent olarak kullanıldıklarını bildiren çalışmalar da mevcuttur (Amri ve ark., 2022; Singh ve ark., 2021; Song ve ark., 2015).

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltiden Kristal Viyole boyasını gidermek için sulak alanlarda bol miktarda bulunan su bitkisinin (*Typha latifolia*) deterjanla modifiye edilerek verimli bir adsorbent olarak değerlendirilebilirliğini araştırmaktır. Adsorbentin yüzey alanını iyileştirmek için, modifikasyon ajanı olarak kullanılan deterjan Sodyum Dodesil Sülfonat'tır. Kirletici konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozajı ve pH gibi farklı deneysel parametreler araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sürecini anlamak için Freundlich, Langmuir ve Temkin modelleri gibi farklı izoterm modelleri hem doğrusal hem de doğrusal olmayan modellerle analiz edilmiş ve karşılaştırma çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerin verilerinin analiz edilmesiyle incelenmiştir. Ayrıca en iyi uyumu sağlayan izoterm modele dayalı tek aşamalı bir reaktör sistemi sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Boya ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada Merck marka kimyasallar kullanılmıştır. Şekil 1'de gösterilen Kristal Viyole boyası pozitif yüklü, katyonik bir boyadır. 407.99 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. 590 nm'de dalga boyunda maksimum abrorbans vermektedir. Boya çözeltileri de dahil tüm çözeltiler hazırlanırken distile su (DS) ile hazırlanmıştır. Stok boya çözeltisi 500 mg/L olarak hazırlandı ve ışık almayan ortamda saklanmıştır. Stok çözeltiden seyreltme ile deneylerde kullanılacak çözeltiler hazırlanmıştır. pH ayarlamaları 0,1 M konsantrasyonunda hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile yapılmıştır.

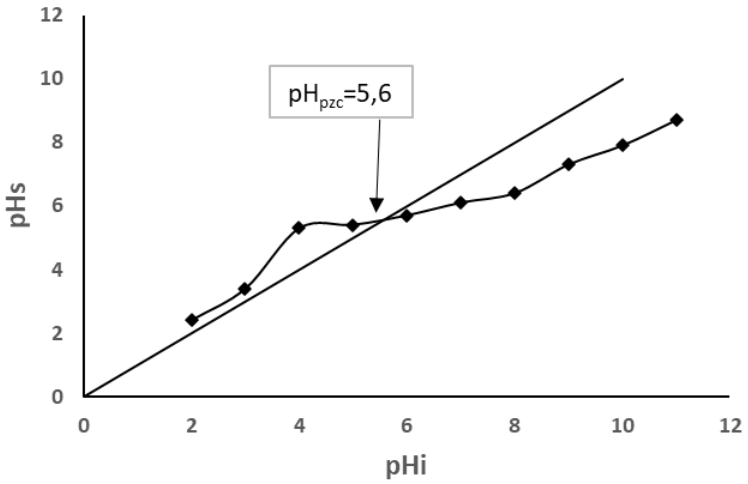


Şekil 1. Kristal Viyole boyasının kimyasal yapısı

2.2. Adsorbentin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Asorbent olarak kullanılmak üzere *Typha latifolia* bitkisi Sinop ili Akliman bölgesinden toplanmıştır. Öncelikle musluk suyu ile daha sonra saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 60 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş bitki daha sonra ev tipi bir karıştırıcı kullanılarak toz haline getirilmiş ve elenmiştir. Parçacık boyutları 500µm ve altında kalan numuneler kullanılmıştır. Deterjan ile modifikasyon literatürdeki yönteme (Gümüş & Gümüş, 2019) küçük modifikasyonlar uygulanarak yapılmıştır. Ham biyokütle, 120 rpm'de %1'lik yüzey değiştirici reaktifle (sodyum dodesil sülfonat) 24 saat boyunca çalkalanmış ve ön işleme tabi tutulan biyokütleler filtrelenmiştir, deterjan kalıntısından arındırmak için saf su ile yıkanarak gece boyunca bir fırında (60 °C) kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan biyokütleler kullanılıncaya kadar bir cam şişede muhafaza edilmiştir.

Adsorbente ait pHpzc değeri (sıfır yük noktası) aşağıda belirtilen şekilde belirlenmiştir. Başlangıç pH'sı 2-11 arasına (0.1 M NaOH veya HCl ilave edilerek) ayarlanan çözeltilerin içine 0.1 g adsorbent eklenerek 24 saatlik bir zaman diliminde çalkalama işlemi yapılmış ve deneysel sürenin sonunda çözeltilerin son pH'sı (pH_s) ve ilk pH_i'sı ölçülerek pH'daki farklılık (ΔpH) belirlenmiştir. Şekil 2, başlangıç pH'ına karşı son pH'ın grafiğini göstermektedir. Adsorbentin pHpzc değerinin şekildeki her iki eğrinin kesişiminden elde edilen. 5,6 değerine denk geldiği görülmektedir.



Şekil 2. Hazırlanan adsorbentin pHpzc değeri

2.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde parametrelerin optimum değerlerini belirlemek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda kirletici boya konsantrasyonu, başlangıç pH, adsorbent miktarı (m) ve temas süresi (t) gibi temel parametreler kullanılmış ve adsorpsiyon davranışı, parametreler değiştirilerek incelenmiştir. Seçilen parametrelerdeki değerler yapılan ön deneyler neticesinde belirlenmiştir. Deney parametreleri Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Deney parametreleri

Adsorbent miktarı (g/L)	0,2-2
Temas süresi (dakika)	0-360
pH	5-8
Boya konsantrasyonu (mg/L)	5-20

Belirlenen miktarlarda kirletici boya ve adsorbent içeren çözeltiler farklı deneysel parametrelerde orbital bir çalkalayıcı ile 140 rpm'de 24±1 °C'de bir dizi Erlenmeyer şişesinde çalkalandı. Çeşitli aralıklarla çözeltiden bir miktar numune alınmış ve adsorbentsiz kısımdaki numunelerin bir spektrofotometre (Thermo Genesys 10) ile 590 nm dalga boyunda absorbansları ölçülerek önceden hazırlanan kalibrasyon grafiği ile konsantrasyonları hesaplanmıştır. Aşağıda ifade edilen denklemler kullanılarak adsorpsiyonun kapasitesi q_e (mg/g) ve giderim verimi (%) hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(Co - Ce).V}{m} \quad (1)$$

$$Giderim\ verimi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Formüldeki C_0 ve C_e Kristal Viyole'nin başlangıçtaki ve deney sonunda kalan konsantrasyonlarını belirtir (mg/L), çözelti hacmi V (L) ve adsorbent dozajı m olarak belirtilmiştir.

İzoterm ve kinetik deneyleri için veriler, optimize edilmiş koşullarda farklı konsatrasyonlardaki kirleticiler için zamana karşı boya giderimleri izlenerek elde edilmiştir. Model çözümlemeleri Excel® Solver programında yapılmıştır. Deneysel verilerle uyumlu olan modelin belirlenmesinde en düşük hata değeri (RMSE; ortalama hata kareleri toplamı karekökü) ve en yüksek R^2 değeri esas alınmıştır. Model denklemleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Model denklemleri (Gümüş, 2022)

	Model	Denklem	Referans
İzoterm	Langmuir	$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, $RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L\, qm} + \frac{C_e}{q_m}$	(Langmuir, 1918)
	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{(1/n)}$ $\log(qe) = logK_F + \frac{1}{n}\log(C_e)$	(Freundlich, 1906)
	Temkin	$qe = B_T \ln(K_T C_e)$, $B_T = (\frac{RT}{b_T})$ $q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + (\frac{RT}{b_T}) lnC_e$	(Temkin, 1941)
Kinetik	Sözde birinci derece	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(Lagergren, 1898)
	Sözde ikinci derece	$q_t = \frac{k_2 (q_e)^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(Ho ve McKay, 1999)
The root-mean-squared error (RMSE)		$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (hesaplanan\ değer - deneysel\ değer)_i^2}$	

İzoterm model denklemlerinde; q_e, adsorbentin dengedeki boya adsorpsiyon kapasitesidir, C_e dengedeki boya iyon konsantrasyonudur, K_F ve n adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitleridir, q_m (mg/g) adsorbentin maksimum boya adsorpsiyon kapasitesidir, K_L Langmuir sabitidir. R ve T, Kelvin ölçeğinde evrensel gaz sabiti (8.341 J/mol/K) ve sıcaklığı, K_T ve b_T maksimum bağlanma enerjisi ve emilim ısısıyla ilgili Temkin sabitini belirtir.

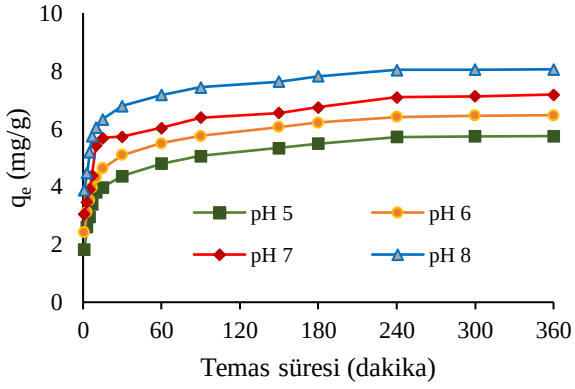
Kinetik denklem modellerinde; q_t (mg/g) adsorbentin t zamanındaki boya adsorpsiyon kapasitesini, k_1 ve k_2 sabitleri sırasıyla, sözde birinci derede ve sözde ikinci derece hız sabitlerini ifade eder.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Temas Süresinin ve Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon prosesinde temel bir etkiye sahiptir ve makul bir temas süresi, su arıtımında adsorbentin etkin ve uygulanabilir olmasını sağlar. Büyük ölçekli uygulamalarda maliyeti etkiler. Bununla birlikte adsorpsiyon mekanizması, adsorbentin yüzey özellikleriyle yakından ilgilidir ve çözeltinin pH'ı adsorbentin yüzey özelliklerini etkileyerek kirletici ile etkileşiminde önemli rol oynar (Sultana ve ark., 2022). Şekil 3, farklı pH değerlerindeki sulu çözeltiden Kristal Viyole boyasının uzaklaştırılmasının zamana karşı değişimini göstermektedir. 4 farklı pH değerinde (5-6-7 ve 8) 360 dakikalık bir temas süresinin ardından en yüksek Kristal Viyole boya giderimi, pH 8'te yaklaşık %80'e ulaşmıştır. Boya adsorpsiyonu zamanla artış göstermiştir. Sürecin başında adsorbentin daha fazla boş bağlanma bölgesi olması nedeniyle boya giderme hızı, yaklaşık ilk 30 dakikada daha hızlı bir artış göstermiş ve 4 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır. pH 8'de dengede yaklaşık 8,02 mg/g boya giderimi elde edilmiştir.

Deneyler 6 saat boyunca devam ettirildi ancak giderimde kayda değer bir artış gözlemlenmedi. Zamanla adsorbentin yüzeyi boya molekülleriyle kaplanarak doygun hale gelmiş ve 4. saatten sonra herhangi bir giderim olmamıştır. Literatürde de benzer bir şekilde, Cheruiyot ve ark. (2019) tarafından kahve kabukları kullanarak Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada temas süresinin artmasıyla boya gideriminin artış gösterdiği ve bu artışın ilk birkaç dakikada daha hızlı ilerlediği belirtilmiştir.



Şekil 3. Temas süresinin ve başlangıç pH değerinin etkisi (Adsorbentt dozajı:1g/L, Başlangıç kirletici konsantrasyonu: 10 mg/L, Çalkalama hızı: 140 rpm)

Öte yandan, adsorbentin boya giderme kapasitesi, artan çözelti pH'sı ile de artış göstermiştir. Bu çalışma için, hafif bazik bir boya çözeltisinin sulu bir çözeltiden Kristal Viyole giderimi için

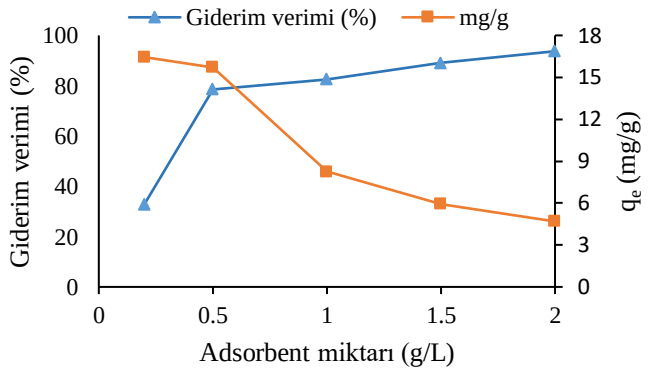
uygun olduğu ifade edilebilir. Yapılan deneylerde en düşük adsorpsiyon ise pH 5'te gözlenmiştir. Hazırlanan adsorbent için pH_{pzc} (sıfır yük noktası) değeri 5,6 olarak belirlenmiştir.

pH değeri > pH_{pzc} ise, kullanılan adsorbentin yüzeyi negatif olarak yükleneceğinden pozitif yüklü moleküllerin adsorplanma kapasitesinde artış beklenir. Tersi olarak pH < pH_{pzc} ise, adsorbent pozitif olarak yüklenir. Bu durumda da elektrostatik çekim gücü devreye girerek eksi yüklü moleküllerin adsorbente doğru adsorplanma eğilimi artar. Sulu çözeltinin pH değeri> 5,6 olduğunda Kristal Viyole'nin adsorplanma kapasitesinde artış olduğu söylenebilir, yani pH'nın artmasıyla, adsorbentin negatif yüzey yükünün artması nedeniyle katyonik boyanın adsorpsiyonu, desteklenir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda boya adsorpsiyonunda bu ifadeyi destekleyecek bulgularına rastlanmıştır (Marco-Brown ve ark., 2018).

3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 4'te görüldüğü gibi 0,2 ile 2 g/L arasında değişen miktarlardaki adsorbentin giderime etkisi belirlenmiştir. Adsorbent miktarı artırıldığı zaman adsorpsiyonda rol oynayan aktif bağlanma bölgelerinin artışı ile boyanın adsorplanma yüzdesi artış göstermiş ancak gram adsorbent başına giderilen boya miktarı azalmıştır. Adsorbent miktarının artışı ile boya moleküllerinin adsorplanması için bulunan aktif bölge miktarı artmaktadır. Ancak mevcut koşullarda kirletici boya konsantrasyonu sabit kalmaktadır. Artan aktif bölgelere adsorplanacak olan boya moleküllerinin miktarı yetersiz kaldığından adsorpsiyon kapasitesi düşüş göstermektedir (Şentürk, 2024).

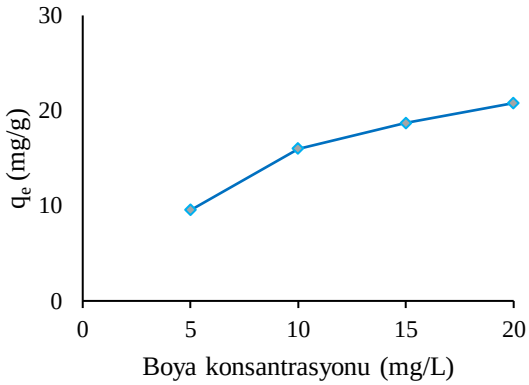
Adsorbent miktarı 0,5 g/L'den sonra giderimde artan bir eğilim olmakla birlikte % giderim veriminde daha yatay seyreden bir artış olduğu için daha sonraki deneyler için optimum adsorbent miktarı 0,5 g/L belirlenmiştir.



Şekil 4. Adsorbent miktarının etkisi (pH: 8, Başlangıç kirletici konsantrasyonu: 10 mg/L, Çalkalama hızı: 140 rpm, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika)

3.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini belirlemek için optimum koşullarda denge zamanında 5 mg/L'den 20 mg/L'ye değişen konsantrasyonlarda deneyler yürütülmüştür. Şekil 5'te görüldüğü gibi boya konsantrasyonunun 5 mg/L'ye artışıyla adsorplanma kapasitesi 9,5 mg/g'dan 20,8 mg/g'a çıkmıştır. Boya miktarı arttıkça, boya konsantrasyonunun itici gücüyle moleküllerin adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgeleriyle etkileşime geçme oranı da artış göstermekte ve bu durum adsorpsiyon verimliliğinin artmasıyla sonuçlanmaktadır (Homagai ve ark., 2022). Bu bölümde elde edilen veriler izoterm model hesaplamalarında kullanılmıştır.



Şekil 5. Kristal Viyole konsantrasyonunun etkisi (Adsorbent dozajı:0,5g/L, pH: 8, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika, Çalkalama hızı: 140 rpm)

3.4. İzoterm Çalışmaları ve Model Denklemlerinin Karşılaştırılması

Adsorpsiyon izotermleri, adsorbentlerin kullanımını optimize etmek için oldukça önemlidir, çünkü adsorbentlerle kirleticilerin nasıl etkileşime girdiğini açıklamaktadır (Gümüş ve ark., 2021). Literatürde, deneysel verilere en iyi uyan ifadeyi değerlendirmek için yaygın olarak izotermlerin doğrusal olarak dönüştürülmüş denklemleri kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda bazı araştırmacılar tarafından doğrusal bir denklemin doğrusal olmayan forma dönüştürülmesinde parametrelerin bozulabileceği ve hata fonksiyonlarının değişebileceği ifade edilmekte ve model denklemlerinin doğrusal olmayan formunun kullanımına olan ilgi artmaktadır (Chowdhury ve Das, 2011).

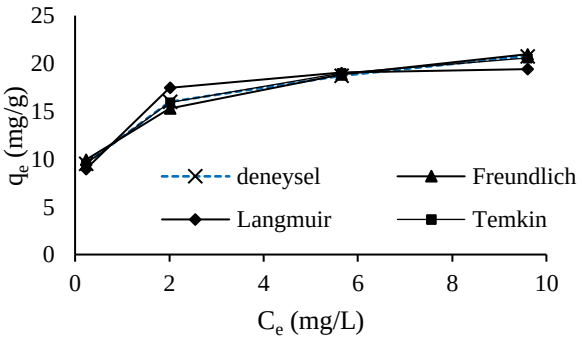
Bu çalışmada izoterm modellemeleri yaygın olarak kullanılan 3 izoterm modeli olan Langmuir, Freundlich ve Temkin ile yapılmıştır. Hem doğrusal olmayan hem de doğrusal denklemler, boya gideriminde adsorpsiyon izotermi verilerini modellemek için kullanılmıştır. En uygun adsorpsiyon izoterm denklemleri ve parametreleri belirlenmiştir. Hem doğrusal hem de doğrusal olmayan izoterm denklem parametrelerinin korelasyonları karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Doğrusal olmayan ve doğrusal izoterm denklemleri arasındaki karşılaştırmalar deneysel verilerle gösterilmiştir. Şekil 6'da

modelleme grafikleri Tablo 3'te model parametreleri sunulmuştur. Her parametre için tabloda belirtilen ilgili RMSE sonuçlarına dayanarak, boya giderimindeki denge verilerinin en iyi Temkin izoterm modeli ile temsil edildiği ifade edilebilir.

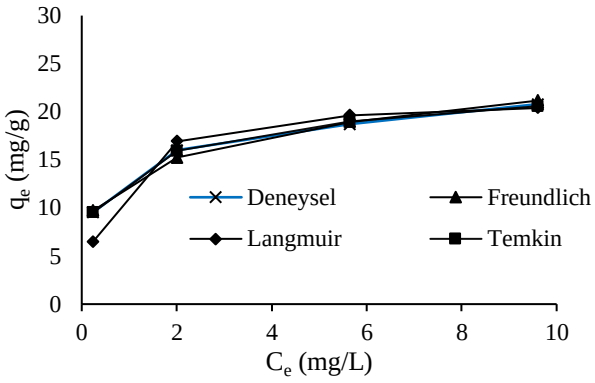
Freundlich izotermi ısı ve enerji ile dağılan adsorbe edilmiş moleküllerin etkileşimi ile heterojen katmanlar üzerindeki kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir. Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde aktif sayıda bölgenin homojen dağılımını ve ardından yüksek konsantrasyonlu çözeltiler için yüksek sorpsiyon enerjili fiziksel adsorpsiyonu varsaymaktadır. Temkin izoterm modeli ise, kirletici ile adsorbent arasındaki moleküller arası çekimin ve adsorpsiyon ısısının dahil olduğu adsorpsiyonu belirtmektedir (Ganguly ve ark., 2020).

Modellerin uygunluğu, denklemlerin korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama hata kareleri toplamı kökü olan, modellerden hesaplanan giderim kapasitesi ile deneysel çalışmalardan elde edilen giderim kapasitesi arasındaki farka bağlı olarak hesaplanan hata değeri RMSE ile doğrulanmıştır. Görüldüğü gibi hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model denklemlerine en uygun değerler Temkin izotermi ile sağlanmış ve güzel bir uyum sergilenmiştir.

Temkin izotermi, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığı ve adsorpsiyonun bağlanma enerjilerinin düzgün bir dağılımı ile karakterize edildiği varsayımına dayanmaktadır. (Adsorbat-adsorbent etkileşimini içeren Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısındaki azalmanın doğrusal olduğunu varsayar) (Bingül, 2022). Hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model verilerinde RMSE (hata değeri) ve R^2 değerleri Temkin izoterminde birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Diğer izoterm modellerinde doğrusal modeller her ne kadar yüksek R^2 değeri sergilese de en düşük hata değeri ile doğrusal olmayan modellemeler deneysel değerlere daha yakın veriler sağlamış ve daha uyumlu bir grafik sergilemiştir. Literatürde optimum izotermi seçmek için uygulanan doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon yöntemlerinin, doğrusal olmayan izoterm denklemlerinin doğrusal formlara dönüşümlerinde dolaylı olarak hata yapılarını ve varyanslarını değiştirdiğinden bahsetmişler ve doğrusal olmayan izoterm denklemleriyle elde edilen denge sabitlerinin daha tutarlı olduğunu belirtmişlerdir (Okpara ve ark., 2021).



(a)



(b)

Şekil 6. (a) Doğrusal olmayan ve (b) Doğrusal izoterm modelleri (Deneysel Koşullar: Kirletici konsantrasyonları:5-20 mg/L, pH: 8, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika, Adsorbent dozajı:0,5 g/L, Çalkalama hızı: 140 rpm)

Tablo 3. İzoterm model parametreleri

Model Parametreleri	Doğrusal Olmayan	Doğrusal
Freundlich		
K_F ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ /g)	13,30	13,16
1/n	0,201	0,21
RMSE	0,41	0,44
R^2	0,9908	0,9915
Langmuir		
qm (mg/g)	19,98	21,55
K_L (L/ mg)	3,46	1,827
RMSE	1,07	1,68
R^2	0,9374	0,9957
Temkin		
bT (J/ mol)	828,6	832
K_T (L/mg)	103,51	264,495
RMSE	0,18	0,19
R^2	0,9981	0,9981

3.5. Tek Aşamalı Adsorpsiyon Sisteminin Dizaynı

Çalışmanın bu kısmında en iyi uyumu sağlayan Temkin izoterm modelinin doğrusal olmayan denklemine dayalı olarak boya giderimi için kütle dengesi hesaplanmış ve tek aşamalı bir toplu reaktör sistemi sunulmuştur. Sadece laboratuvar ölçeğinde gerçekleşen çalışmalar çok kapsamlı değildir. Bu nedenle, çalışmada kullanılan adsorbentin büyük ölçekli bir sistemde boya giderme performansını tahmin etmek için izoterm verilerinden tek aşamalı bir adsorpsiyon sisteminin tasarımı

yapılmıştır. En uygun izoterm verilerine dayalı ampirik tasarım yöntemleri, adsorpsiyon çalışmalarındaki adsorbent miktarını tahmin etmek için kullanılmaktadır (Reddy ve ark., 2017).

Tek aşamalı bir sistemde boya giderimi için kütle dengesi aşağıda belirtilmiştir.

$$V(C_0 - C_t) = W(q_t - q_0) = Wq_t \quad (3)$$

Denge anında

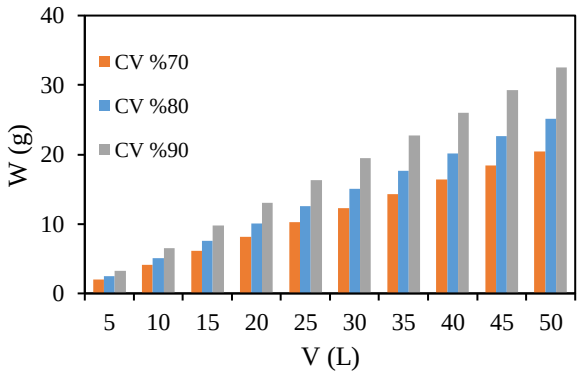
$C_t \longrightarrow C_e$ $q_t \longrightarrow q_e$ olur.

$$V(C_0 - C_e) = Wq_e \quad (4)$$

Adsorpsiyon sisteminde boyalı çözeltinin hacmini V(L) olarak düşündüğümüzde, C_0 olan başlangıç boya konsantrasyonunu C_t (mg/L) 'ye düşürmek gerekmektedir. Kullanılan adsorbent kütlesi W'dir ve boyar madde yüklemesi q_0 (mg/g) ile q_t (mg/g) arasında değişmektedir. Denklem Temkin izoterm denklemi kullanılarak yeniden dizayn edilecek olursa aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{B_T \ln(K_T C_e)} \quad (5)$$

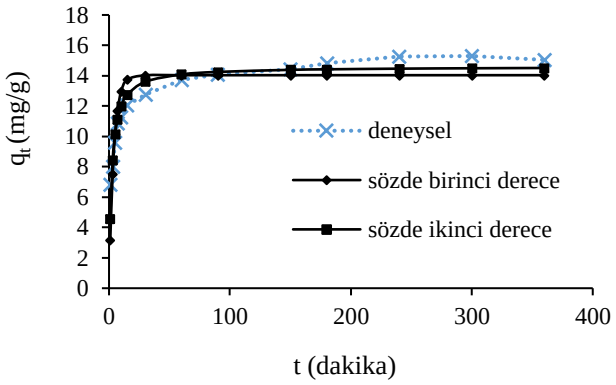
Şekil 7 değişen miktarlardaki çözelti hacimlerini hesaba katarak istenilen oranlarda boyanın (%70, %80 ve %90) giderim verimi için gereken adsorbent miktarını göstermektedir.



Şekil 7. Tek aşamalı adsorpsiyon sisteminde 10 mg/L boyalı atıksuyun arıtılması için gereken adsorbent miktarı

3.6. Kinetik Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında, adsorbe edilen miktar ile adsorpsiyon süresi arasındaki ilişkiyi araştırmak için sözde birinci dereceden kinetik model ve sözde ikinci dereceden kinetik model olmak üzere iki model kullanılmıştır. Kinetik çalışmalar Şekil 8'de sergilenmektedir. Kinetik model parametreleri Tablo 3'te sunulmuştur.



Şekil 8. Kinetik çalışmalar

Tablo 4'de görüldüğü üzere deneysel veriler, adsorpsiyon sürecinde kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu öne süren bir model olan sözde ikinci derece kinetik modele yüksek derecede uygunluk sağlamaktadır. Önceki çalışmalar, kimyasal adsorpsiyon sürecinin, kirletici ve adsorbent arasında elektron paylaşımı veya değişimi yoluyla değerlik kuvvetlerini içerdiğini ve bu şekilde adsorpsiyon sürecine katkı sağlandığını bildirmiştir (Tran ve ark., 2020).

Tablo 4. Kinetik model parametreleri

Kinetik Parametreler	
Sözde birinci derece	
qe (mg/g)	14,03
k_F (min^{-1})	0,2561
R^2	0,9376
RMSE	1,38
Sözde ikinci derece	
qe (mg/g)	14,60
k_s (g/mg. min)	0,0313
R^2	0,9852
RMSE	0,81

4. Adsorpsiyon Performansının Karşılaştırılması

Kristal Viyole'nin literatürde yer alan çeşitli adsorbentler üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) Tablo 5'te özetlenmiştir. Ayrıca Langmuir izotermine göre hesaplanan q_{max} değerlerinde modelin hangi formunun kullanıldığı belirtilmiştir. Kullanılan diğer adsorbent malzemeler ile karşılaştırıldığında önerilen doğal materyalin Kristal Viyole boyasının giderimindeki kapasitesi makul bir performans sergilemektedir.

Tablo 5. Farklı adsorbentlerle Kristal Viyole'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent	**q_m (mg/g)**	**Refereans**
Pirinç kabuğu	62,85 (doğrusal model)	Homagai ve ark., 2022
Limon out yaprağı	36,1 (doğrusal model)	Putri ve ark., 2020
Atık kahve kabukları	12,03 (doğrusal model)	Cheruiyot ve ark., 2019
Poli(akrilamid)-kaolin kompozit hidrojel	25 (doğrusal model)	Shirsath ve ark., 2015
Typha latifolia aktif karbon ve kitosan bileşimi	2,37 (doğrusal model)	Kumari ve ark., 2017
Gracilaria corticata deniz yosunu aktif karbon/Zn/Aljinat Polimerik	1,16 (doğrusal model)	Duraipandian ve ark., 2017
Biyokömür (kanalizasyon çamuru)	49 (doğrusal olmayan model)	Sewu ve ark., 2021
fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp	90,52 (doğrusal model)	Sabna ve ark., 2016
HCl ile active edilmiş kil	69,26 (doğrusal model)	Collins ve ark., 2019
	79,36 (doğrusal olmayan model)	Collins ve ark., 2019
Deterjanla modifiye edilmiş *Typha latifolia*	21,55 (doğrusal model)	Bu çalışma
	19,98 (doğrusal olmayan model)	Bu çalışma

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, deterjan ile modifikasyon yoluyla Typha latifolia bitkisinden adsorbent malzemesi hazırlandı. 5-20 mg/L aralığında hazırlanan Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu için adsorpsiyon süresi: 240 dakika, optimum pH 8, adsorbentt dozajı:0,5 g/L, oldu. Kesikli adsorpsiyon deneyleri esnasında elde edilen denge verileri hem doğrusal hem de doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. En düşük hata değeri ile en iyi uyumu sağlayan Temkin izotermi olmuştur. Temkin izoterminde doğrusal ve doğrusal olmayan model hesaplamalarında hata değeri ve R^2 değeri hemen hemen aynı çıkmıştır. Diğer modelleri de dikkate aldığımızda doğrusal olmayan model denklemleri ile yapılan hesaplamalardan

elde edilen hata değerleri doğrusal model denklemlerinden elde edilen hata değerlerinden biraz daha düşüktür.

Boya gideriminde önerilen adsorbent için basit bir kütle dengesi hesaplanmış ve tek aşamalı adsorpsiyon sisteminde 50 L hacmindeki 10 mg/L konsantrasyonunda Kristal Viyole boyası içeren atıksuyun arıtılması için gereken adsorbent miktarı yaklaşık olarak 32 g olarak hesaplanmıştır.

Kinetik çalışmalar için gerçekleştirilen deneylerdeki bulgular 2 farklı kinetik model ile değerlendirildiğinde sözde ikinci dereceden kinetik model en iyi uyumu sağlamıştır. Hazırlanan adsorbent ile Kristal Viyole giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. *Typha latifolia* ile yapılan bu çalışma sulak alan bitkilerinin adsorpsiyon prosesinde adsorbent olarak kullanılmak üzere potansiyel bir biyokütle kaynağı olabileceğini göstermiştir ve ilerideki daha kapsamlı çalışmalara bir temel oluşturacağı düşünülmektedir. Gelecekteki çalışmalar için araştırmacıların büyük ölçekli uygulamalar geliştirmeye odaklanmaları önerilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinden sonra, kirletici boya ile muamele olmuş adsorbentin rejenerasyonu veya bertarafı için uygun yöntemler geliştirmeleri faydalı olacaktır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Bu çalışma Ecology2024 Sinop, 11. Uluslararası Ekoloji Sempozyumu'nda sözlü olarak sunulan ancak tam metni yayımlanmayan “Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Surfactant-Modified Adsorbent: Adsorption Isotherms and Kinetic Studies” adlı tebliğin içeriği geliştirilerek üretilmiş hâlidir. Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Amri, A. E., Bensalah, J., Essaadaoui, Y., Lebkiri, I., Abbou, B., Zarrouk, A., & Lebkiri, A. (2022). Elaboration, characterization and performance evaluation of a new environmentally friendly adsorbent material based on the reed filter (Typha Latifolia): Kinetic and thermodynamic studies and application in the adsorption of Cd (II) ion. *Chemical Data Collections*, 39, 100849.

Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabaee, A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M. (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource technology*, 98(11), 2082-2088.

Ayuba, A. M., & Sani, M. (2022). Removal of Eriochrome Black T dye from aqueous solution using base activated typha grass (Typha latifolia) as an adsorbent. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 15(1), 95-104.

Bhad, R. M., Das, A., & Kodape, S. M. (2022). Ozonation of procion blue reactive dye and its kinetics study. *Pollution*, 8(2), 529-541.

Bingül, Z. (2022). Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131729.

Chen, C. C., Liao, H. J., Cheng, C. Y., Yen, C. Y., & Chung, Y. C. (2007). Biodegradation of crystal violet by Pseudomonas putida. *Biotechnology letters*, 29, 391-396.

Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, e00116.

Chowdhury, S., & Das, P. (2011). Linear and nonlinear regression analyses for binary sorption kinetics of methylene blue and safranin onto pretreated rice husk. *Bioremediation journal*, 15(2), 99-108.

Dordio, A. V., Belo, M., Teixeira, D. M., Carvalho, A. P., Dias, C. M. B., Picó, Y., & Pinto, A. P. (2011). Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by Typha spp., a plant with potential use in phytotreatment. *Bioresource technology*, 102(17), 7827-7834.

Duraipandian, J., Rengasamy, T., & Vadivelu, S. (2017). Experimental and modeling studies for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions using eco-friendly Gracilaria corticata seaweed activated carbon/Zn/Alginate Polymeric composite beads. *Journal of polymers and the environment*, 25, 1062-1071.

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.

El Amri, A., Bensalah, J., Idrissi, A., Lamya, K., Ouass, A., Bouzakraoui, S., ... & Lebkiri, A. (2022). Adsorption of a cationic dye (Methylene blue) by Typha Latifolia: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations. *Chemical Data Collections*, 38, 100834.

El Amri, A., Kadiri, L., Hsissou, R., Lebkiri, A., Wardighi, Z., & Lebkiri, A. (2023). Investigation of Typha Latifolia (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches. *Journal of Molecular Structure*, , 1272, 134098.

Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys chem* 57: 385-471.

Ganguly, P., Sarkhel, R., & Das, P. (2020). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100616.

Gümüş D., 2022 Organik Atiklardan Üretilen Kompozit Bir Modifiye Biyokömür Kullanilarak Sulu Çözeltiden Safranin T Giderimi, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(3), 2022, Araştırma Makalesi.

Gümüş, D., Yumak, T., & Gümüş, F. (2021). Removal of Cefdinir from Water Using Waste Material-Derived Activated Biochar as a Rapid, Effective, and Sustainable Adsorbent. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 49(7), 2000420.

Gümüş, D., & Gümüş, F. (2019). The use of a wetland plant as a new biosorbent for treatment of water contaminated with heavy metals: Nonlinear analyses, modification, competitive effects. *Environmental technology & innovation*, 16, 100483.

Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.

Homagai, P. L., Poudel, R., Poudel, S., & Bhattarai, A. (2022). Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. *Heliyon*, 8(4).

Ismail, G. A., & Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 291, 132906.

Lagergren SK (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. Vetenskapsakad. Handingarl 24: 1-39.

Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918 40 (9), 1361-1403. https://doi.org/10.1021/ja02242a004

Marco-Brown, J. L., Guz, L., Olivelli, M. S., Schampera, B., Sánchez, R. T., Curutchet, G., & Candal, R. (2018). New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies. *Chemical Engineering Journal*, 333, 495-504.

Moradihamedani, P. (2022). Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polymer Bulletin*, 79(4), 2603-2631.

Okpara, O. G., Ogbeide, O. M., Ike, O. C., Menechukwu, K. C., & Ejike, E. C. (2021). Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell–activated carbon (SCSAC). *Toxin Reviews*, 40(4), 901-914.

Putri, K. N. A., Keereerak, A., & Chinpa, W. (2020). Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *International journal of biological macromolecules*, 156, 762-772.

Reddy, D. D., Ghosh, R. K., Bindu, J. P., Mahadevaswamy, M., & Murthy, T. G. K. (2017). Removal of methylene blue from aqueous system using tobacco stems biomass: Kinetics, mechanism and single-stage adsorber design. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(4), 1005-1012.

Sabna, V., Thampi, S. G., & Chandrakaran, S. (2016). Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 390-397.

Sarma, G. K., Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2016). RETRACTED: Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension.

Sewu, D. D., Lee, D. S., Woo, S. H., & Kalderis, D. (2021). Decolorization of triarylmethane dyes, malachite green, and crystal violet, by sewage sludge biochar: Isotherm, kinetics, and adsorption mechanism comparison. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38, 531-539.

Singh, A., Kumar, S., & Panghal, V. (2021). Adsorption of chromium (Cr6+) on dead biomass of Salvinia molesta (Kariba weed) and Typha latifolia (broadleaf cattail): isotherm, kinetic, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 11(9), 149.

Shirsath, S. R., Patil, A. P., Bhanvase, B. A., & Sonawane, S. H. (2015). Ultrasonically prepared poly (acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1152-1162.

Song, J., Zhang, R., Li, K., Li, B., & Tang, C. (2015). Adsorption of copper and zinc on activated carbon prepared from Typha latifolia L. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 43(1), 79-85.

Sultana, S., Islam, K., Hasan, M. A., Khan, H. J., Khan, M. A. R., Deb, A., ... & Rahman, M. W. (2022). Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100651.

Şentürk, İ. (2024). Sentezlenen metal oksit nanokompozit yardimiyla sucul çözeltilerden reaktif azo boya giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(2), 523-538.

Temel, F. A. (2024). Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gidya Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(1), 194-210.

Temkin MI (1941) Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zhurnal Fiziche- skoi Khimii* 15: 296-332.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.

Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*, 725, 138325.

Verep Koç, D., Güder, A., Güney, K., Gür, M., Ateş, S. (2024). The Role of Flavonoids in the Antimicrobial Activity of Peganum harmala Extract. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2244-2257.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2244-2257, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1557101

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

The Role of Flavonoids in the Antimicrobial Activity of Peganum harmala Extract

Didem VEREP KOÇ[1], Aytaç GÜDER[2*], Kerim GÜNEY[3], Mahmut GÜR[4], Saim ATEŞ[5]

Abstract

The use of plant extracts and their active compounds for medicinal purposes, particularly for antimicrobial activity, has become increasingly prevalent in recent years. This study aimed to evaluate the antimicrobial activities of *Peganum harmala* seed extract against various microorganisms using the disc diffusion method. Ethanol (65% concentration) was used to extract the active components from the *P. harmala* plant. Eight types of flavonoids in the plant extract were analyzed through HPLC. The antimicrobial activity of the extract was assessed against 15 microorganisms, including 14 bacterial strains and 1 fungus, via disc diffusion, minimum inhibitory concentration (MIC), minimum bactericidal concentration (MBC), and minimum fungicidal concentration (MFC) tests. The results indicated that *P. harmala* exhibited activity against *Bacillus subtilis*, *Candida albicans*, *Enterobacter aerogenes*, Enterococcus faecalis, *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella infantis*, *Salmonella kentucky*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, and *Staphylococcus epidermidis*, with MIC values ranging from 6.50 µg/mL to 52.03 µg/mL. The *P. harmala* extract demonstrated both antibacterial and antifungal activity against all tested microorganisms, with varying efficacy.
Keywords: Peganum harmala, Antimicrobial activity, Flavonoid, Disc diffusion, MIC, MBC-MFC.

Üzerlik Ekstresinin Antimikrobiyal Aktivitesinde Flavonoidlerin Rolü

Öz

Bitki ekstraktlarının ve bunların aktif bileşiklerinin tıbbi amaçlarla, özellikle antimikrobiyal aktivite için kullanımı son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada Üzerlik tohumu ekstraktının çeşitli mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitelerinin disk difüzyon yöntemi kullanılarak değerlendirilmesi amaçlandı. Aktif bileşenlerin P. harmala bitkisinden ekstrakte edilmesi için etanol (%65 konsantrasyon) kullanıldı. Bitki ekstraktındaki sekiz tip flavonoid HPLC yoluyla analiz edildi. Ekstraktın antimikrobiyal aktivitesi, 14 bakteri suşu ve 1 mantar dahil 15 mikroorganizmaya karşı disk difüzyon, minimum inhibitör konsantrasyon (MIC), minimum bakterisidal konsantrasyon (MBC) ve minimum fungisidal konsantrasyon (MFC) testleri yoluyla değerlendirildi. Sonuçlar *P. harmala*'nın *Bacillus subtilis, Candida albicans, Enterobacter aerogenes, Enterococcus faecalis, Enterococcus faecium, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas fluorescens, Salmonella enteritidis, Salmonella infantis, Salmonella kentucky, Salmonella typhimurium*'a karşı aktivite gösterdiğini gösterdi. MİK değerleri 6,50 µg/mL ile 52,03 µg/mL arasında değişen *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis*. *P. harmala* ekstraktı, test edilen tüm mikroorganizmalara karşı değişen etkinlikle hem antibakteriyel hem de antifungal aktivite gösterdi.

Anahtar Kelimeler: *Peganum harmala*, Antimikrobiyal aktivite, Flavonoid, Disk difüzyon, MİK, MBK-MFK.

[1]Bingöl University, Genç Vocational School, Forestry Department, Bingöl, Türkiye, dverep@bingol.edu.tr
[2]Giresun University, Health Services Vocational School, Department of Medical Services and Techniques, Giresun, Türkiye, aytac.guder@giresun.edu.tr
[3]Kastamonu University, Faculty of Forestry, Department of Forest Engineering, Kastamonu, Türkiye, kguney@kastamonu.edu.tr
[4,5]Kastamonu University, Faculty of Forestry, Department of Forest Industrial Engineering, Kastamonu, Türkiye, mahmutgur@kastamonu.edu.tr saimates@kastamonu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 27.09.2024 **Kabul/Accepted:** 09.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

Imagine a world where over half the population turns to ancient remedies instead of modern medicine. This is not just history; it is the reality for billions today. According to the World Health Organization (WHO), approximately 4 billion people in developing countries rely on herbal medicine and use these plants regularly. Although modern medicine is accessible in many regions, herbal remedies continue to hold a significant place due to their historical and cultural roots (Arsdall, 2004; Dönmez et al. 2016). In human physiology, reactive oxygen species (ROS), commonly known as free radicals, are produced as part of natural biochemical processes. However, excessive free radical production can lead to oxidative damage in biological systems, resulting in diseases such as cancer, diabetes, and accelerated aging. With the growing wave of industrialization, exposure to synthetic antioxidants and unnatural chemicals has further exacerbated these issues. In response, there is a global surge in demand for natural products that can neutralize free radicals and promote health. Among these, non-wood forest products and medicinal plants are gaining attention for their rich bioactive properties. Phenolic compounds, abundant in roots, leaves, shoots, and fruits of herbaceous and woody plants, stand at the forefront of this exploration. Despite substantial research, a vast number of plant species remain untapped, holding the promise of groundbreaking discoveries (Borneo et al., 2009; Loizzo et al., 2010; Dubey et al., 2020; Aburjai et al., 2007). Interestingly, previous studies have highlighted the ability of certain flavonoids, a subclass of phenolic compounds, to exhibit superior antioxidant and antimicrobial properties, making them ideal candidates for modern therapeutic applications. But what if these plants are not just traditional remedies, but vital tools in modern health systems? The accumulated knowledge about plant usage in healthcare systems worldwide holds immense value. Evaluating the relative importance of medicinal plants and the consistency of traditional knowledge using quantitative tools like use value (UV) and informant consensus factors can provide actionable insights (Gazzaneo et al., 2005; Ait Abderrahim et al., 2019). Aromatic and medicinal plants are known for their diverse secondary metabolites, many of which exhibit antioxidant, antimicrobial, and anti-inflammatory effects. Their potential is now being harnessed in innovative therapies that rival synthetic drugs. Recent studies have demonstrated their role in reducing the side effects of conventional treatments and enhancing their efficacy. The raw extracts and specific phytochemicals derived from these plants are paving the way for natural remedies with minimal adverse effects (Yuca et al., 2022; Şener et al., 2017). Moreover, the growing resistance of microorganisms to conventional antibiotics further emphasizes the need for such natural alternatives, underscoring the urgency of research into these plant-based bioactive compounds. As global health challenges intensify, the search for natural antimicrobial agents has become a race against time. The overuse of commercial antimicrobial drugs has led to an alarming rise in drug-

resistant microorganisms. This crisis has prompted researchers to explore plant-based antimicrobial agents, including lesser-studied species, for their ability to combat resistant strains. However, many non-wood forest products with potential benefits remain unexplored. As research advances, there is a growing focus on substances with proven antioxidant and antimicrobial properties to ensure they meet the stringent requirements for therapeutic applications (Essawi and Srour, 2000; Palchykov et al., 2020). In this context, *P. harmala* emerges as a beacon of promise. Commonly known as Syrian rue, *P. harmala* is a perennial herbaceous plant widely distributed across arid regions. Blooming in May to July, it produces dark brown, pyramid-shaped seeds with remarkable therapeutic potential. Traditionally, *P. harmala* seeds have been used to stimulate the central nervous system and treat ailments such as hemorrhoids (Yuca et al., 2022; Koçak and Şahin, 2009). This plant exhibits diverse biological activities, including analgesic, anti-inflammatory, antibacterial, and anticancer properties. Notably, *P. harmala* seeds have been used in traditional treatments for skin and subcutaneous cancers. Its bioactive components demonstrate remarkable efficacy against tumor cell lines, as evidenced by both in vitro and in vivo studies, suggesting its potential as a multi-target therapeutic agent. Other traditional uses of the plant encompass treatments for digestive issues, rheumatic diseases, colic, and asthma, reflecting its broad therapeutic applications (Maksimovic et al., 2005; Shahrajabian et al., 2021). Although various parts of *P. harmala*, such as leaves and stems, have been utilized in extraction studies, the majority of research focuses on its seeds. Solvent extraction, a widely used method for isolating active compounds, has employed solvents such as water, methanol, ethanol, n-hexane, chloroform, and supercritical fluids (Hajji et al., 2020; Saeedeh et al., 2022; Arif et al., 2022; Mahmoud and Jassim, 2021; Allaq et al., 2021). These compounds have been tested for various bioactivities, including antioxidant, antibacterial, antifungal, antiviral, and antiparasitic properties (Iranshahy et al., 2019; Altuner and Canlı, 2012; Canlı et al., 2015; Krakhmalnyi et al., 2023; Tosun, 2024; Makhlof et al., 2023; Mangalagiri et al., 2021). Despite the extensive use of seed extracts, few studies have explored the bioactive potential of other aerial parts, particularly in the context of antimicrobial efficacy. More than 308 compounds have been identified in *P. harmala*, including alkaloids, flavonoids, and volatile oils. The primary bioactive compounds in its seeds, such as β-carboline alkaloids, exhibit potent biological activity, with harmine, harmaline, harmalol, harmane, and harmol being the most prominent. The alkaloid content of the seeds is particularly high, reaching up to 10% (Altuner et al., 2012, Estivi et al., 2022).

This study aims to unlock the untapped potential of *P. harmala* by focusing on its aerial parts. Using Soxhlet extraction with ethanol, phenolic components in the extracts were identified via standard chromatographic methods. The antimicrobial activity of these extracts was assessed against 15 different microorganisms using disk diffusion, Minimum Inhibitory Concentration (MIC), Minimum Bactericidal Concentration (MBC), and Minimal Fungicidal Concentration (MFC) tests.

This research strives to illuminate the path toward sustainable and natural alternatives in antimicrobial therapy, addressing both current and future health challenges.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Peganum harmala seeds were procured from Özşen Lokman Hekim Company, Ankara, Turkey. The plant species was identified in the laboratories of the Faculty of Forestry, Kastamonu University. Ethanol (96%) was obtained from TEKKİM Kimya. The 15 microorganisms used in the antimicrobial assays were sourced from the stock cultures at the Faculty of Sciences, Department of Biology, Kastamonu University. Additionally, Mueller Hinton Agar (ready-to-use solid media), liquid Nutrient Agar broth, and plates for antimicrobial testing were provided by Merck Company. Also, GCMS and HPLC analyses were carried out at Kastamonu University Central Research (MERLAB) laboratory.

2.2. Microbial Strains

The following 15 microbial strains were utilized to evaluate the antimicrobial activity of *P. harmala* seed extract: *Staphylococcus epidermidis* DSMZ 20044, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* DSMZ 50071, *Salmonella typhimurium* SL 1344, *Pseudomonas fluorescens* P1, *Salmonella kentucky*, *Salmonella enteritidis* ATCC 13075, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Salmonella infantis*, *Bacillus subtilis* DSMZ 1971, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Candida albicans* DSMZ 1386, *Enterococcus faecium*, *Klebsiella pneumoniae*, and *Escherichia coli* ATCC 25922. These strains are microorganisms that generally cause disruption of the intestinal flora and stomach disorders. In this study, a large number of microorganisms were studied in order to identify alternative antimicrobial agents in response to multidrug resistance in bacteria that reduces the effectiveness of commonly used antimicrobials.

2.3. Extraction method

The *P. harmala* seeds were washed with distilled water for 2-3 minutes to remove dust and then air-dried at room temperature. After drying, the seeds were ground into a fine powder using a large chamber grinder. A 30 g dry weight sample was extracted with 250 mL of 65% ethanol using a Soxhlet apparatus for 24 hours. This extraction process was performed in triplicate. The resulting

extracts were filtered through Whatman No.1 filter paper. The solvents were evaporated using a rotary evaporator to obtain the final extracts. The extracts were stored in amber bottles at 4°C to prevent exposure to light. Consider adding the specific duration and temperature for the drying process, if applicable, as this may influence extract yield.

2.4. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analysis

HPLC analysis was conducted using an Agilent Eclipse XDB device with a C18 5 µm, 4.6 x 250 mm column at a column temperature of 30°C in the Central Research Laboratory of Giresun University. Flavonoid content was measured at 280 nm with an injection volume of 20 µL. Standard solutions were prepared using a 35% distilled water and 65% ethanol mixture. The mobile phases used were: mobile phase A (5% formic acid and 95% water) and mobile phase B (5% acetonitrile and 95% formic acid). The flow rate of the mobile phases was maintained for 39 minutes.

2.5. Preparation of Extract Stock

Extract stocks for antimicrobial assays were prepared by dissolving 1 mg of the extract in 3 mL of ethanol. Ethanol, which was used as a solvent in the extraction of the extract, was also preferred in the preparation of the solution for the antimicrobial study. For the Minimum Inhibitory Concentration (MIC) tests, distilled water was used as the solvent. The prepared extract stocks were filtered using 0.45 µm Whatman No.1 filter paper to remove any particulate matter. It may be beneficial to clarify the rationale for using ethanol as the solvent, especially in comparison with other solvents, as it can impact the solubility of bioactive compounds.

2.6. Preparation of Inocula

Each microorganism was spread on solid medium before the study and the bacteria were incubated at 37 °C for 24 hours and *C. albicans* was incubated at 27 °C for 48 hours. The inoculum preparation followed the protocols of Altuner and Canlı (2012), and Canlı et al. (2015). Colonies exhibiting morphologically similar characteristics to the organisms of interest were selected and transferred to physiological saline to prepare the inocula, as outlined in the study by Canlı et al. (2016). Using the 0.5 McFarland standard, the microbial suspensions were adjusted to approximately 10^8 cfu/mL for bacterial strains and 10^7 cfu/mL for *C. albicans* (Canlı et al., 2016).

2.7. Disk Diffusion Test

The disk diffusion test was performed as described by Canlı et al. (2014). Mueller Hinton Agar plates were prepared, and 20, 50, and 100 µL of the extract stock were loaded onto sterile antibiotic discs. In order to compare the efficacy of antibiotic discs impregnated from the extract stock on microorganisms, impregnation process was carried out according to 20, 50 and 100 mL ratios. The inoculum was spread evenly on the surface of the agar plates, and the extract-impregnated discs were applied to the plates under aseptic conditions for 2-3 minutes. The inhibition zones were measured according to the method established by Altuner et al. (2014).

2.8. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Test

The MIC test was carried out according to the microdilution method outlined by Balouiri et al. (2016). Sterilized 96-well microtiter plates were used for the dilution series, ranging from 6.50 µg/mL to 33 mg/mL of the extract. After the dilutions were prepared, the dilution was completed by diluting in microtiter plate wells. Bacterial strains and *C. albicans* were incubated at 37°C for 24 hours and 27°C for 48 hours, respectively, with the plates in a fixed position.

2.9. Minimum Bactericidal/Fungicidal Concentration (MBC/MFC) Test

In the MBC and MFC tests performed according to the results of the MIC test, samples taken from the most dilute dilution that had a suppressive or lethal effect against microorganisms were planted on solid medium. In this way, the effectiveness of the dilution at the lowest concentration was determined. MBC and MFC tests were performed on samples where microbial growth was visibly inhibited in the MIC test wells. The samples from the last diluted well, which showed inhibition, were streaked on partitioned nutrient agar plates. The plates were incubated at 37°C for 24 hours for bacterial strains and at 27°C for 48 hours for *C. albicans* (Altuner, 2011).

2.10. Controls

For the disk diffusion test, empty disks were used as controls in each solid medium, in addition to the extract-impregnated discs. In the MIC test, liquid medium without extract was included as a negative control, and inoculated wells ensured positive control for the microorganisms (Altuner, 2011).

2.11. Statistical Analysis

All tests were performed in triplicate, and the results were averaged across the three repetitions. Statistical analysis was conducted using the Kruskal-Wallis one-way analysis of variance (ANOVA), a non-parametric test. The significance level was set at $p < 0.05$. Statistical analysis was performed using the SPSS 23 package program.

3. Results and Discussions

The quantitative results of HPLC, obtained using the available standard flavonoid samples, are presented in Table 1. According to the data shown in the table, rutin, luteolin, and apigenin were detected in *P. harmala* extracts at concentrations of 3.41 µg/g, 2.73 µg/g, and 1.69 µg/g, respectively. Rutin, one of the most abundant flavonoids, is a strong antioxidant, offering advantages such as being non-oxidizing and non-toxic (Satari et al., 2021). Luteolin, a flavonoid commonly found in plant structures, has significant antioxidant and anti-inflammatory properties (Mizuno and Nishitani, 2013). Additionally, apigenin, commonly found in fruits, vegetables, nuts, onions, oranges, and tea, is a flavone with various beneficial health effects, including antioxidant, anti-inflammatory, and chemopreventive activities (Shukla et al., 2019). These findings suggest that the presence of these flavonoids may contribute to the therapeutic potential of *P. harmala* seeds.

Table 1. The results of HPLC analysis for some flavonoids (µg/g plant)

	Catechin	Epicatechin	Rutin	Naringin	Myricetin	Luteolin	Naringenin	Apigenin
P. harmala	-	-	3.41	-	-	2.73	-	1.69

Figure 1 shows the antimicrobial activity results of the P. harmala seed extract against 15 microorganisms using the disc diffusion method. Impregnated discs with a 100 µL extract concentration showed high antimicrobial activity across all tested microorganisms. However, no activity was observed for *P. harmala* extract against *E. faeca*lis, *P. aeruginosa*, and *S. enteritidis* strains at a dosage of 20 µL. The highest antimicrobial activity was recorded against *C. albicans*, with zones of inhibition measuring 10 mm, 22 mm, and 25 mm for dosages of 20 µL, 50 µL, and 100 µL, respectively. Activity against the other microorganisms was similar and appeared relatively consistent across the tested dosages.

Iranshahy et al. (2019) reported similar findings, stating that *P. harmala* extract was most effective against *C. albicans* and showed less sensitivity to *P. aeruginosa*. Additionally, Mahmoud and Jassim (2021) found the best antimicrobial effect of *P. harmala* extract was against *S. aureus* and *K. pneumonia*, with inhibition zones of 19 mm and 20 mm, respectively. Abdulridha et al. (2019) observed that *P. harmala* extract formed inhibition zones ranging from 10 mm to 18 mm against *Streptococcus*, *E. coli*, *Staphylococcus*, and *Acinetobacter* but showed no effect on *Aeromonas* and *Klebsiella*. Similarly, Kaya and Akbaş (2023) conducted studies on the antioxidant and antimicrobial activity of methanol extract from *P. harmala* seeds, which exhibited inhibition zones ranging from 22 mm to 30 mm. Shaheen et al. (2022) also reported strong antifungal activity of ethanol extracts of *P. harmala* fruit against *A. flavus* and *C. albicans*, with inhibition zones of 5 ± 1 mm and 4 ± 1 mm, respectively.

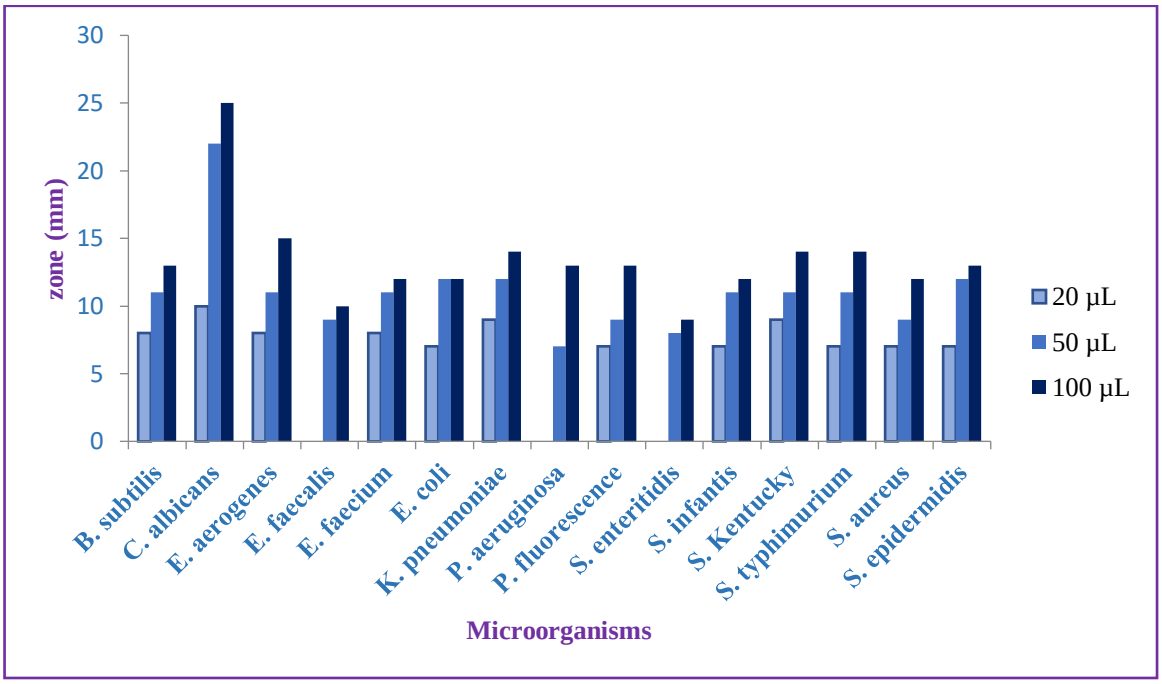


Figure 1. Disk diffusion test results of *P. harmala* seed extracts

Building upon the disk diffusion results, a Minimum Inhibitory Concentration (MIC) test was performed to further investigate the suppressive or lethal effects of the *P. harmala* seed extract. As shown in Figure 2, the seed extract demonstrated an inhibitory effect against all tested microorganisms. The MIC values for *B. subtilis*, *C. albicans*, *E. faecium*, *K. pneumonia*, and *P. aeruginosa* were found to be 6.50 µg/mL, indicating the most diluted concentration with antimicrobial activity. The MIC for *E. faecalis* and *S. kentucky* was found to be 52.03 µg/mL, the highest MIC value among all tested microorganisms. These findings highlight the variable susceptibility of microorganisms to *P. harmala* seed extract, with certain bacteria requiring higher concentrations for inhibition.

A. Abderrahim et al. (2019) reported similar MIC values for *P. harmala* seed extracts, with MIC values of 0.6 mg/mL against *C. albicans* and 0.5 mg/mL against *S. aureus*. In another study, Hadadi et al. (2020) found that methanol extracts of *P. harmala* fruit achieved a MIC value of 1.56 µg/mL against *S. aureus* and *E. coli*, while chloroform fruit extracts achieved a MIC of 1.56 µg/mL against *P. aeruginosa*.

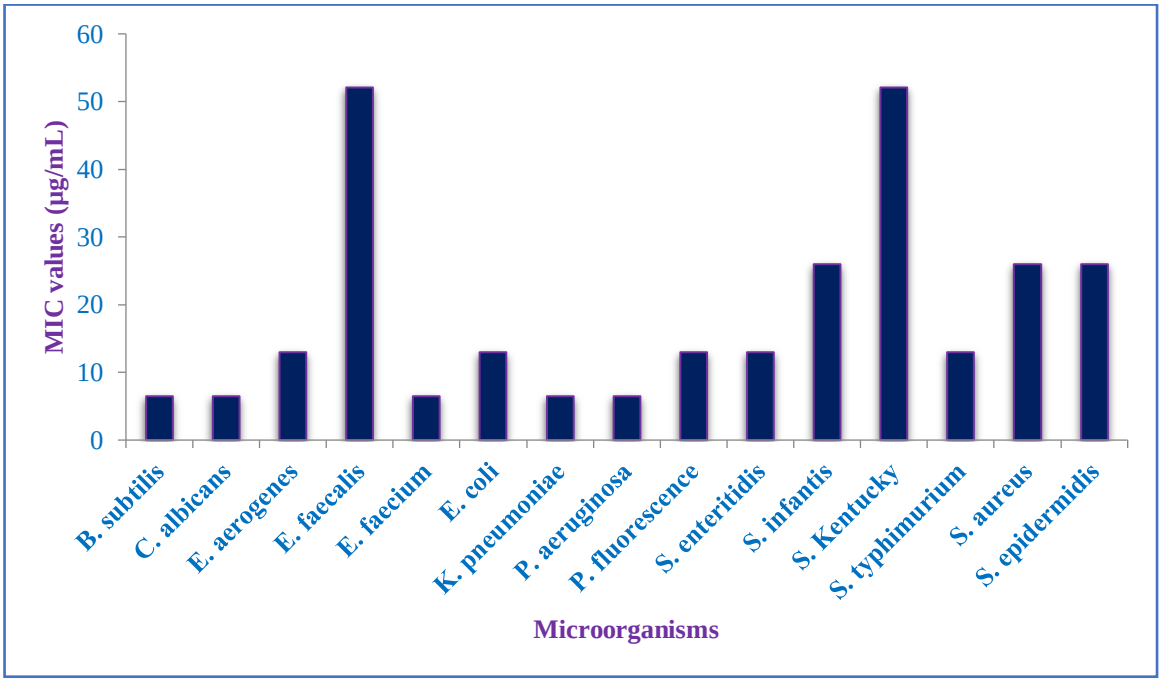


Figure 2. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) test results of extracts

The Minimum Bactericidal Concentration (MBC) and Minimum Fungicidal Concentration (MFC) results for *P. harmala* seed extract are shown in Figure 3. These tests demonstrated that the extract had a "cidal" effect against all tested microorganisms. The lowest MBC/MFC values were observed for *C. albicans*, with an MBC/MFC value of 416.25 µg/mL, while the highest MBC/MFC values (MBC/MFC > 3330 µg/mL) were achieved for *B. subtilis*, *E. faecalis*, and *E. coli* strains. These findings suggest that while *P. harmala* seed extract may exhibit a bactericidal and fungicidal effect, the required concentrations for complete eradication of certain microorganisms are quite high.

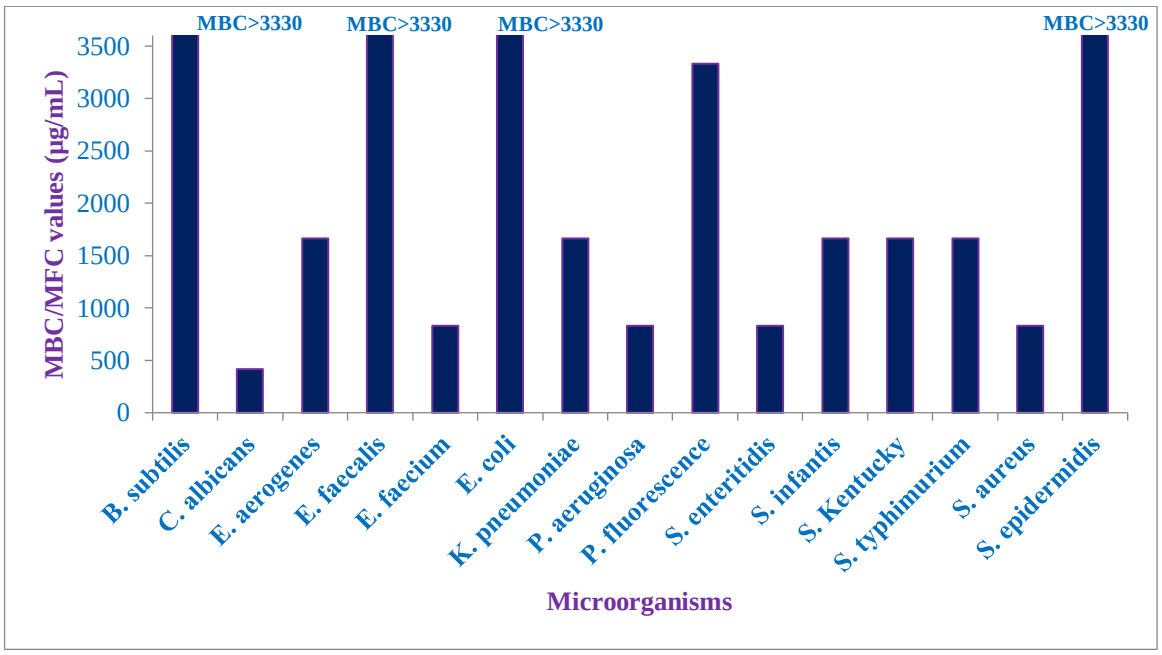


Figure 3. Minimum Bactericidal Concentration (MBC) and Minimal Fungicidal Concentration (MFC) test results of extracts

In the similar studies, close results were reported to our findings; Mahmoud and Jassim (2021) was found the minimum inhibitory concentration (MIC) of *P. Harmala* extract as 4 mg/mL for *S. aureus* and 8 mg/mL for *K. pneumonia*, and the minimum bactericidal concentration (MBC) was 8 mg/mL for *S. aureus* and 16 mg/mL for *K. pneumonia*. Allaq et al. (2021) observed that the crude ethanol extract of *P. harmala* seeds had significant antioxidant activity with an IC_{50} value of 179.62±7.32 µg/mL. The minimum inhibitory concentration (MIC) of the extract was 31.25 mg/mL for *E. coli*, 15.62 mg/mL for *S. aureus* and 1.95 mg/mL for *B. subtilis*, and the minimum bactericidal concentration (MBC) was 62.50 mg/mL for *E. coli*, 31.25 mg/mL for *S. aureus* and 7.98 mg/mL for *B. subtilis*. Ansari (2020) investigated the antispasmodic and antidiarrhoeal effects of the extract of *P. harmala* L. obtained with methanol as a solvent. The antimicrobial activity of *P. harmala* extract against *B. subtilis*, *S. aureus*, *K. pneumonia*, *E. coli*, *Aspergillus niger* and *C. albicans* microorganisms was investigated by disc diffusion method. *P. harmala* was found to form a zone in the range of 28-40 mm against *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli*, *A. niger* and *C. albicans* microorganisms. However, it was not determined any effect against *K. pneumonia*.

Bin-Masalam et al. (2021) investigated the antimicrobial activity of extracts obtained from *P. harmala* by disc diffusion and minimum inhibitory concentration (MIC). *P. harmala* extracts gave effective MIC values against *K. pneumonia*, *B. cereus* and *S. aureus* microorganisms.

4. Conclusion

The results of our study, in conjunction with similar research, highlight the growing potential of plant-based extracts to meet the increasing demand for natural products. These extracts, particularly those rich in flavonoids, offer valuable antimicrobial properties that warrant further exploration for their diverse applications. In particular, the broad-spectrum antimicrobial effects observed in this study underscore the need for deeper investigation into the underlying mechanisms of these natural compounds.

HPLC analysis, adhering to current standards, identified three flavonoid types-rutin, luteolin, and apigenin-in the ethanol extract of *Peganum harmala*. Out of the eight flavonoids tested from the studied sample library, these compounds were found to contribute to the antimicrobial activity of the extract. The study revealed that *P. harmala* demonstrated broad-spectrum antimicrobial activity against a wide range of microorganisms, including *B. subtilis, C. albicans, E. aerogenes, E. faecalis, E. faecium, E. coli, K. pneumoniae, P. aeruginosa, P. fluorescens, S.a enteritidis, S. infantis, S. kentucky, S. typhimurium, S. aureus,* and *S. epidermidis*. These findings suggest that *P. harmala* seed extract has significant potential as an antimicrobial agent. Notably, the extract's effectiveness against both Gram-positive and Gram-negative bacteria, as well as fungi, positions it as a promising candidate for further development. The identification of active flavonoids and the extract's strong antimicrobial properties open avenues for future in vivo studies to assess the efficacy of these compounds in living organisms. Furthermore, this study encourages further investigation into the therapeutic potential of other plants from the *P. harmala* family, which have been used in folk medicine for centuries, and their relevance in modern medical practices. The pharmacological potential of *P. harmala* could expand the scope of natural medicine, particularly in combating infections that are resistant to conventional antibiotics. Future research should focus on isolating and identifying the specific compounds responsible for the antioxidant and antimicrobial activities of *P. harmala* seed extract. Advanced techniques such as bioassay-guided fractionation could aid in this pursuit. Additionally, a deeper understanding of the extract's mechanism of action against bacterial pathogens and its potential toxicity in human cells is necessary to establish its safety and therapeutic efficacy. Moreover, further studies could explore the potential industrial and medicinal applications of this extract, particularly in formulation development for pharmaceutical or natural product industries. Investigating synergistic effects with existing antibiotics could also present a promising approach to enhance therapeutic outcomes.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Abdulridha, M.M., Abdulhussein, H.S., Alyaseen, F.F., and Hassan, B.A. (2019). Phytochemical and Antibacterial Activity of the Peganum harmala Seeds and Its Alkaloids. Plant Archives. 19:1439-1444.

Aburjai, T., Hudaib, M., Tayyem, R., Yousef, M., and Qishawi, M. (2007). Ethnopharmacological survey of medicinal herbs in Jordan, the Ajloun Heights region. Journal of Ethnopharmacology. 110:294–304.

Ait Abderrahim, L.A., Taibi, K., and Abderrahim, C.A. (2019). Assessment of the Antimicrobial and Antioxidant Activities of ziziphus lotus and Peganum harmala. Iran J. Sci. Technol. Trans Sci. 43:409-414.

Allaq, A.A., Sidik, N.J., Abdul-Aziz, A., and Ahmed, I.A. (2021). Antioxidant, antibacterial and phytochemical secreening of ethanolic crude extracts of Libyan Peganum harmala seeds. Journal of Pharmaceutical Research International. 33(13):74-82.

Altuner, E.M. (2011). Investigation of antimicrobial activity of Punica granatum L. fruit peel ash used for protective against skin infections as folk remedies especially after male circumcision. African Journal of Microbiology Research. 5(20):3339-3342.

Altuner, E.M., and Canlı, K. (2012). In vitro antimicrobial screening of Hypnum andoi A.J.E. Sm. Kastamonu U. J. For. Fac. 12:97-101.

Altuner, E.M., Akata, I., and Canlı, K. (2012). In vitro antimicrobial screening of Bovista nigrescens (Pers.). Kastamonu U. J. For. Fac. 12:90-96.

Altuner, E.M., Canlı, K., and Akata, I. (2014). Antimicrobial screening of Calliergonella cuspidata, Dicranum polysetum and Hypnum cupressiforme. Journal of Pure and Applied Microbiology. 8(1):539-545.

Ansari, M,N. (2020). Assessment of Antidiarrheal, Antispasmodic and Antimicrobial Activities of Mmethanolic Seeds Extract of Peganum harmala L. (Nitrariaceae). Journal of Pharmaceutical Research International. 32(24):74-82.

Arif, M., Wang, X., Khan Kazi, M.S., Khan, S.U., Saeed, S., Khan, A.M., et al. (2022). Antimicrobial Activities of different solvent extracts from stem and seeds of Peganum harmala L. Plos One. 17:4.

Arsdall, V.A. (2023). *Medieval Herbal Remedies: The Old English Herbarium and Early-medieval Medicine*. Routledge.

Balouiri, M., Sadiki, M., Ibnsouda, S.K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. Journal of Pharmaceutical Analysis. 6(2):71-79.

Borneo, R., Le´on, A.E., Aguirre, A., Ribotta, P., and Cantero, J.J. (2009). Antioxidant capacity of medicinal plants from the Province of C´ordoba (Argentina) and their in vitro testing in a model food system. Food Chem. 70:112:664.

Canlı, K., Altuner, E.M., and Akata, I. (2015). Antimicrobial screening of Mnium stellare. Bangladesh Journal of Pharmacology. 10:321-325.

Canlı, K., Altuner, E.M., Akata, I., Türkmen, Y., and Üzek, U. (2016). In vitro antimicrobial screening of Lycoperdon lividium and determination of the ethanol extract composition by gas chromatography/mass spectrometry. Bangladesh Journal of Pharmacology. 11(2):389-394.

Dönmez, İ.E., Hemming, J., and Willför, S. (2016). Bark Extractives and Suberin Monomers from Arbutus Andrachne and Platanus Orientalis. BioRes. 11(1):2809-2819.

Dubey, R.K., Upadhyay, G., Singh, V., and Pandey, S. (2020). Antioxidant potential and free radical scavenging activity of Parkia roxburghii, G. Don, a lesser known leguminous tree from North East India, South African Journal of Botany. 131:454-461.

Essawi, T., and Srour, M. (2000). Screening of Some Palestinian Medicinal Plants for Antibacterial Activity. Journal of Ethnoparmacology. 70:343-349.

Estivi, L., Buratti, S., Fusi, D., Benedetti, S., Rodríguez, G., Brandolini, A., & Hidalgo, A. (2022). Alkaloid content and taste profile assessed by electronic tongue of Lupinus albus seeds debittered by different methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, *114*, 104810.

Gazzaneo, L.R., de Lucena, R.F.P., and de Albuquerque, U.P. (2005). Knowledge and use of medicinal plants by local specialists in a region of Atlantic Forest in the state of Pernambuco (Northeastern Brazil). Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine. 1:9.

Hadadi, Z., Nematzadeh, G.A., and Ghahari, S. (2020). A study on the antioxidant and antimicrobial activities in the chloroformic and methanolic extracts of 6 important medicinal plants collected from North of Iran. BMC Chemistry. 14:33.

Hajji, A., Bnejdi, F., Saadoun, M., Ben Salem, I., Nehdi, I., Sbihi, H., Alharthi, F. A., El Bok, S., and Boughalleb-M'Hamdi, N. (2020). High reserve in δ-tocopherol of Peganum harmala seeds oil and antifungal activity of oil against ten plant Pathogenic fungi. Molecules. 25:4569.

Iranshahy, M., Bazzaz, S.F., Haririzadeh, G., Abootorabi, B.Z., Mohamadi, A.M., and Khashyarmanesh, Z. (2019). Chemical composition and antibacterial Properties of Peganum harmala L.. Avicenna Journal of Phytomedicine. 9(6):530-537.

Kaya, E., and Akbaş, P. (2023). Determination of the Antimicrobial, Antioxidant Activities and Fatty Acid Composition of Peganum harmala Seed. Brazilian Archives of Biology and Technology. 66:23220237.

Koçak, Y., and Şahin, A. (2009). *Peganum harmala* L. (üzerlik) tohum ekstresinin analjezik aktivitesi ve akut toksisitesinin fareler üzerinde belirlenmesi. Y.Y.U. Veteriner Fakultesi Dergisi. 20:27-30.

Krakhmalnyi, M., Isikhuemhen, O. S., Jeppson, M., Wasser, S. P., & Nevo, E. (2023). Species Diversity of Lycoperdaceae (Agaricales) in Israel, with Some Insights into the Phylogenetic Structure of the Family. *Journal of Fungi*, *9*(10), 1038.

Loizzo, M.R., Tundis, R., Chandrika, U.G., Abeysekera, A.M., Menichini, F., and Frega, N.G. (2010). Antioxidant and antibacterial activities on foodborne pathogens of Artocarpus heterophyllus Lam. (Moraceae) leaves extracts. J Food Sci. 75:291–5.

Mahmoud, S.S., and Jassim, E.H. (2021). Antibacterial activity of alkaloids extract from Peganum harmala L. seeds against Staphylococcus aureus and Klebsılla pneumonia isolated from burns. Plant Archives. 21:951-957.

Makhlof, M. E., El-Sheekh, M. M., & El-Sayed, A. I. (2024). In vitro antibiofilm, antibacterial, antioxidant, and antitumor activities of the brown alga Padina pavonica biomass extract. *International Journal of Environmental Health Research*, *34*(4), 1861-1878.

Maksimovic, Z.A., Dordeviv, S., and Mraovic, M. (2005). Antimicrobial activity of chenopodium botrys essential oil. Fitoterapia. 76:112-114.

Mangalagiri, N. P., Panditi, S. K., & Jeevigunta, N. L. L. (2021). Antimicrobial activity of essential plant oils and their major components. *Heliyon*, *7*(4).

Mizuno, M., and Nishitani, Y. (2013). Chapter Bioactive Food as Dietary Interventions for Liver and Gastrointestinal Disease, 14 - Antioxidant, Luteolin Exhibits Anti-inflammatory Effect in In Vitro Gut Inflammation Model, ISSN: 978-0-12-397154-8 Pages 227-234, https://doi.org/10.1016/C2011-0-07464-1

Palchykov, V.A., Zazharskyi, V.V., Brygadyrenko, V.V., Davydenko, P.O., Kulishenko, O.M., and Borovik, I.V. (2020). Chemical composition and antibacterial effect of ethanolic extract of Buxus sempervirens on cryogenic strains of microorganisms in vitro. Chemical Data Collections. 25:100323.

Saeedeh, F., Oryan, S., Ahmadi, R., and Eidi, A. (2022). Evaluation of chemical components, Antioxidant Properties and lethal toxicity of alkaloids extracted from espand (Peganum harmala). Journal of Applied Biological Sciences. 16(2):257-265.

Satari, A., Ghasemi, S., Habtemariam, S., Asgharian, S., & Lorigooini, Z. (2021). Rutin: A flavonoid as an effective sensitizer for anticancer therapy; insights into multifaceted mechanisms and applicability for combination therapy. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, *2021*(1), 9913179.

Shaheen, G., Ashfad, A., Shamim, T., Asif, H.M., Ali, A., Rehman, S., and Sumreen, L. (2022). Antioxidant, Antimicrobial, Phytochemical and FTIR Analysis of Peganum harmala (Fruit) Ethanolic Extract from Cholistan Desert, Pakistan. Dose-Response: An International Journal. 1-7.

Shahrajabian, M.H., Sun, W., and Cheng, Q. (2021). Improving health benefits with considering traditional and modern health benefits of Peganum harmala. Clinical Phytoscience. 7:18.

Shukla, R., Pandey, V., and Lodhi, S. (2019) Chapter 18 - Role of Flavonoids in Management of Inflammatory Disorders, Pages 293-322, Book: Bioactive Food as Dietary Interventions for Arthritis and Related Inflammatory Diseases, ISSN:978-0-12-813820-5 Elsevier Inc. All.

Şener, İ., Gür, M., Verep, D., Güney, K., and Altuner, E. M. (2017). Antimicrobial Activities and Some Flavonoids in Extracts of Some Medicinal Plants Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research. 51:234-238.

Tosun, B. (2024). Introduction to cultivation Angelica sylvestris var. sylvestris L.: Chemical composition of essential oil and antimicrobial activity. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, *27*(4), 1175-1189.

Yuca, H., Aydın, B., Tekman, E., Göger, G., Karakaya, S., Güvenalp, Z., and Ayşe Mine, G. Ö. (2022). Peganum harmala L. (Nitrariaceae) bitkisinin α-amilaz ve α-glukozidaz enzim inhibisyon, antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin değerlendirilmesi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi. 9(4):925-932.

Öztürk, Ö., Çavdar, B. (2024). Otomatik Gerilim Regülatörü Sistemi Denetleyici Tasarımı için Meta-Sezgisel Algoritmaların Performansı. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2258-2289.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2258-2289, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1558173

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Otomatik Gerilim Regülatörü Sistemi Denetleyici Tasarımı için Meta-Sezgisel Algoritmaların Performansı

Ömer ÖZTÜRK[1*], Bora ÇAVDAR[2]

Öz

Senkron generatörlerin terminal gerilimlerinin ayarlanması otomatik gerilim regülatörleri (AVR) tarafından sağlanır. Terminal geriliminin istenilen diğer bir deyişle referans gerilimde tutulması için sistemdeki değişikliklere hızlıca tepki verebilen bir denetleyici tarafından terminal gerilimin kontrol edilmesi gereklidir. Kullanılacak denetleyicinin seçimi önemli olduğu kadar parametrelerin ayarı da önemlidir. Bu sebeple çalışmada AVR sistemi için farklı denetleyici tiplerinin parametreleri farklı optimizasyon algoritmaları ve farklı amaç fonksiyonları kullanılarak optimize edilmiştir. Bu sayede optimizasyon algoritmalarının aynı koşullarda farklı durumlar altında performansları ortaya koyulmuştur. AVR sisteminde kullanılan denetleyiciler oransal-integral-türevsel denetleyici (PID), kesir dereceli PID (FOPID) ve FOPID denetleyicisine ek ikinci türev operatörü içeren versiyonu FOPIDD kullanılmaktadır. Bu denetleyicilerin parametreleri zebra optimizasyon algoritması (ZOA), karahindiba optimizasyon algoritması (DO) ve çiçek tozlaşma optimizasyon algoritması (FPA) ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sürecinde ise zaman ağırlıklı mutlak hatanın integrali (ITAE) ve hata tabanlı yaklaşıma karşı olarak oluşturulan Zwe-Lee Gaing (ZLG) amaç fonksiyonları kullanılmıştır. Elde edilen denetleyici-amaç fonksiyonu-algoritma performansları zaman bölge analizi, yakınsama eğrisi, kutu grafikleri ve diğer istatistiksel yöntemler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Otomatik gerilim regülatörü, Denetleyici tasarımı, Meta-sezgisel algoritma, ITAE, ZLG.

Performance of Meta-Heuristic Algorithms for Automatic Voltage Regulatör System Controller Design

Abstract

The terminal voltage of synchronous generators is regulated by automatic voltage regulators (AVR). In order to maintain the terminal voltage at the desired, i.e. reference voltage, it is necessary to control the terminal voltage, it is necessary to control the terminal voltage by a controller that can react quickly to changes in the system. The choice of the controller to be used is as important as the setting of the parameters. For this reason, the parameters of different controller types fort he AVR system are optimized using different optimization algorithms and different objective functions. In this way, the performance of the optimization algorithms under different situations under the same conditions was demonstrated. The controllers used in the AVR system are proportional-integral-derivative controller (PID), fractional-order PID (FOPID) and FOPIDD, a version of the FOPID controller with an additional second derivative operator. The parameters of these controllers were optimized with the zebra optimization algorithm (ZOA), dandelion optimization algorithm (DO) and flower pollination optimization algorithm (FPA). In the optimization provess, the time-domain integral of absolute error (ITAE) and Zwe-Lee Gaing (ZLG) objective functions, which are constructed as opposed to the error-based approach are used. The optained controller-purpose function-algorithm performances are compared with time domain analysis, convergence curve, box plots and other statistical methods.

Keywords: Automatic voltage regulator, Controller design, Meta-heuristic algorithm, ITAE, ZLG.

[1]Kocaeli Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye, 246171001@kocaeli.edu.tr
[2]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, boracavdar@ktu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 30.09.2024 **Kabul/Accepted:** 11.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Sistem kararlılığı, elektrik şebekelerinin kesintisiz ve güvenli bir şekilde elektrik tedarik edebilmesi için oldukça önemlidir. Kararlılığın bozulması durumunda şebekelerde kesintiler oluşur ve verim düşer. Bu nedenle şebekeye kaliteli ve sürekli enerji sağlanmalıdır (Kundur ve ark., 2004). Senkron generatörler kesintisiz ve yüksek kaliteli elektrik enerjisi sağlamada şebekenin önemli bir parçasıdır (Cavdar ve ark., 2023). Senkron generatörlerde frekans ve terminal geriliminin belirli sınırlar içerisinde tutulması gerekir. Frekans ve gerilimde bozulmalar meydana gelirse, güç sistemleri elemanlarının işlevselliği etkilenir. Frekans ve gerilimi belirli sınırlar içerisinde tutmak için aktif ve reaktif güç kontrolü yapılması gerekir. Gerilim kararlılığını terminal gerilimden sorumlu olan otomatik gerilim regülatörü (AVR) sağlar. Frekans kararlılığı ise senkron generatörlerin primer, sekonder ve tersiyer frekans kontrolü ile sağlanır (Çavdar ve ark., 2023). Bu makalede, senkron generatörlerde terminal gerilimini istenilen değerde tutabilen AVR sistemi üzerinde çalışılmaktadır.

AVR sisteminin amacı, elektrik güç sistemindeki senkron generatörün terminal gerilimini en kısa sürede belirlenmiş değer aralığına çekmek ve o aralıkta tutmaktır (Micev ve ark., 2020; Sahib, 2015a). Terminal gerilimini düzenlemek için generatörün uyartımı kontrol altına alınır, bu sayede bozucu etki ortadan kaldırılır (Saadat, 1999). Güç sistemlerinde yük değişiklikleri ve generatör alan sargılarının yüksek endüktansı, AVR'nin etkin ve hızlı tepki vermesini zorlaştırır (Bingul & Karahan, 2018). Bu nedenle AVR sisteminin düzgün çalışmasını sağlamak ve dinamik performansını arttırmak için bir denetleyici kullanılması gerekir. Literatürde AVR sisteminin kontrolü için birçok denetleyici kullanılmaktadır. Bunlardan en popüler olanı oransal-integral-türevsel (PID) denetleyicisidir. PID denetleyicisi, kolay uygulanabilirliği ve yüksek performansı sebebiyle birçok kontrol uygulamaları alanında sıklıkla tercih edilmektedir (El-Deen ve ark., 2015). Ek olarak, ikinci dereceden türevli operatörlü PID ($PIDD^2$) (Sahib, 2015b), türev filtreli PID (PIDF) (Bingul & Karahan, 2018), kesir dereceli PID (FOPID) (Micev ve ark., 2020), bulanık mantık tabanlı PID (Fuzzy-PID) (Bingul & Karahan, 2018), 2 serbestlik dereceli PI (2DOF-PI) (Gozde, 2020) denetleyici türleri de literatürde AVR sistemlerinde tercih edilmiştir. $PIDD^2$ gibi denetleyicilerin kullanımı, AVR sisteminin performansını arttırmak için çeşitli denetleyicilerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu denetleyici çalışmalarına örnek olarak; , $PI^{\lambda}D^{\mu}$ (Jumani ve ark., 2020), $PI^{\lambda}DND^2N^2$ (Moschos & Parisses, 2022), $PI^{\lambda}D^{\mu}D^2$ (Tabak, 2021b), $PI^{\lambda}DND^{\mu}$ (Paliwal ve ark., 2021), $PI^{\lambda}D^{\mu_1}D^{\mu_2}$ (Tabak, 2021a) verilebilir.

Denetleyicilerin seçimi her ne kadar kritik öneme sahipse, denetleyici parametrelerin optimum değerlerini belirlemek de o kadar önemlidir. Denetleyici parametreleri, manuel ayarlama yöntemlerle ve meta-sezgisel algoritmalarla belirlenebilir. Ziegler-Nichols ve Cohen-Coon, manuel ayarlama yöntemleri arasında en yaygın kullanılan tekniklerdir (Ekinci & Hekimoglu, 2019). Bu yöntemler, denetleyici parametrelerinin belirlenmesinin zorluğu, sistem yanıtında salınımlar, kalıcı hal hatası ve

aşım görülmesi nedeniyle günümüzde tercih edilmemektedir (Ghosh ve ark., 2021). Meta-sezgisel algoritmalar kolay uygulanabilirliği, optimum çözümü hızlı bir şekilde bulabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle birçok mühendislik alanında sıklıkla kullanılmaktadır. AVR sistemi için denetleyicilerin parametrelerini en iyi şekilde optimize edebilmek amacıyla literatürde birçok meta-sezgisel arama algoritmaları kullanılmıştır. Bunlardan bazıları; Parçacık sürüsü optimizasyonu (PSO) (Sahib, 2015a), çoklu evren optimizasyonu (MVO) (13), denge optimize edici (EO) (Tabak, 2021a), sinüs kosinüs algoritması (SCA) (Ayas & Sahin, 2021), öğretme-öğrenme temelli optimizasyon (TLBO) (Eltag & Zhang, 2021) , ağaç tohum algoritması (TSA) (Kose, 2020), jaya optimizasyon algoritması (JOA) (Bhookya & Jatoth, 2020), geliştirilmiş jaya optimizasyon algoritması (IJOA) (Bhookya & Jatoth, 2020), karga arama algoritması (CSA) (Bhullar ve ark., 2020), geliştirilmiş karga arama algoritması (ECSA) (Bhullar ve ark., 2020), çiçek tozlaşma algoritması (FPA) (Zhou ve ark., 2020), hibrit parçacık sürüsü optimizasyonu - yerçekimsel arama algoritması (PSO-GSA) (Zhou ve ark., 2020), gri kurt optimizasyonu (GWO) (Zhou ve ark., 2020), hibrit karınca kolonisi optmizasyonu - Nelder Mead metodu (ACO-NM) (Blondin ve ark., 2019), uyum arama algoritması (HSA) (Mosaad ve ark., 2018), yerel tek modlu örnekleme algoritması (LUS) (Mosaad ve ark., 2018), salp sürüsü optimizasyon algoritması (SSA) (Khan ve ark., 2019), çekirge optimizasyon algoritması (GOA) (Khan ve ark., 2019) şeklindedir.

Denetleyicinin ve algoritmanın performansını değerlendirmek için amaç fonksiyonlarına ihtiyaç duyulur. Amaç fonksiyonlarının seçimi oldukça önemlidir. Çünkü denetleyicinin performansını seçilen amaç fonksiyonu büyük ölçüde etkilemektedir (Ekinci & Hekimoglu, 2019). Literatürde sıklıkla kullanılan amaç fonksiyonları; zaman ağırlıklı mutlak hatanın integrali (ITAE), zaman ağırlıklı hatanın karesinin integrali (ITSE), hata karesinin integrali (ISE), mutlak hatanın integrali (IAE) örnek olarak verilebilir. Bu amaç fonksiyonların yanı sıra Zwe-Lee Gaing (ZLG) amaç fonksiyonu da literatürde sıklıkla kullanılmaktadır (Gaing, 2004). Tablo 1’ de literatürdeki güncel AVR çalışmaları bu çalışmalarda kullanılan denetleyici, optimizasyon algoritması ve amaç fonksiyonu gösterilmektedir.

Tablo 1. 2018-2022 yılları arası AVR çalışmaları

Yıl	Ref.No.	Denetleyici	Optimizasyon	Amaç Fonksiyonu
2022	(Dogruer & Can, 2022)	$\text{Fuzzy} - \text{PID}$	GA	$a(\text{ITAE}) + \beta(\text{peak} - 1)$
2021	(Altbawi ve ark., 2024)	$\text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}$	GBO	ITAE
2021	(Tabak, 2021b)	$\text{PID}, \text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}, \text{PIDD}^{2}, \text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}\text{D}^{2}$	MVO	ZLG
2021	(Paliwal ve ark., 2021)	$\text{PI}^{\lambda}\text{DND}^{\mu}$	EO	ITAE, ITSE, IAE, ISE
2021	(Tabak, 2021a)	$\text{PID}, \text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}, \text{PIDD}^{2}, \text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu_1}\text{D}^{\mu_2},$	EO	ZLG
2021	(Eltag & Zhang, 2021)	$\text{PID}, \text{S. T. Fuzzy} - \text{PID}, \text{PIDN}, \text{S. T. Fuzzy} - \text{PIDN}$	TLBO	ZLG
2020	(Jumani ve ark., 2020)	$\text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}$	JOA	ITAE
2020	(Kose, 2020)	PID	TSA	$a_1(\text{ITAE/IAE/ITSE/ISE}) + a_2(t_s) + a_3(M_p)$
2020	(Bhookya & Jatoth, 2020)	$\text{PID}, \text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}$	JOA, IJOA	IAE, ITSE, ISE, ZLG
2020	(Bhullar ve ark., 2020)	PID	CSA, ECSA	$a\left(IAE + \int \lvert u(t) \rvert dt\right) + (1-a)(t_s + t_r)$
2020	(Sikander & Thakur, 2020)	PID	CSA	ZLG, $(1-a)\text{ITAE} + aM_p$
2020	(Zhou ve a., 2020)	PID	SCA, FPA, PSOGSA, GWO, SHO, ISHO	ITAE
2019	(Khan ve ark., 2019)	$\text{PI}^{\lambda}\text{D}^{\mu}$	SSA, PSO, ABC, GOA	ITAE
2019	(Blondin ve ark., 2019)	PID	ACO-NM	ZLG
2018	(Mosaad ve ark., 2018)	$\text{PID}, \text{PIDD}^{2}$	HSA, TLBO, LUS	ISE
Önerilen Çalışma		PID, FOPID, FOPIDD	ZOA, DO, FPA	ZLG, ITAE

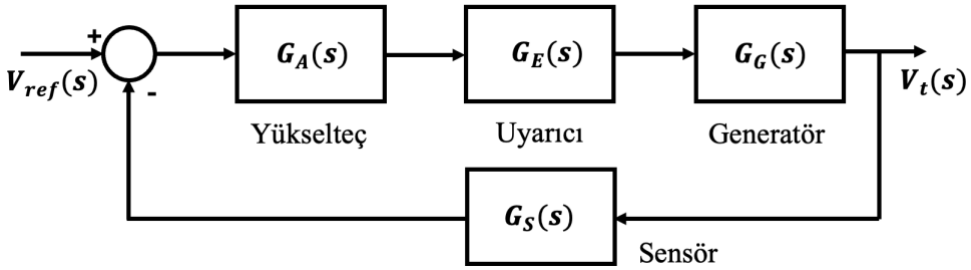
Bu çalışmada, AVR sisteminde PID, FOPID ve FOPIDD denetleyicileri kullanılarak bu denetleyicilerin parametreleri Zebra Optimizasyon Algoritması (ZOA), Karahindiba Optimizasyon Algoritması (DO) ve Çiçek Tozlaşma Algoritması (FPA) ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sırasında tüm denetleyiciler için iki farklı amaç fonksiyonu ITAE ve ZLG kullanılmıştır. Her algoritma aynı uygunluk fonksiyonu değerlendirme sayısı kadar iterasyona tabi tutulmuştur. İterasyon sayıları yakınsama eğrilerinin davranışlarını sabitlediği noktaya göre belirlenmiştir. Burada kullanılan iterasyon sayıları PID için 5000, FOPID için 10000 ve FOPIDD için ise 15000'dir. Ayrıca her koşular bağımsız şekilde 10 kez tekrarlanmış hem en iyi sonuçlar için geçici yanıt analizleri

paylaşılmış hem de 10 koşu için elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Bu sayede literatürde ilk defa DO, ZOA ve FPA algoritmalarının performansları AVR sistemi için detaylı olarak aynı koşullar altında karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. AVR Sistem Modeli

AVR sistemi, generatörün terminal gerilimini belirli bir seviyede tutmak için kullanılır. Şekil 1' de AVR sisteminin blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 1. AVR sisteminin blok diyagramı

Şekil 1' de görüldüğü üzere AVR sistemi dört ana bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenler, yükselteç, uyarıcı, generatör ve sensördür. AVR sisteminin çalışma prensibi aşağıdaki gibi beş adımda özetlenebilir.

- 1. Adım: Terminal gerilimi sensör tarafından ölçülür ve düzenlenir.
- 2. Adım: Sensör çıkışındaki gerilim değeri ile referans değeri karşılaştırılarak hata sinyali üretilir.
- 3. Adım: Üretilen hata sinyali denetleyici tarafından kontrol edilir.
- 4. Adım: Kontrol sinyali yükselteç sayesinde yükseltilir.
- 5. Adım: Generatörün terminal gerilimi uyarıcı ile ayarlanır.

AVR sistemindeki bileşenlerin parametreleri farklı değer aralıklarına sahiptir. Bu değerlerin sınırları ve genellikle seçilen parametre değerleri, literatürdeki çalışmalar temel alınarak Tablo 2' de verilmiştir (Çavdar ve ark., 2023; Güvenç ve ark., 2016; Zeng ve ark., 2015).

Tablo 1. AVR sisteminin değer aralıkları ve parametre değerleri

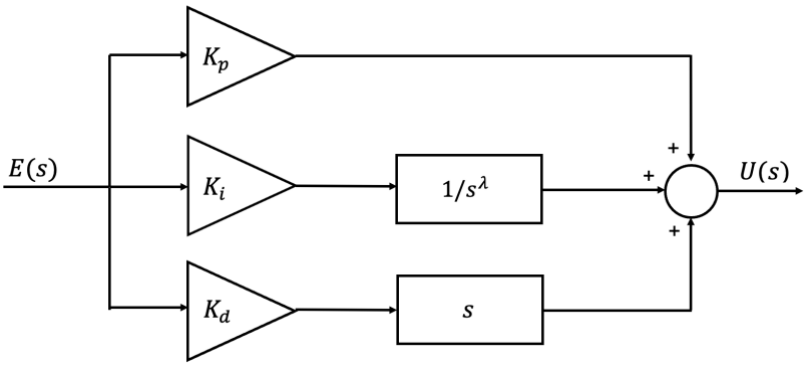
AVR Bileşenleri	Zaman Sabiti Değer Aralığı	Kazanç Katsayısı Değer Aralığı	Seçilen Değerler
Yükselteç	$0.02 \leq \tau_A \leq 0.1$	$10 \leq K_A \leq 40$	$\tau_A = 0.1,$ $K_A = 10$
Uyarıcı	$0.4 \leq \tau_E \leq 1$	$1 \leq K_E \leq 10$	$\tau_E = 0.4,$ $K_E = 1$
Generatör	$1 \leq \tau_G \leq 2$	$0.7 \leq K_G \leq 1$	$\tau_G = 1,$ $K_G = 1$
Sensör	$0.001 \leq \tau_S \leq 0.06$	$0.9 \leq K_S \leq 1.1$	$\tau_S = 0.01,$ $K_S = 1$

Tabloda, K_A yükselteç kazancını, τ_A yükselteç zaman sabitini, K_E uyarıcı kazancını, τ_E uyarıcı zaman sabitini, K_G generatör kazancını, τ_G generatör zaman sabitini, K_S sensör kazancını, τ_S ise sensör zaman sabitini temsil etmektedir.

2.2. Denetleyiciler

2.2.1. PID Denetleyici

PID denetleyici basit ve kararlı yapıya sahip olması nedeniyle literatürde sıklıkla kullanılır (Dhanasekaran ve ark., 2020). Denetleyici üç farklı parametreye sahiptir. Şekil 3'te PID denetleyicisinin blok diyagramı verilmiştir.



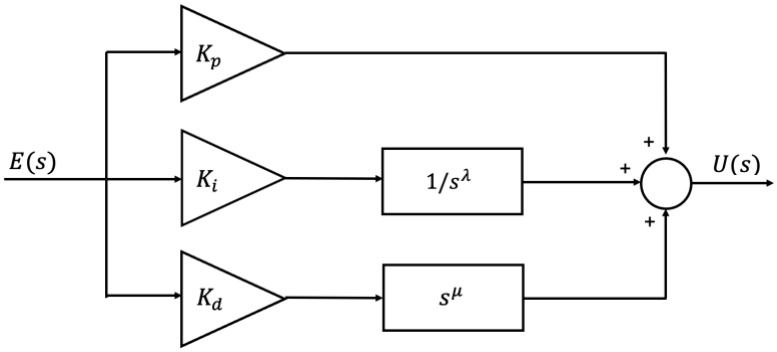
Şekil 3. PID denetleyicisinin blok diyagramı

Burada K_p oransal kazanç sabitini, K_i integral kazanç sabitini, K_d ise türevsel kazanç sabitini temsil etmektedir. PID denetleyicisinin transfer fonksiyonu Denklem 1' de verilmiştir.

$$G_{PID} = K_p + \frac{K_i}{s} + K_d s \quad (1)$$

2.2.2. Kesir Dereceli PID Denetleyici

Kesir dereceli PID denetleyicisi (FOPID), Podlubny tarafından önerilmiş olup, literatürde sıklıkla tercih edilen denetleyicilerden biridir (Moschos & Parisses, 2022) . FOPID denetleyicilerin bu kadar popüler olmasının nedeni geleneksel denetleyicilerden daha iyi performans sunmasıdır. PID denetleyicisinden daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Denetleyicide beş farklı parametre mevcuttur. Şekil 4' te FOPID denetleyicisinin blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 4. FOPID denetleyicisinin blok diyagramı

Burada, μ ve λ gerçek pozitif tamsayılardır. Kesir dereceli denetleyici tasarlayabilmek için kesirli kalkülüse ihtiyaç vardır. Literatürde en çok kullanılan kesirli kalkülüs yöntemi Oustaloup yakınsamasıdır (Oustaloup ve ark., 2000). Denklem 2' de bant geçiren filtreye dayalı Oustaloup yakınsama yöntemi verilmiştir (Çelik, 2021; Xue ve ark., 2006).

$$s^{\alpha} \approx \omega_h^{\alpha} \prod_{k=-N}^{N} \frac{s+\omega_z}{s+\omega_p} \qquad for\ 0 < \alpha < 1 \tag{2}$$

Burada, N kutup çiftleri sayısıdır ve görevi analog filtre derecesini $(2N+1)$ belirlemektir. ω_z sıfırları, ω_p kutupları, α integralin ya da türevin derecesini temsil etmektedir. Sıfırlar ve kutuplar aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır;

$$\omega_p = \omega_b\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{k+N+\frac{1}{2}(1+\alpha)}{2N+1}}, \omega_z = \omega_b\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{k+N+\frac{1}{2}(1-\alpha)}{2N+1}} \tag{3}$$

Burada, ω_h ve ω_b sırasıyla frekans bandı üst ve alt sınırlarıdır. Çalışmada frekans bandı alt sınırı $10^{-4}\ rad/s$, üst sınır ise $10^{4}\ rad/s$ olarak belirlenmiştir. Oustaloup yaklaşımı kullanılarak oluşturulan FOPID denetleyicisinin transfer fonksiyonu Denklem 4' te verilmiştir.

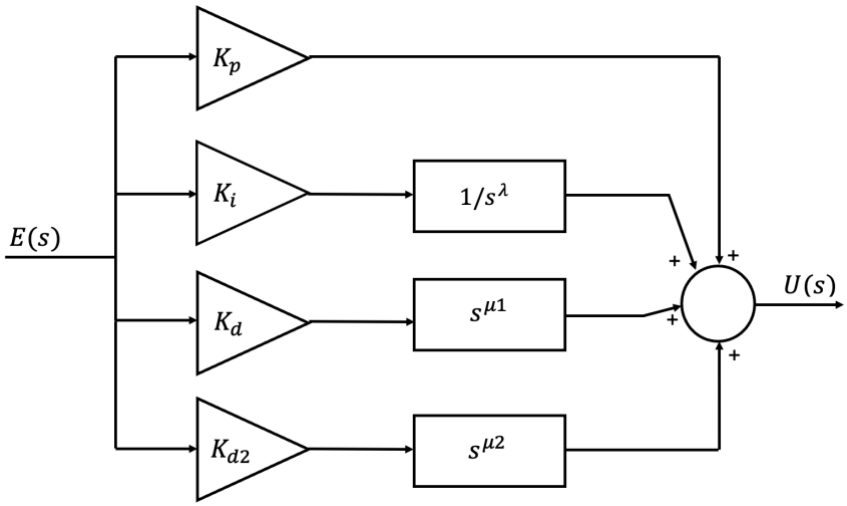
$$G_{FOPID} = K_p + K_i s^{-\lambda} + K_d s^{\mu} \quad (4)$$

2.2.3. FOPIDD Denetleyici

Literatürdeki AVR sistemleri çalışmaları incelendiğinde FOPID, PIDD^2 gibi çeşitli denetleyiciler tercih edilmiştir. FOPID denetleyicisi tanıtıldığı günden bu yana birçok mühendislik uygulamalarında sıkça kullanılmıştır. PIDD^2 denetleyicisi ise AVR sistemlerinde başarılı sonuçlar elde ederek literatüre katkılarda bulunmuştur. Ancak kesirli kalkülüs ile PIDD^2 denetleyicisinin birleştirilmesi ile elde edilen FOPIDD denetleyicisi AVR sistemlerinde çok fazla kullanılmamıştır (Tabak, 2021b). Denklem 5' te FOPIDD denetleyicisinin transfer fonksiyonu verilmiştir.

$$G_{FOPID} = K_p + K_i s^{-\lambda} + K_d s^{\mu 1} + K_{d2} s^{\mu 2} \quad (5)$$

Denklem 5' te görüldüğü üzere FOPIDD denetleyicisinde yedi farklı parametre bulunmaktadır. Şekil 5'te FOPIDD denetleyici için blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 5. FOPIDD denetleyicisinin blok diyagramı

2.3. Algoritmalar

Meta-sezgisel algoritmalar, özellikle mühendislik başta olmak üzere birçok alanda problem çözmedeki başarıları sayesinde son yıllarda büyük bir popülerlik kazanmıştır. Bu algoritmalar, kullanım kolaylığı, hızlı uyarlanabilme ve optimal çözüme etkili bir şekilde yakınsama gibi birçok yeteneği ile öne çıkmaktadır. Bu doğrultuda, önerilen çalışmada literatürde daha önce kullanılmamış ZOA algoritmasının yanı sıra, literatürde sıklıkla kullanılan güçlü ve rekabetçi algoritmalardan DO ve FPA algoritmaları da tercih edilmiştir. Bir sonraki alt başlıklarda, önerilen algoritmalar hakkında detaylı bilgilere yer verilmiştir.

2.3.1. Zebra Optimizasyonu Algoritması

ZOA zebraların doğada hayatta kalma stratejilerinden ilham alınarak tasarlanan sürü tabanlı algoritmadır (Trojovska ve ark., 2022). Zebraların doğada sergilediği iki temel davranışı vardır. Bunlar yiyecek arama ve avcılardan korunma stratejileridir (Trojovska ve ark., 2022). ZOA'nın ilk aşamasında, zebra popülasyonundaki en iyi zebra öncü zebra olarak seçilir. Kalan üyeler ise arama uzayında konumlandırılır (Danell ve ark., 2006). Oluşturulan konumu güncellemek için Denklem 6 ve 7'deki matematiksel ifadeler kullanılarak güncellenir.

$$x_{ij}^{new,P1} = x_{ij} + r.(PZ_j - I.x_{ij}) \quad (6)$$

$$X_i = \begin{cases} X_{ij}^{new,P1}, & F_i^{new,P1} < F_i; \\ X_i, & else, \end{cases} \quad (7)$$

Burada; $X_{ij}^{new,P1}$ birinci aşamaya bağlı j. zebranın yeni konumunu, $x_{ij}^{new,P1}$ j. boyuttaki değerini, $F_i^{new,P1}$ amaç fonksiyonun değerini, PZ seçilmiş öncü zebrayı, PZ_j j. boyutunu, r [0,1] arasında seçilmiş olan rastgele değerini, I ise $I = round(1 + rand)$ matematiksel ifadesiyle hesaplanan, rand değeri [0,1] arası seçilen rastgele sayıyı temsil etmektedir. Böylece $I \in \{1,2\}$ arasında değer almış olur. Eğer I=2 olursa zebra popülasyonunda çok fazla değişikliğe sebep olur.

ZOA'nın ikinci aşamasında, avcıların türüne göre oluşturulmuş savunma mekanizmalarından faydalanılarak popülasyondaki zebraların konumu güncellenir. Zebraların başlıca avcıları genellikle aslanlardır. Zebralar aslanlardan kaçarken, zikzak ve rastgele dönüş hareketleri yapar (Wilson ve ark., 2018). Çita, leopar ve yaban köpekleri gibi diğer yırtıcılara karşı ise bu stratejileri kullanmazlar. Bu yırtıcılara karşı, kafalarını karıştırarak ve korkutarak onları uzaklaştırmaya çalışırlar. Bu iki stratejinin matematiksel ifadeleri S_1 ve S_2 olmak üzere Denklem 7' de verilmiştir. Konum güncellemesi ise Denklem 8' de verilmiştir.

$$x_{ij}^{new,P2} = \begin{cases} S_1 : x_{ij} + R.(2r-1).(1-\frac{t}{T}.x_{ij}), & P_s < 0; \\ S_2 : x_{ij} + r.(AZ_j - I.x_{ij}), & else, \end{cases} \quad (8)$$

$$X_i = \begin{cases} X_i^{new,P2}, & F_i^{new,P2} < F_i; \\ X_i, & else, \end{cases} \quad (9)$$

Denklem 8 ve 9' da $X_i^{new,P2}$ ikinci aşamadaki i. zebranın yeni konumunu, $x_{ij}^{new,P2}$ j. boyuttaki değerini, $F_i^{new,P2}$ amaç fonksiyonun değerini, t iterasyon sayısını, T maksimum iterasyon sayısını, R 0,01 değerine eşit olan sabit bir katsayıyı, P_s [0,1] arasında rastgele seçilen iki senaryodan birini seçme olasılığını, AZ saldırıya uğramış zebrayı, AZ_j ise j. boyuttaki değerini temsil etmektedir.

2.3.2. Karahindiba Optimizasyon Algoritması

DO sürü zekâsı ilhamlı bir optimizasyon algoritmasıdır (Zhao ve ark., 2022). DO algoritması, karahindiba tohumunun rüzgâr ile taşınarak farklı noktalara yayılma sürecini model alır. Bu süreç üç farklı aşamaya ayrılır. İlk aşama, tohumların hava akımının ve sürükleme kuvvetinin etkisiyle spiral bir şekilde yukarı doğru hareket ettiği yükselme evresidir. Bu aşama genellikle güneşli havalarda gerçekleşir. Buna ek olarak, yağmurlu havalarda karahindiba tohumları, rüzgârın etkisinin az olması nedeniyle daha çok bulundukları yerin çevresinde yayılır. Bu yükseliş farkı, tohumların rüzgâr ve hava akımlarının etkisiyle rastgele konumlara yerleşmesini sağlayarak iki farklı arama senaryosu sunar ve bu süreç sonunda yeni karahindiba bitkilerinin oluşumu gerçekleşir.

Havanın açık olduğu durumda rüzgârın log-normal dağılıma uygun olduğu kabul edilir. Böylece tohumların daha uzak mesafelere taşınma olasılığı artar. Bu durum DO algoritmasının keşif aşamasını oluşturmaktadır. Tohumların yükseklere doğru çıkması rüzgâr hızıyla orantılıdır. Denklem 10' da matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$X_{t+1} = X_t + \alpha.v_x.v_y.\ln Y.(X_s - X_t) \quad (10)$$

Burada, X_t tohumun t. İterasyondaki konumunu, X_s t. İterasyonda arama uzayındaki rastgele konumunu, $\ln Y$ ise log-nominal dağılımı ifade etmektedir. X_s değerini elde ederken Denklem 11' deki matematiksel ifade kullanılmaktadır (Zhao ve ark., 2022).

$$X_s = rand(1, Dim).\left(x_j^{max} - x_j^{min}\right) + x_j^{min} \quad (11)$$

Denklem 10' da belirtilen α değeri, arama adım uzunluğunu ayarlayan uyarlanabilir bir parametredir. Bu değerin matematiksel ifadesi Denklem 11' de verilmiştir (Zhao ve ark., 2022).

$$\alpha = rand.\left(\frac{1}{T^2}t^2 - \frac{2}{T}t + 1\right) \tag{12}$$

v_x ve v_y değerleri karahindiba kaldırma katsayısı bileşenlerini ifade etmektedir. Bu değerleri hesaplamak için Denklem 13-15' teki matematiksel ifadeler kullanılmaktadır (Zhao ve ark., 2022).

$$r = \frac{1}{e^{\theta}} \tag{13}$$

$$v_x = r.\cos\theta \tag{14}$$

$$v_y = r.\sin\theta \tag{15}$$

Burada, θ $[-\pi, \pi]$ arasında rastgele bir sayıdır.

Havanın yağışlı olduğu durumda tohumlar, yeterince yükselemedikleri için uzak mesafelere doğru uçamazlar. Bu durumun matematiksel ifadesi Denklem 16' da verilmiştir.

$$X_{t+1} = X_t.k \tag{16}$$

Burada k değeri karahindibanın yerel arama alanını düzenlemek için kullanılan sayıdır. Bu değerin matematiksel ifadesi Denklem 17' de verilmiştir.

$$k = 1 - rand.q \tag{17}$$

$$q = \frac{1}{T^2 - 2T + 1}t^2 - \frac{2}{T^2 - 2T + 1}t + \frac{1}{T^2 - 2T + 1} \tag{18}$$

Yükselme durumundaki karahindiba tohumlarının davranışının matematiksel ifadesi Denklem 19' da verilmiştir (Zhao ve ark., 2022).

$$X_{t+1} = \begin{cases} X_t + \alpha.v_x.v_y.\ln Y.(X_s - X_t), & randn < 1.5 \\ X_t.k, & diğer \end{cases} \tag{19}$$

Burada $randn$, rastgele üretilen bir sayıdır.

İkinci aşama olan alçalma aşamasında, yükselen tohumlar uzayda yönlerini sürekli olarak düzenleyecek şekilde alçalırlar. Hareket yörüngesi, Brown hareketi ile taklit edilir. Bu aşama keşif aşamasına karşılık gelir. Denklem 20' de matematiksel ifadesi verilmiştir (Zhao ve ark., 2022).

$$X_{t+1} = X_t - \alpha.\beta_t.(X_{mean_t} - \alpha.\beta_t.X_t) \quad (20)$$

Burada, β_t Brown hareketini belirten rastgele bir sayısını, X_{mean_t} ise i. iterasyondaki popülasyonun ortalama konumunu ifade etmektedir. Ortalama konumu Denklem 21' deki matematiksel ifade ile hesaplanmaktadır (Zhao ve ark., 2022).

$$X_{mean_t} = \frac{1}{pop}\sum_{i=1}^{pop} X_i \quad (21)$$

Algoritmanın son aşaması iniş aşamasıdır. Bu aşamada, tohumların büyüyebilmesi için rastgele konumlara iniş yaparlar. Bu aşamanın matematiksel ifadesi Denklem 22'de verilmiştir.

$$X_{t+1} = X_{elite} - levy(\lambda).\alpha.(X_{elite} - X_t.\delta) \quad (22)$$

Burada, X_{elite} en iyi çözümü, $levy(\lambda)$ Levy uçuşunu, δ ise 0'dan 2'ye doğrusal artan bir fonksiyonu ifade etmektedir. Levy uçuşunun matematiksel ifadesi Denklem 23'te verilmiştir.

$$Levy(\lambda) = s \times \frac{\omega \times \sigma}{|t|^{\frac{1}{\beta}}} \quad (23)$$

Burada, β $[0,2]$ arasında rastgele seçilen bir sayıya, s değeri 0,001 olan sabit bir sayıya, ω ve t $[0,1]$ arasında rastgele seçilen bir sayıya karşılık gelir. σ değerinin matematiksel ifadesi Denklem 24'te verilmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{\Gamma(1+\beta) \times \sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+\beta}{2}\right) \times \beta \times 2^{\left(\frac{\beta-1}{2}\right)}} \right) \quad (24)$$

Burada β değeri 1,5 olan sabit bir sayıyı ifade etmektedir.

2.3.3. Çiçek Tozlaşma Algoritması

FPA Xin-She Yang tarafından geliştirilen doğadan ilham alan bir optimizasyon algoritmasıdır (Yang, 2012). Bu algoritma, bitkilerin tozlaşma sürecinden ilham alır. Tozlaşma süreci dört ana kuraldan meydana gelir. Doğal tozlaşma, böcekler, rüzgâr ve su gibi doğal etkenler vasıtasıyla gerçekleşen uzun mesafeli polen yolculuğunu ifade eder. Yerel tozlaşma, tozlaşmanın aynı bitki veya komşu bitkiler arasında meydana geldiği süreçtir. Bu kısımda, belirli komşuluk sınırlarında arama yapılır. Çiçeklerin etkili tozlaşması, hayatta kalma ve yayılma yetenekleriyle doğrudan ilişkilidir. En iyi çözümler, diğerlerine göre daha cazip çiçek olarak kabul edilir ve arama süreci bu çözümlerin etrafında toplanma eğilimi gösterir. Tozlaşma olasılığı algoritmanın arama sürecinde hem geniş alanları keşfetmesini hem de mevcut çözümler üzerinde ince ayar yapmasına imkân tanır. Dört farklı kural doğrultusunda, FPA algoritması yerel ve küresel arama süreçleri arasında denge kurarak farklı optimizasyon problemlerinde etkili olmayı başarır.

Gerçek zamanda, her türün birden fazla çiçeğe ve her çiçeğin milyarlarca polen gametine sahip olmasına rağmen, algoritmanın basitliği açısından her türün yalnızca bir çiçeği ve bu çiçeğin de sadece bir polen gameti ürettiği varsayılmıştır. Böylece polenlerin tek tek tanımlama ve ayırt etme gereksinimi ortadan kaldırılmıştır.

Denklem 25'te çiçek sabitinin matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$x^{t+1} = x_i^t + \gamma . L(\lambda)(g_* - x_i^t) \tag{25}$$

Burada x^{t+1} çözüm vektörünü, g_* mevcut en iyisini, γ ise adım boyutunu ayarlama faktörüdür. Levy dağıtımı tozlaşma kuvvetini karşılamak için kullanılır. Böcekler daha uzak yerlere uçarken, böceklerin hareketi Levy dağılımına göre gösterilebilir. Levy'nin matematiksel ifadesi Denklem 26'da verilmiştir.

$$L \sim \frac{\lambda \Gamma(\lambda). \sin\left(\frac{\pi\lambda}{2}\right)}{\pi} . \frac{1}{s^{1+\lambda}}, \qquad (s \gg s_0 > 0) \tag{26}$$

Burada $\Gamma(\lambda)$ standart gama fonksiyonudur ve s adım büyüklüğündedir. Bu dağılım $s > 0$ büyük adımlar için geçerlidir. Teoride $s_0 \gg 0$ olması gerekir. Ancak uygulamada s_0 değeri 0,1 kadar küçük bir değer de olabilir.

2.4. Amaç Fonksiyonu

Amaç fonksiyonları, optimizasyon sürecinde önemli bir rol oynar. Burada ele alınan problemde denetleyici parametrelerinin optimum değerlerinin belirlemesi için kullanılır. Optimizasyon problemlerinde amaç fonksiyonu genellikle hata değerini ifade eder. Amaç fonksiyonun değeri ne kadar az olursa, denetleyicinin parametreleri o kadar iyi ayarlanmış olur. Böylece sistem performansında iyileştirmeler meydana gelir (Gaing, 2004). AVR sisteminin performansı, zaman bölge analizi yöntemi ile belirlenir. Zaman bölge analizi ile tespit edilen yerleşme zamanı (t_s), yükselme zamanı (t_r) ve maksimum aşım (M_p) gibi geçici yanıt parametreleri minimum değere indirgenerek AVR sisteminin performansının iyileştirilmesi hedeflenir.

ITAE amaç fonksiyonu, t_s, t_r ve M_p parametrelerini iyileştirir. Optimizasyon sırasında, ITAE ne kadar küçük bir değerde olursa, denetleyici parametreleri o kadar iyi ayarlanmıştır. Denklem 27'de ITAE amaç fonksiyonun matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$ITAE = \int_0^t t|e(t)|dt \tag{27}$$

Burada, e hatayı t ise hata zamanını ifade etmektedir.

ZLG amaç fonksiyonu, hem geçici yanıtları (t_s, t_r, M_p) hem de kararlı durum yanıtı (E_{ss}) gibi çıkış parametrelerini içermesinden dolayı başarılı sonuçlar göstermektedir. Denklem 28'de ZLG amaç fonksiyonun matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$ZLG = \left(1 - e^{-\beta}\right).\left(M_p + E_{ss}\right) + e^{-\beta}.(t_s - t_r) \tag{28}$$

Burada, E_{ss} kalıcı durum hatasını, β ağırlık faktörünü ifade etmektedir.

AVR çalışmalarında, hata tabanlı birçok amaç fonksiyonları kullanılmaktadır. Önerilen çalışmada ITAE ve ZLG amaç fonksiyonlarının tercih edilme nedeni, daha başarılı sonuçlar elde edilmesidir. ITAE amaç fonksiyonu, oturma süresini kısaltma ve aşımı azaltma konusundaki üstün performansı sayesinde diğerlerine göre öne çıkmaktadır. ZLG amaç fonksiyonunda ise hem geçici yanıtları hem de kararlı durum yanıtını içeren parametreleri kapsadığı için tercih edilmiştir(Gaing, 2004).

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, optimizasyon algoritmaları sırasıyla PID, FOPID ve FOPIDD denetleyicileri için karşılaştırılmaktadır. Üç denetleyicinin performans değerlendirme kriterleri benzer aşamalardan oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

- ZLG ve ITAE için elde edilen zaman bölge analizi sonuçlarının değerlendirilmesi
- ITAE VE ZLG'deki algoritmaların yakınsama eğrilerinin değerlendirilmesi
- Algoritmaların 10 bağımsız çalıştırma sonucunda elde edilen kutu grafiklerinin değerlendirilmesi
- Algoritmaların 10 bağımsız çalıştırma sonucunda istatistiksel olarak değerlendirilmesi

Bu çalışmada, literatürde sıklıkla kullanılan denetleyici parametre aralığı dikkate alınmıştır. Bu sayede elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılabilir. Tablo 4' te üç denetleyici için sınır değer aralığı verilmiştir.

Tablo 4. Denetleyici sınır değerleri.

	K_p	K_i	K_{d1}	K_{d2}	λ	μ_1	μ_2
PID	0,001-3	0,001-3	0,001-3	-	1	1	-
FOPID	0,001-3	0,001-3	0,001-3	-	0,1-1,5	0,1-1,5	-
FOPIDD	0,001-3	0,001-3	0,001-3	0,001-3	0,1-1,5	0,1-1,5	0,1-2,5

3.1. PID Denetleyicisi için Algoritmaların Performansı

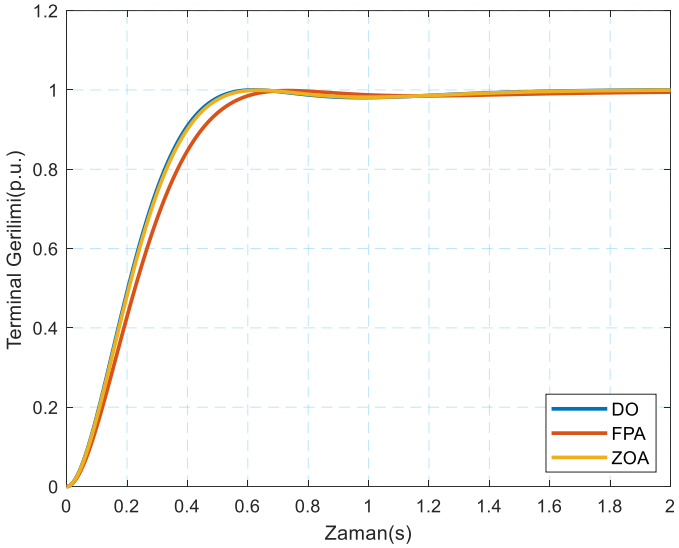
3.1.1. Algoritmaların PID-ZLG için Performansı

DO, FPA ve ZOA algoritmaları, PID-ZLG için çalıştırılarak zaman bölgesindeki değerler alınmıştır. Bu değerler Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. PID-ZLG için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

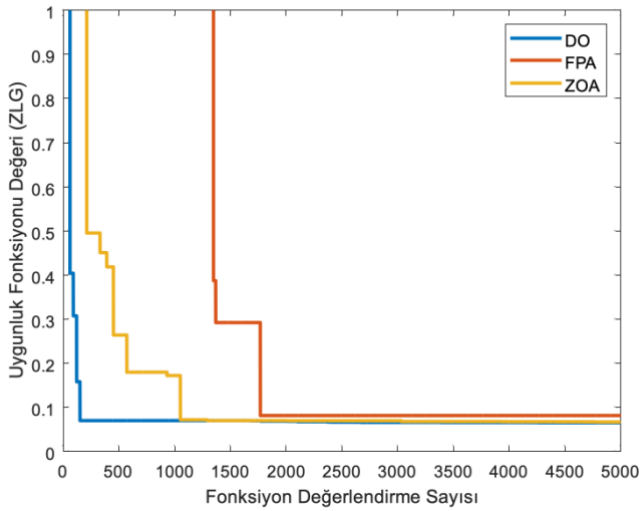
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_d	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0651**	0,6006	0,4202	0,2029	**0,498**	**0,321**	**0**
FPA	0,0815	0,5503	0,3636	0,1708	0,581	0,369	**0**
ZOA	0,0668	0,5933	0,4133	0,1985	0,509	0,328	**0**

Tablo 5 incelendiğinde, en iyi yerleşme ve yükselme zamanını DO algoritması elde etmiştir. Üç algoritmada da aşım görülmemektedir. ZLG içi en iyi değerler sırasıyla, DO, ZOA ve FPA algoritmasıdır. Şekil 6'da algoritmaların zaman bölge grafikleri verilmiştir.



Şekil 6. PID-ZLG için sistemin geçici yanıtı.

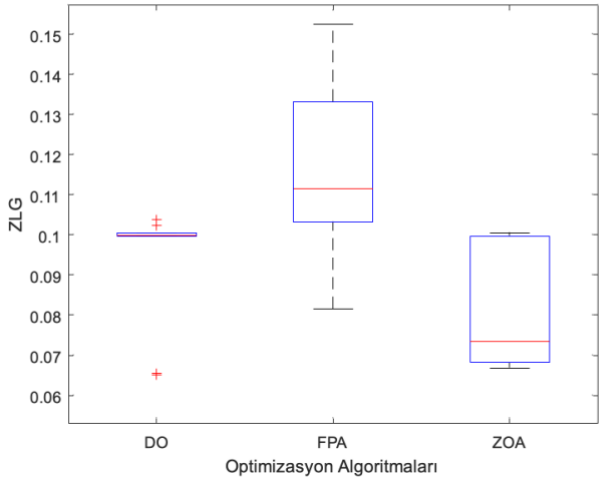
Şekil 6'da DO ve ZOA algoritması ile elde edilen yanıt benzer sürede referansa otururken FPA algoritması ile elde edilen sonuçların daha geç referansa ulaştığı görülmektedir. Şekil 7'de algoritmaların en iyi sonuçları elde ettiği yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 7. PID-ZLG için yakınsama eğrisi.

Şekil 7 incelendiğinde, DO algoritması 0-500 arasında fonksiyon değerlendirme sayısı arasında ZOA algoritması 1000 değerlendirme sayısında, FPA ise 2000 fonksiyon değerlendirme sayısında minimum değere ulaştığı görülmektedir.

Bir algoritmanın performansını test ederken, en iyi değerin yanında diğer tüm sonuçları da değerlendirmek önemlidir. Şekil 8'de üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 8. PID-ZLG için kutu grafiği.

DO algoritmasının aykırı değerler dışında lokal minimuma takıldığı Şekil 8'den açıkça görülmektedir. ZOA algoritması DO ve FPA algoritmalarına göre daha tutarlı ve başarılı sonuç ortaya koymaktadır.

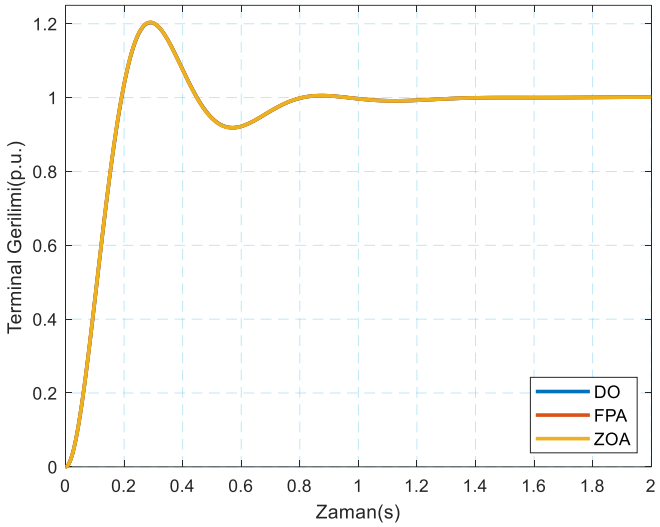
3.1.2. Algoritmaların PID-ITAE için Performansı

DO, FPA ve ZOA algoritmaları, PID-ITAE için çalıştırılarak zaman bölgesindeki değerler alınmıştır. Bu değerler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. PID-ITAE için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

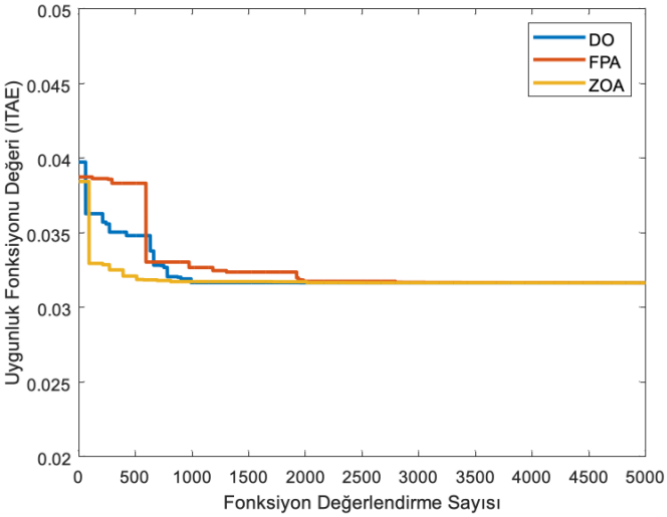
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_d	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0316**	1,4249	1,0065	0,5447	0,738	0,129	**20,30**
FPA	**0,0316**	1,4280	1,0091	0,5462	0,737	0,129	20,372
ZOA	**0,0316**	1,4277	1,0090	0,5464	0,737	0,129	20,368

Tablo 6'da en iyi ITAE değeri üç algoritmada aynı olmasına rağmen en az aşım DO algoritması elde etmiştir. Sonuçlar oldukça birbirine yakındır Şekil 9'da da bu durum açıkça görülmektedir.



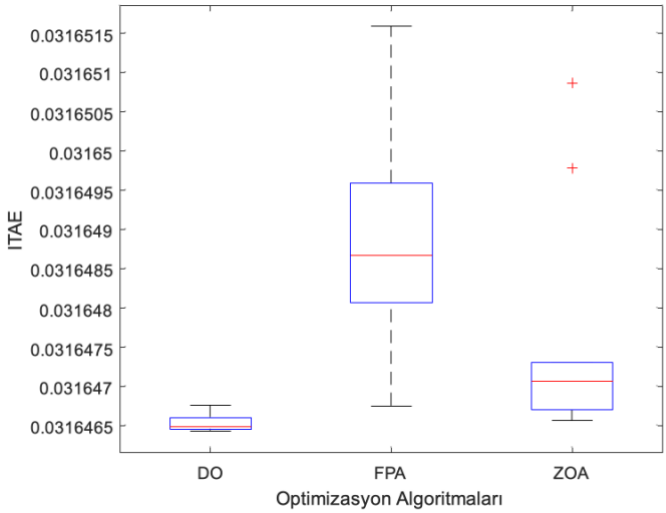
Şekil 9. PID-ITAE için sistemin geçici yanıtı.

Şekil 10'da algoritmaların en iyi sonuçların elde edildiği koşmalar için yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 10. PID-ITAE için yakınsama eğrisi.

Şekil 10' da ZOA ve DO algoritmaların 2000 fonksiyon değerlendirme sayısına ulaşmadan önce yakınsadığı görülmektedir. FPA algoritması ise 2000 fonksiyon değerlendirme sayısından sonra minimum değere yakınsadığı görülmektedir. Şekil 11'de üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 11. PID-ITAE için kutu grafiği.

Kutu grafikleri incelendiğinde, en az hata değer aralığına sahip algoritmanın DO olduğu açıkça görülmektedir.

3.1.3. PID-ZLG ve PID-ITAE İstatistiksel Analiz

PID denetleyici kullanılarak algoritmaların 10 koşu sonucunda hem ZLG hem de ITAE için diğer bir istatistiksel analiz yöntemi olarak ortalama, standart sapma ve en iyi değer Tablo 7'de ele alınmaktadır.

Tablo 7. PID-ZLG ve PID-ITAE için istatistiksel analiz.

Algoritma	ZLG			ITAE		
	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma
DO	**0,0651**	0,0936	**0,0150**	**0,0316**	**0,0316**	1,24E-07
FPA	0,0815	0,1166	0,0205	**0,0316**	**0,0316**	**1,42E-06**
ZOA	0,0668	**0,0807**	0,0147	**0,0316**	**0,0316**	1,49E-06

ZLG amaç fonksiyonunda en iyi ortalama değeri ZOA algoritması ile edilmiştir. ITAE amaç fonksiyonunda ise en iyi ortalama değeri üç algoritmada aynı çıkmıştır. Standart sapma değerleri incelendiğinde, ZLG amaç fonksiyonunda en iyi değeri DO algoritması, ITAE amaç fonksiyonunda ise en iyi değeri FPA algoritması sağlamıştır.

3.2. FOPID Denetleyicisi için Algoritmaların Performansı

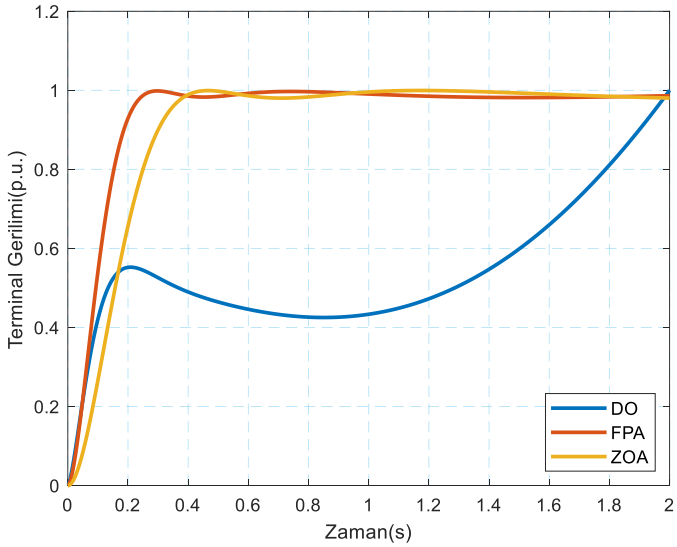
3.2.1. Algoritmaların FOPID-ZLG için Performansı

Tablo 8' de FOPID-ZLG için en iyi değerleri ve denetleyici parametreleri verilmiştir.

Tablo 8. FOPID-ZLG için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

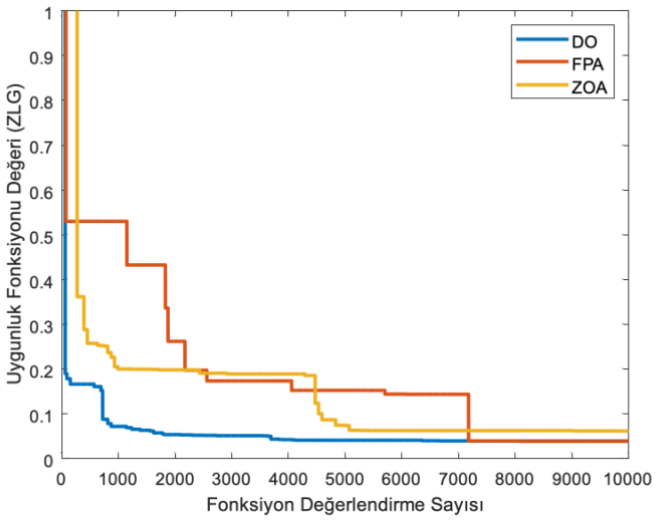
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_d	λ	μ	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0394**	0,0010	0,3614	0,1657	1,5	1,5	-	-	-
FPA	0,0388	1,7418	0,3848	0,3459	1,3948	1,2824	**0,239**	**0,157**	**0**
ZOA	0,0617	0,5719	0,6417	0,3177	0,6379	1,0376	0,379	0,245	**0**

Tablo 8'de en iyi ZLG değeri DO algoritması verdiği görülmektedir. FPA ve ZOA algoritmalarında aşım gözlemlenmemektedir. En kısa yerleşme ve yükselme zamanını FPA algoritması elde etmiştir. Şekil 12'de FOPID-ZLG için sistemin geçici yanıtları verilmiştir.



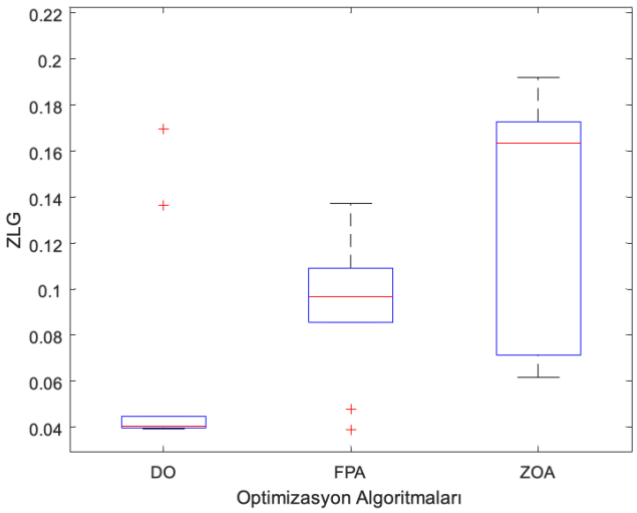
Şekil 12. FOPID-ZLG için sistemin geçici yanıtı.

Şekil 12' de FPA ve ZOA algoritmasının çıkış sinyali referansa otururken DO algoritması referansa ulaşmayı başaramamış diğer bir deyişle kararlı bir sonuç ortaya koyamamıştır. Şekil 13'te algoritmaların en iyi sonuçları elde ettiği yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 13. FOPID-ZLG için yakınsama eğrisi.

Şekil 13'te, DO algoritması 4000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değere ulaşmış fakat bu değerle kararlı bir sistem yanıtı elde edilememektedir. ZOA algoritması 5000 fonksiyon değerlendirme sayısında ulaşırken, FPA algoritması 8000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değeri yakalamıştır. Şekil 14'te üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 14. FOPID-ZLG için kutu grafiği.

Şekil 14 incelendiğinde, bu problem özelinde DO algoritmasının daha kararlı sonuçlar ortaya koyduğu ama bulduğu bu sonuçların kontrol sinyali için uygun yanıtlar sağlamadığı ortaya koyulmaktadır.

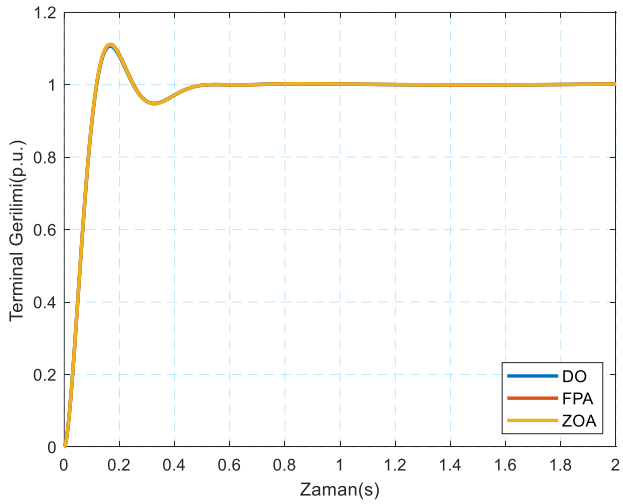
3.2.2. Algoritmaların FOPID-ITAE için Performansı

Tablo 9' da FOPID-ITAE için algoritmalarla elde edilen en iyi değerler ve denetleyici parametreleri verilmiştir.

Tablo 9. FOPID-ITAE için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

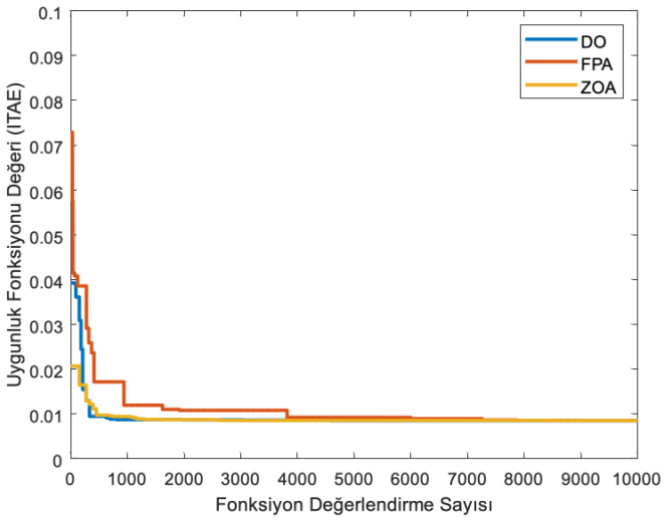
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_d	λ	μ	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0085**	3,0000	0,9537	0,6388	1,4155	1,3013	**0,420**	**0,081**	**10,596**
FPA	**0,0085**	3,0000	0,9573	0,6460	1,4072	1,2959	0,422	**0,081**	11,083
ZOA	**0,0085**	3,0000	0,9683	0,6475	1,3915	1,2970	0,421	**0,081**	11,040

Tablo 9' da en iyi yerleşme zamanını ve aşımı DO algoritması elde etmiştir. Tablodaki sonuçlar doğrultusunda elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Şekil 15'te FOPID-ITAE için sistemin geçici yanıtı verilmiştir.



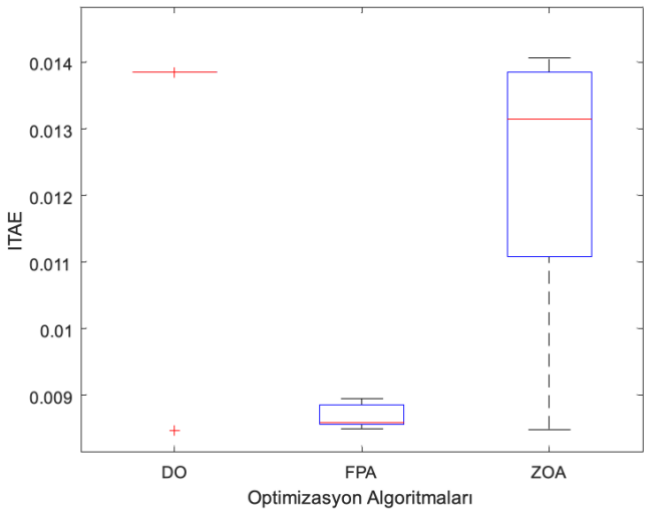
Şekil 15. FOPID-ITAE için sistemin geçici yanıtı.

Tablo 9'da da görüldüğü gibi Şekil 15'te üç algoritma ile benzer sistem yanıtları elde edilmiştir. Şekil 16'da algoritmaların en iyi sonuçları elde ettiği yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 16. FOPID-ITAE için yakınsama eğrisi.

Şekil 16' da DO ve ZOA algoritmasının 1000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değere ulaştığı görülmektedir. FPA algoritması ise 4000 fonksiyon değerlendirme sayısında minimum değere yakınsamaktadır. Şekil 17'de üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 17. FOPID-ITAE için kutu grafiği.

Kutu grafiği incelendiğinde, en iyi değerler sırasıyla DO, FPA ve ZOA olduğu görülmektedir. DO algoritması ile elde edilen aykırı değer olarak yorumlanan değerin en iyi sonucu elde ettiği fakat algoritmanın diğer iki algoritmadan da bu problem bazında başarısız olduğu bu problem için en başarılı diğer bir deyişle en kararlı yanıtları FPA algoritmasının verdiği söylenebilir.

3.2.3. FOPID-ZLG ve FOPID-ITAE için İstatistiksel Analiz

FOPID denetleyicisinde 10 kez çalıştırılan algoritmaların hem ZLG hem de ITAE için istatistiksel analizi Tablo 10'da gösterilmektedir.

Tablo 10. FOPID-ZLG ve FOPID-ITAE için istatistiksel analiz.

Algoritma	ZLG			ITAE		
	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma
DO	0,0394	**0,0631**	0,0480	**0,0085**	**0,0133**	0,0017
FPA	**0,0388**	0,0940	**0,0317**	**0,0085**	0,0087	**0,0002**
ZOA	0,0617	0,1369	0,0523	**0,0085**	0,0123	0,0020

Tablo 10'da görüldüğü üzere, ZLG ve ITAE amaç fonksiyonlarında en iyi ortalama değerini DO algoritması elde etmiştir. Standart sapma değerlerine göre hem ZLG hem de ITAE amaç fonksiyonunda en iyi değeri FPA algoritması sağlamıştır.

3.3. FOPIDD Denetleyicisi için Algoritmaların Performansı

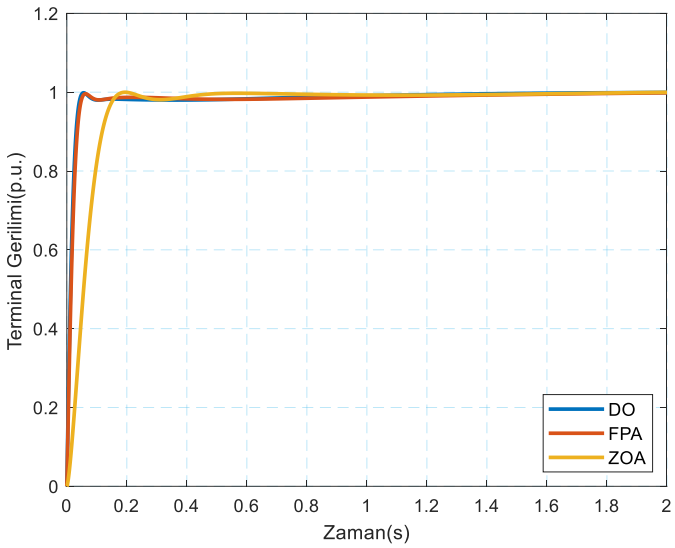
3.3.1. Algoritmaların FOPIDD-ZLG için Performansı

Tablo 11' de FOPIDD-ZLG için en iyi değerler ve denetleyici parametreleri verilmiştir.

Tablo 11. FOPIDD-ZLG için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

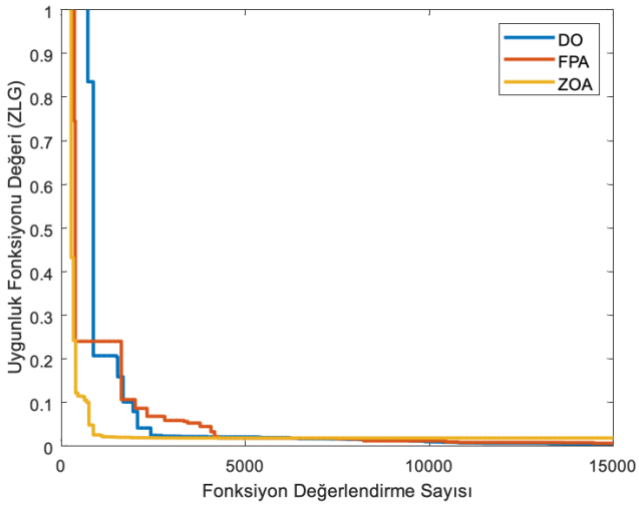
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_{d_1}	K_{d_2}	λ	μ_1	μ_2	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0053**	2,4560	3,0	2,9538	0,2134	0,7747	0,9204	2,0113	**0,042**	**0,029**	**0**
FPA	0,0066	2,9696	2,1162	2,8885	0,2360	1,0435	0,8567	1,9629	0,048	0,033	**0**
ZOA	0,0186	1,2224	1,1261	1,2481	0,3083	1,0886	0,4285	1,5197	0,153	0,103	**0**

Tablo 11' de en iyi yerleşme ve yükselme zamanını DO algoritması elde ettiği açıkça görülmektedir. DO, FPA ve ZOA algoritmalarında aşım görülmemektedir. En iyi ZLG değeri DO algoritması elde etmiştir. Şekil 18'de FOPIDD-ZLG için sistemin geçici yanıtı paylaşılmaktadır.



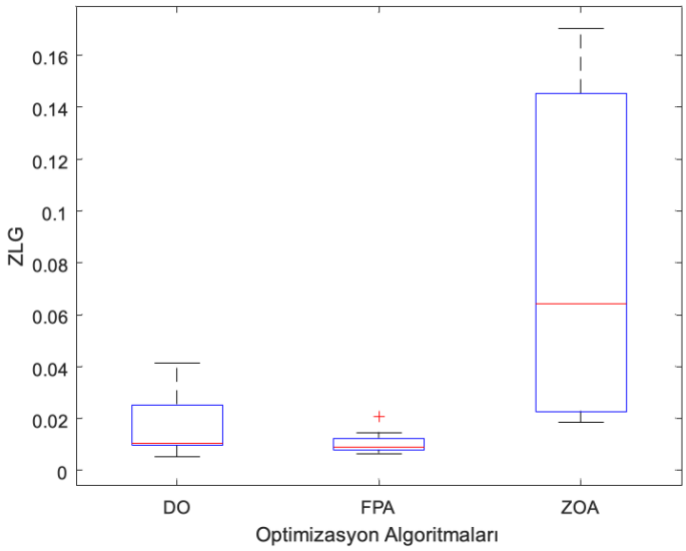
Şekil 18. FOPIDD-ZLG için sistemin geçici yanıtı.

Şekil 18 incelendiğinde DO ve FPA algoritmalarıyla elde edilen sistem çıkış sinyallerinin birbirine yakın yanıt verdiği görülmektedir. ZOA algoritmasıyla elde edilen çıkış sinyali ise referansa daha geç oturmuştur. Şekil 19'da algoritmaların en iyi sonuçlarının yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 19. FOPIDD-ZLG için yakınsama eğrisi.

Yakınsama eğrisine göre, üç algoritmada 5000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değere yakınsamayı başarmıştır. Şekil 20'de üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 20. FOPIDD-ZLG için kutu grafiği.

Şekil 20' de en az hata değeri aralığına sahip algoritma FPA olurken en fazla hata değer aralığını ZOA algoritması vermiştir.

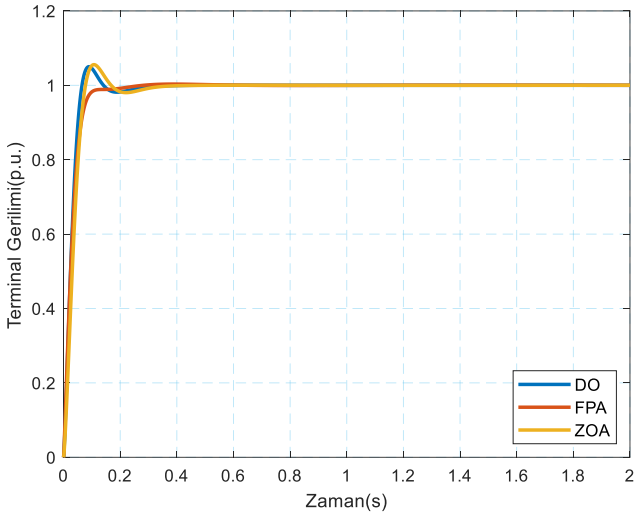
3.3.2. Algoritmaların FOPIDD-ITAE için Performansı

Tablo 12' de FOPIDD-ITAE için en iyi değerler ve denetleyici parametreleri verilmiştir.

Tablo 12. FOPIDD-ITAE için zaman bölge analizi ve denetleyici parametreleri.

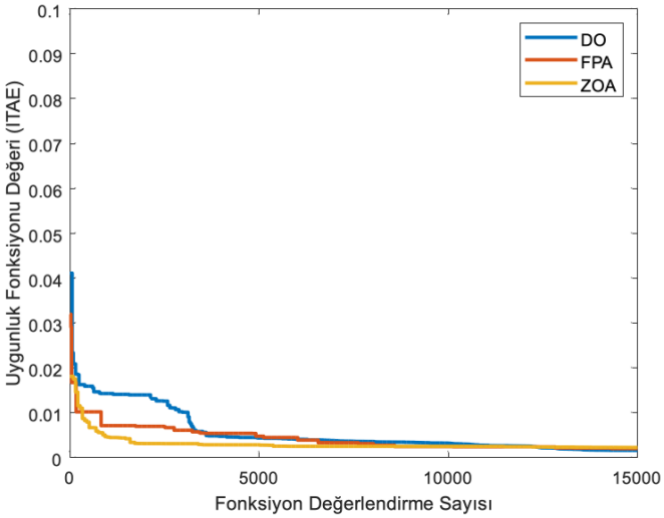
Algoritmalar	En İyi Değer	K_p	K_i	K_{d_1}	K_{d_2}	λ	μ_1	μ_2	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	**0,0016**	2,8724	3,0	2,1335	0,3409	0,8889	0,7337	1,7420	0,122	**0,045**	5,01
FPA	0,0020	2,5597	2,7428	1,8882	0,2123	0,8660	0,7976	1,8579	**0,096**	0,057	**0,33**
ZOA	0,0022	2,5035	2,5517	1,8350	0,3514	0,9130	0,6859	1,6730	0,148	0,053	5,55

Tablo 12 incelendiğinde, en iyi aşımı FPA algoritması vermiştir. ITAE için en iyi değeri DO algoritması ile elde edilmiştir. Şekil 21'de FOPIDD-ITAE için sistemin geçici yanıt grafiği verilmiştir.



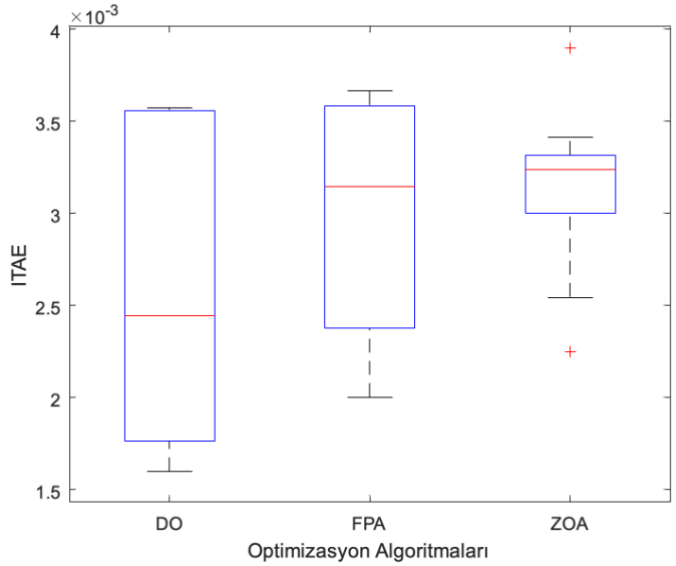
Şekil 21. FOPIDD-ITAE için sistemin geçici yanıtı.

Şekil 21'de verilen geçici yanıtlara göre DO ve ZOA algoritmasının çıkış sinyali benzer yanıt verirken FPA algoritmasının çıkış sinyali daha kısa sürede yerleşerek referansa ulaşmıştır. Şekil 22'de algoritmaların en iyi sonuçları elde ettiği yakınsama eğrileri verilmiştir.



Şekil 22. FOPIDD-ITAE için yakınsama eğrisi.

Yakınsama eğrisine göre, ZOA algoritması 5000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değeri yakalamayı başarmıştır. DO ve FPA algoritması ise 10000 fonksiyon değerlendirme sayısından önce minimum değere yakınsamıştır. Şekil 23'te üç algoritmanın kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 23. FOPIDD-ITAE için kutu grafiği.

Şekil 23 incelendiğinde sonuç aralığının sırasıyla DO, FPA ve ZOA algoritmalarına doğru azaldığı görülmektedir. ZOA algoritmasıyla elde edilen en iyi sonucunda bir aykırı değer olduğu ortaya koyulmaktadır.

3.3.3. FOPIDD-ZLG ve FOPID-ITAE için İstatistiksel Analiz

Tablo 13' te her iki amaç fonksiyonu için algoritmaların en iyi değer, ortalama ve standart sapmaları verilmiştir.

Tablo 13. FOPIDD-ZLG ve FOPIDD-ITAE için istatistiksel analiz

Algoritma	ZLG			ITAE		
	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma	En iyi değer	Ortalama	Standart Sapma
DO	**0,0053**	0,0166	0,0118	**0,0016**	**0,0026**	0,0009
FPA	0,0066	**0,0108**	**0,0044**	0,0020	0,0030	0,0007
ZOA	0,0186	0,0789	0,0624	0,0022	0,0031	**0,0005**

Tablo 13'e göre, ZLG amaç fonksiyonunda en iyi ortalama değer FPA algoritması elde ederken, ITAE amaç fonksiyonunda en iyi ortalama değer DO algoritması sağlamıştır. Standart sapmalar incelendiğinde ise, ZLG amaç fonksiyonunda en iyi standart sapma değerini FPA algoritması elde ederken, ITAE amaç fonksiyonunda en iyi standart sapma değerini ZOA algoritması sağlamıştır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada DO, FPA ve ZOA algoritmaları ele alınarak bu algoritmaların aynı koşullar altında farklı durumlarda nasıl performans sergiledikleri değerlendirilmiştir. Algoritmaların performansı, PID, FOPID ve FOPIDD denetleyicileri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu algoritmaların performansları aynı denetleyiciler farklı amaç fonksiyonları kullanılarak da test edilmiştir. Çalışmada elde edilen tüm sonuçlar için zaman bölge analizi yapılmış ve yakınsama grafikleri, kutu grafikleri, farklı istatistiksel sonuçlar ortaya koyulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen algoritma performansları ve çıkarılan sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Algoritmaların denetleyici açısından performansının genel olarak değerlendirilmesi: Denetleyiciler kompleks hale geldikçe algoritmaların performanslarının daha belirgin hale geldiği sonucu varılmaktadır. PID denetleyicisi için üç algoritmanın da elde ettiği en iyi sonuçlar birbirine oldukça yakınken FOPID ve FOPIDD denetleyicilerinde bu farkın açıldığı söylenebilir.
- Algoritmaların istatistiksel açıdan performansının genel olarak değerlendirilmesi: ZLG ile ITAE amaç fonksiyonları karşılaştırıldığında algoritmaların ZLG amaç fonksiyonunda elde ettiği sonuçların daha çok saptığı ITAE amaç fonksiyonunda sapma aralığının küçük olduğu daha kararlı yanıtlar elde ettiği gözlemlenmiştir.
- Algoritmaların yakınsama grafikleri açısından performansının genel olarak değerlendirilmesi: PID denetleyicisinden FOPIDD denetleyicisine doğru gittikçe daha fazla iterasyon sayısına ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Bu durum ITAE ile ZLG arasında da açıkça görülmektedir ZLG amaç fonksiyonu daha fazla iterasyona ihtiyaç duymaktadır.
- Algoritmaların performanslarının karşılaştırılması: PID denetleyicisi için ITAE amaç fonksiyonunda en iyi sonucu tüm algoritmalar elde ederken ZLG amaç fonksiyonunda DO algoritması en iyi sonucu elde etmiştir. FOPID denetleyicisi için en iyi sonucu ITAE amaç fonksiyonunda üç algoritma da elde etmişken ZLG amaç fonksiyonunda en iyi sonucu FPA algoritması elde etmiştir. FOPIDD denetleyicisi için hem ITAE amaç fonksiyonunda hem de ZLG amaç fonksiyonunda en iyi sonucu DO algoritması elde etmiştir.

Elde edilen sonuçları daha sağlıklı karşılaştırabilmek için literatürdeki bazı çalışmalar ile karşılaştırmak gerekir. ZLG amaç fonksiyonu için Tablo 14'te literatürdeki PID, FOPID ve FOPIDD denetleyicileri için yerleşme, yükselme zamanı ve aşımlar karşılaştırılmıştır.

Tablo 14. PID, FOPID ve FOPIDD denetleyicileri için literatür karşılaştırması

	PID			FOPID			FOPIDD		
Referans	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)	t_s (%2) (s)	t_r (s)	M_p (%)
DO	0,498	0,321	**0**	-	-	-	**0,042**	**0,029**	**0**
FPA	0,581	0,369	**0**	0,239	0,157	**0**	0,048	0,033	**0**
ZOA	0,509	0,328	**0**	0,379	0,245	**0**	0,153	0,103	**0**
(Can ve ark., 2023)	0,456	0,301	0,918	**0,220**	**0,150**	1,293	0,081	0,049	0,129
(Tabak, 2021b)	0,507	0,326	0,002	0,349	0,107	1,029	0,090	0,055	0,169
(Moschos ve ark., 2022)	**0,448**	**0,295**	1,000	0,460	0,144	0,185	0,067	0,045	0

Tablo 14 incelendiğinde literatürdeki bazı çalışmalar yerleşme ve yükselme zaman parametrelerinde ön planda olmasına rağmen referansa otururken aşım meydana gelmiştir. DO algoritması ise üç denetleyicide de aşım olmadan referansa oturmuştur. FOPIDD denetleyicisinde ise literatürdeki çalışmalardan çok daha başarılı sonuç vermiştir.

Sonuç olarak her problem için üç algoritmadan birinin doğrudan en iyi olarak değerlendirilemeyeceği fakat genel olarak DO algoritmasının elde ettiği en iyi sonuçlar ve kararlı yanıtlar bakımından diğer algoritmalardan bir adım önde olduğu söylenebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Altbawi, S. M. A., Mokhtar, A. S. Bin, Jumani, T. A., Khan, I., Hamadneh, N. N., & Khan, A. (2024). Optimal design of Fractional order PID controller based Automatic voltage regulator system using gradient-based optimization algorithm. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, *36*(1). https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.07.009

Ayas, M. S., & Sahin, E. (2021). FOPID controller with fractional filter for an automatic voltage regulator. *Computers and Electrical Engineering*, *90*. https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2020.106895

Bhookya, J., & Jatoth, R. K. (2020). Improved Jaya algorithm-based FOPID/PID for AVR system. *COMPEL - The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, *39*(4). https://doi.org/10.1108/COMPEL-08-2019-0319

Bhullar, A. K., Kaur, R., & Sondhi, S. (2020). Enhanced crow search algorithm for AVR optimization. *Soft Computing*, *24*(16). https://doi.org/10.1007/s00500-019-04640-w

Bingul, Z., & Karahan, O. (2018). A novel performance criterion approach to optimum design of PID controller using cuckoo search algorithm for AVR system. *Journal of the Franklin Institute*, *355*(13). https://doi.org/10.1016/j.jfranklin.2018.05.056

Blondin, M. J., Sicard, P., & Pardalos, P. M. (2019). Controller Tuning Approach with robustness, stability and dynamic criteria for the original AVR System. *Mathematics and Computers in Simulation*, *163*. https://doi.org/10.1016/j.matcom.2019.02.019

Can, Ö., Andiç, C., Ekinci, S., & Izci, D. (2023). Enhancing transient response performance of automatic voltage regulator system by using a novel control design strategy. *Electrical Engineering*, *105*(4). https://doi.org/10.1007/s00202-023-01777-8

Cavdar, B., Dincer, K., Baslik, S., Sahin, E. „ & Nuroglu, F. M. (2023). A novel objective function design and detailed analysis for the AVR-LFC system. *Springer India*, *4*(48), 229. https://doi.org/10.1007/s12046-023-02292-zS

Çavdar, B., Şahin, E., Akyazı, Ö., & Nuroğlu, F. M. (2023). A novel optimal PIλ1Iλ2Dμ1Dμ2 controller using mayfly optimization algorithm for automatic voltage regulator system. *Neural Computing and Applications*, *35*(27). https://doi.org/10.1007/s00521-023-08834-0

Çelik, E. (2021). Design of new fractional order PI–fractional order PD cascade controller through dragonfly search algorithm for advanced load frequency control of power systems. *Soft Computing*, *25*(2). https://doi.org/10.1007/s00500-020-05215-w

Danell, K. , Bergström, R. , & Duncon, P. ,& P. J. (2006). Large herbivore ecology ecosystem dynamics and conservation. *Choice Reviews Online*, *44*(04). https://doi.org/10.5860/choice.44-2102

Dhanasekaran, B., Siddhan, S., & Kaliannan, J. (2020). Ant colony optimization technique tuned controller for frequency regulation of single area nuclear power generating system. *Microprocessors and Microsystems*, *73*. https://doi.org/10.1016/j.micpro.2019.102953

Dogruer, T., & Can, M. S. (2022). Design and robustness analysis of fuzzy PID controller for automatic voltage regulator system using genetic algorithm. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, *44*(9). https://doi.org/10.1177/01423312211066758

Ekinci, S., & Hekimoglu, B. (2019). Improved Kidney-Inspired Algorithm Approach for Tuning of PID Controller in AVR System. *IEEE Access*, *7*. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2906980

El-Deen, A. T., Hakim Mahmoud, A. A., & El-Sawi, A. R. (2015). Optimal PID tuning for DC motor speed controller based on genetic algorithm. *International Review of Automatic Control*, *8*(1). https://doi.org/10.15866/ireaco.v8i1.4839

Eltag, K., & Zhang, B. (2021). Design Robust Self-tuning FPIDF Controller for AVR System. *International Journal of Control, Automation and Systems*, *19*(2). https://doi.org/10.1007/s12555-019-1071-8

Gaing, Z. L. (2004). A particle swarm optimization approach for optimum design of PID controller in AVR system. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, *19*(2). https://doi.org/10.1109/TEC.2003.821821

Ghosh, A., Ray, A. K., Nurujjaman, M., & Jamshidi, M. (2021). Voltage and frequency control in conventional and PV integrated power systems by a particle swarm optimized Ziegler–Nichols based PID controller. *SN Applied Sciences*, *3*(3). https://doi.org/10.1007/s42452-021-04327-8

Gozde, H. (2020). Robust 2DOF state-feedback PI-controller based on meta-heuristic optimization for automatic voltage regulation system. *ISA Transactions*, *98*. https://doi.org/10.1016/j.isatra.2019.08.056

Güvenç, U., Yiğit, T., Işik, A. H., & Akkaya, I. (2016). Performance analysis of biogeography-based optimization for automatic voltage regulator system. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, *24*(3). https://doi.org/10.3906/elk-1311-111

Jumani, T. A., Mustafa, M. W., Hussain, Z., Md. Rasid, M., Saeed, M. S., Memon, M. M., Khan, I., & Nisar, K. S. (2020). Jaya optimization algorithm for transient response and stability enhancement of a fractional-order PID based automatic voltage regulator system. *Alexandria Engineering Journal*, *59*(4). https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.03.005

Khan, I. A., Alghamdi, A. S., Jumani, T. A., Alamgir, A., Awan, A. B., & Khidrani, A. (2019). Salp swarm optimization algorithm-based fractional order pid controller for dynamic response and stability enhancement of an automatic voltage regulator system. *Electronics (Switzerland)*, *8*(12). https://doi.org/10.3390/electronics8121472

Kose, E. (2020). Optimal Control of AVR System with Tree Seed Algorithm-Based PID Controller. *IEEE Access*, *8*. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2993628

Kundur, P., Paserba, J., Ajjarapu, V., Andersson, G., Bose, A., Canizares, C., Hatziargyriou, N., Hill, D., Stankovic, A., Taylor, C., Van Cursem, T., & Vittal, V. (2004). Definition and classification of power

system stability. *IEEE Transactions on Power Systems*, *19*(3). https://doi.org/10.1109/TPWRS.2004.825981

Micev, M., Ćalasan, M., & Oliva, D. (2020). Fractional order PID controller design for an AVR system using Chaotic Yellow Saddle Goatfish Algorithm. *Mathematics*, *8*(7). https://doi.org/10.3390/math8071182

Mosaad, A. M., Attia, M. A., & Abdelaziz, A. Y. (2018). Comparative Performance Analysis of AVR Controllers Using Modern Optimization Techniques. *Electric Power Components and Systems*, *46*(19–20). https://doi.org/10.1080/15325008.2018.1532471

Moschos, I., & Parisses, C. (2022). A novel optimal PIλDND2N2 controller using coyote optimization algorithm for an AVR system. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, *26*. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.04.010

Oustaloup, A., Levron, F., Mathieu, B., & Nanot, F. M. (2000). Frequency-band complex noninteger differentiator: Characterization and synthesis. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications*, *47*(1). https://doi.org/10.1109/81.817385

Paliwal, N., Srivastava, L., & Pandit, M. (2021). Equilibrium optimizer tuned novel FOPID-DN controller for automatic voltage regulator system. *International Transactions on Electrical Energy Systems*, *31*(8). https://doi.org/10.1002/2050-7038.12930

Saadat, H. (1999). *Power system analysis* (Vol. 2).

Sahib, M. A. (2015a). A novel optimal PID plus second order derivative controller for AVR system. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, *18*(2). https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.11.006

Sahib, M. A. (2015b). Engineering Science and Technology , an International Journal A novel optimal PID plus second order derivative controller for AVR system. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, *18*(2).

Sikander, A., & Thakur, P. (2020). A new control design strategy for automatic voltage regulator in power system. *ISA Transactions*, *100*. https://doi.org/10.1016/j.isatra.2019.11.031

Tabak, A. (2021a). A novel fractional order PID plus derivative (PIλDμDμ2) controller for AVR system using equilibrium optimizer. *COMPEL - The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*. https://doi.org/10.1108/COMPEL-02-2021-0044

Tabak, A. (2021b). Maiden application of fractional order PID plus second order derivative controller in automatic voltage regulator. *International Transactions on Electrical Energy Systems*, *31*(12). https://doi.org/10.1002/2050-7038.13211

Trojovska, E., Dehghani, M., & Trojovsky, P. (2022). Zebra Optimization Algorithm: A New Bio-Inspired Optimization Algorithm for Solving Optimization Algorithm. *IEEE Access*, *10*. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3172789

Wilson, A. M., Hubel, T. Y., Wilshin, S. D., Lowe, J. C., Lorenc, M., Dewhirst, O. P., Bartlam-Brooks, H. L. A., Diack, R., Bennitt, E., Golabek, K. A., McNutt, J. W., Curtin, N. A., & West, T. G. (2018). Biomechanics of predator-prey arms race in lion, zebra, cheetah and impala. *Nature*, *554*(7691). https://doi.org/10.1038/nature25479

Xue, D., Zhao, C., & Chen, Y. Q. (2006). A modified approximation method of fractional order system. *2006 IEEE International Conference on Mechatronics and Automation, ICMA 2006*, *2006*. https://doi.org/10.1109/ICMA.2006.257769

Yang, X. S. (2012). Flower pollination algorithm for global optimization. *Lecture Notes in Computer Science (Including Subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, *7445 LNCS*. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32894-7_27

Zeng, G. Q., Chen, J., Dai, Y. X., Li, L. M., Zheng, C. W., & Chen, M. R. (2015). Design of fractional order PID controller for automatic regulator voltage system based on multi-objective extremal optimization. *Neurocomputing*, *160*. https://doi.org/10.1016/j.neucom.2015.02.051

Zhao, S., Zhang, T., Ma, S., & Chen, M. (2022). Dandelion Optimizer: A nature-inspired metaheuristic algorithm for engineering applications. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, *114*. https://doi.org/10.1016/j.engappai.2022.105075

Zhou, G., Li, J., Tang, Z., Luo, Q., & Zhou, Y. (2020). An improved spotted hyena optimizer for PID parameters in an AVR system. *Mathematical Biosciences and Engineering*, *17*(4). https://doi.org/10.3934/MBE.2020211

Mutuk, T., Keskin, T. Y., Aykaç Özen, H. (2024). Farklı Üretim Tekniklerinin PVA Esaslı Yeşil Kompozit Membranların Gaz Ayırma Özelliklerine Etkisi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2290-2301.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2290-2301, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1558555

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Üretim Tekniklerinin PVA Esaslı Yeşil Kompozit Membranların Gaz Ayırma Özelliklerine Etkisi

Tuğba MUTUK[1*], Taha Yağız KESKİN[2], Hülya AYKAÇ ÖZEN[3]

Öz

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA) esaslı ve muz lifi katkılı yeşil kompozit membranların gaz ayırma özellikleri incelenmiştir. Membran üretiminde, çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan PVA kullanılmış, ana takviye malzemesi olarak ise muz lifi tercih edilmiştir. Muz lifleri atık olarak değerlendirilebilen doğal bir malzeme olup, kompozitlerin termal, mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerine katkıda bulunmuştur. Araştırmada döküm yöntemi ve elektrosprey biriktirme yöntemi olmak üzere iki farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerin, PVA esaslı kompozit membranların mikroyapısına ve gaz ayırma performansına olan etkileri karşılaştırılmıştır. Gaz geçirgenliği ve CO_2/N_2 gaz ayrımı testlerinde muz lifinin katkı oranının (ağ.%1, %3, %5) ve üretim yönteminin etkisi analiz edilmiştir. Elektrosprey biriktirme yöntemiyle üretilen membranların, özellikle ağ.%5 muz lifi katkılı kompozit membranların, CO_2 geçirgenlik değerlerinin en yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elektrosprey biriktirme yöntemiyle elde edilen membranların, döküm yöntemine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu nedenle gaz geçirgenliğini artırdığı tespit edilmiştir. Ancak, seçicilik açısından bakıldığında, en yüksek CO_2/N_2 seçiciliği saf PVA membranlarda elde edilmiştir. Muz lifi katkısının artırılması, gözenek yapısını iyileştirirken, seçiciliği olumsuz etkileyebilmektedir. Bu çalışma, karbon yakalama teknolojilerinde sürdürülebilir ve doğal malzeme kullanımı açısından önemli katkılar sunmuş ve PVA esaslı yeşil kompozitlerin gelecekteki endüstriyel uygulamalar için potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Elektrosprey biriktirme, Yeşil kompozit, Membran, Gaz ayrımı.

Effect of Different Production Techniques on Gas Separation Properties of PVA Based Green Composite Membranes

Abstract

In this study, the gas separation properties of polyvinyl alcohol (PVA) based and banana fiber added green composite membranes were investigated. PVA, which is an environmentally friendly and biodegradable polymer, was used in membrane production, and banana fiber was preferred as the main reinforcement material. Banana fibers are a natural material that can be utilized as waste and contributed to the thermal, mechanical and gas permeability properties of the composites. Two different production methods were used in the study, namely the casting method and the electrospray deposition method. The effects of these methods on the microstructure and gas separation performance of PVA based composite membranes were compared. Gas permeability and CO_2/N_2 separation tests, the banana fiber contribution ratio (wt. 1%, 3%, 5%) and the production method were analyzed. It was shown that the membranes produced by the electrospray method, especially the composite membranes with wt. 5% banana fiber added, had the highest CO_2 permeability values. In addition, it was determined that the membranes obtained by the electrospray method had a more porous structure compared to the casting method and therefore increased gas permeability. However, in terms of selectivity, the highest CO_2/N_2 selectivity was obtained in pure PVA membranes. Increasing the banana fiber content improves the pore structure, but may negatively affect selectivity. This study has made significant contributions in terms of sustainable and natural material use in carbon capture technologies and has revealed that PVA-based green composites have potential for future industrial applications.

Keywords: Electrspray deposisition, Green composite, Membrane, Gas seperation.

[1,2]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye,
tugba.isitan@omu.edu.tr thykskn@gmail.com
[3]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, hulya.aykac@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 30.09.2024 **Kabul/Accepted:** 30.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Küresel ısınmanın sebep olduğu sera etkisi, geri dönüşü olmayan bir çevresel felakete yol açma tehlikesinden dolayı son yıllarda önemli bir ilgi haline gelmiştir (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008; IPCC, 2005). Karbondioksit (CO_2) sera gazlarının ana bileşenidir ve çevrede birikmesi ciddi küresel ısınma sorunlarına yol açmaktadır. Dünya CO_2 emisyonları 2005 yılında 28.051 MMT olarak tahmin edilmiş ve 2030 yılında 42.325 MMT olacağı öngörülmüştür (DOE/EIA-0383, 2008). Türkiye'de ise, toplam CO_2 emisyonlarının 2021 yılında %32,7'si elektrik ve ısı üretiminden olmak üzere %85,2'si enerji sektöründen, %14,5'i endüstriyel işlemler ve ürün kullanımı sektöründen, %0,3'ü ise tarım ve atık sektörlerinden kaynaklanmıştır (Türkiye İstatistik Kurumu, 2023). Rakamlardan da anlaşılacağı üzere, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan CO_2 emisyonlarının miktarının önemli ölçüde küresel ısınmaya katkısı bulunmaktadır ve bu sonuç CO_2 emisyonlarının kontrol altına alınmasının küresel bir sorun haline geldiğini göstermektedir (Singh & Dhar, 2019). Bu yüzden, CO_2 birikimini azaltmak için endüstriden kaynaklı karbondioksitin havaya salınmadan önce ayrıştırılması ve geri dönüştürülmesi oldukça önemlidir. Endüstriden çıkan egzoz gazlarını yakalamak veya saflaştırmak için gelişmiş gaz ayırma yöntemlerinin kullanılması, karbon emisyonlarını azaltmak ve değerli yan ürünleri geri dönüştürmek için önemli bir yöntemdir. Baca gazı, doğal gaz ve sentez gazı CO_2 emisyonlarının ana kaynaklarıdır. Kömürle çalışan enerji santrallerinden çıkan baca gazı, toplam küresel CO_2 emisyonlarının %50-60'ını oluşturmaktadır. Baca gazının ana bileşenleri CO_2 (%12-15) ve N_2'dir (Haszeldine, Flude, Johnson, & Scott, 2018).

Çeşitli karbon yakalama ve depolama (CCS) yöntemleri arasında, baca gazından CO_2 yakalama (CO_2/N_2), mevcut fosil yakıtlı enerji jeneratörlerine doğrudan uyarlanabildiği için en acil olanıdır (Markusson & Chalmers, 2013). Günümüzde membran teknolojisi ile CO_2 yakalama, uygun hazırlama yöntemi, enerji tasarrufu ve yüksek ayırma verimliliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Baker & Low, 2014). Bununla birlikte, polimer membranların ayırma özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamaları hala sınırlıdır ve uygulamadaki çoğu polimer membranın performansı, geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkinin üstesinden gelememektedir (Freeman, 1999).

Gaz ayırma özelliklerini incelemek üzere en yaygın kullanılan membranlar, selüloz asetat (Douna et al., 2022), polisülfon (Abdul Mannan, Mukhtar, Shima Shaharun, Roslee Othman, & Murugesan, 2016), Polieter Eter Keton (Khan, Li, Ilyas, Raza, & Vankelecom, 2016), ve polimidler (Chen et al., 2022) olarak sıralanabilmektedir. Bu polimerlere dayanan homojen membranlar, yüksek geçirgenliğe sahip olmasına rağmen, CO_2/N_2 ayrılmasında oldukça zayıftır. Hidroksil grubu ve amino grubu içeren membranlar gibi kolaylaştırılmış bir taşıma mekanizmasını takip eden membranlar, yüksek CO_2 iletimi ve seçiciliği nedeniyle son yıllarda tercih edilmektedir (Mondal & Mandal, 2014).

Polivinil alkol (PVA), toksik olmayan ve yüksek hidrofilik özelliğe sahip, yaygın olarak kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. Hidroksil gruplarının ve zincirler arası hidrojen bağlarının varlığı, PVA'da düşük fraksiyonel serbest hacim ve geçirgenliğe sahip yarı kristalin agregat yapısına yol açmakta ve bu durum iyi film oluşturma yeteneği sağlamaktadır. PVA kompozit membranlara entegre edildiğinde gaz ayırma performansını arttırabilme özelliği kazanmaktadır (Lai et al., 2015). PVA'nın iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olması ile gaz seçiciliği arttırılabilse de polimer zincirinin hidrojen bağları CO_2 ve N_2 geçirgenliğini engellediğinden, penetrantların geçirgenlikleri kuru koşullar altında hala düşüktür (Gu et al. 2013). Bununla birlikte, membran hazırlama parametrelerinin ve PVA kompozit membran performansları üzerindeki optimum çalışma koşullarının sistematik bir araştırması hala eksiktir. Bu nedenle, bu tür bir membranın, gaz difüzivite katsayısını artırmak için farklı koşullarda ve farklı yöntemlerle çalıştırılması çok önemlidir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için polimerleri karıştırma veya kompozit membranlar oluşturma gibi yenilikçi yaklaşımlar araştırılmıştır. Bunun amacı, farklı polimerlerin olumlu özelliklerini birleştirerek, gelişmiş gaz ayırma özelliklerine sahip membran malzemeleri elde edilebilmektedir. Kompozit membran elde etmek için doğal ve sürdürülebilir ürünlerin kullanılması günümüzde önem arz etmektedir.

Günümüzde, çevre kirliliği ve biyolojik olarak parçalanamayan ve yenilenemeyen kaynakların kullanımının sınırlandırılması, yeni tip doğal malzemeler ve ürünler geliştirmek için araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Doğal kaynaklardan elde edilen lifler, daha düşük maliyet, daha düşük yoğunluk, toksik olmaması, karşılaştırılabilir mukavemet gibi özellikleri nedeniyle sentetik lifli malzemelere göre daha fazla tercih edilmekte ve çevreye atılmasında herhangi bir sorunla karşılaşılmamaktadır (Shibata, Cao, & Fukumoto, 2005).

Bu nedenle bu çalışmada, matris olarak PVA ile ana takviye lifi olarak muz lifi kullanılmış ve bu kompozitlerin gaz ayırma özelliklerini değerlendirmek için örnekleri hazırlanmıştır. Muz lifi, meyve, yapraklar ve daha sonra sapın ayrılmasıyla elde edilmektedir. Muz lifinin atık olması, onun geri dönüşüm olarak kompozitte kullanılması ile hem sürdürülebilirlik hem de atık değerlendirmesi açısından önemlidir. Muz lifinin birçok kompozit çalışmasında malzemenin termal ve akustik özelliklerine olumlu etkiler kattığı görülmüştür (Kumar et al., 2023; Mutuk, Arpacıoğlu, Alışır, & Demir, 2023). Çalışmanın diğer önemli bir aşaması ise, yüksek performanslı kompozit membranların üretilmesi için en iyi koşulu belirlemek üzere optimizasyon yapılmış ve CO_2/N_2 ayrımı için en uygun üretim yöntemi ve yükleme oranı da sistematik olarak test edilmiştir. Çalışmada, ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında muz lifi tozu eklenerek PVA esaslı yeşil kompozit membran elde edilmiştir. Membran üretim süreci döküm ve elektrosprey biriktirme yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmıştır. Farklı yöntemlerin kullanılma amacı ise, üretim yönteminin hem mikroyapıdaki hem de gaz ayrımındaki değişimini gözlemleyebilmektir. Yeşil kompozitlerin CO_2 ve N_2 gaz geçirgenlikleri

analiz edilerek, karbon yakalama teknolojilerini iyileştirme ve daha sürdürülebilir endüstriyel süreçlere giden bir yol sağlama yönündeki devam eden çabaya katkıda bulunmak amaçlanmaktadır.

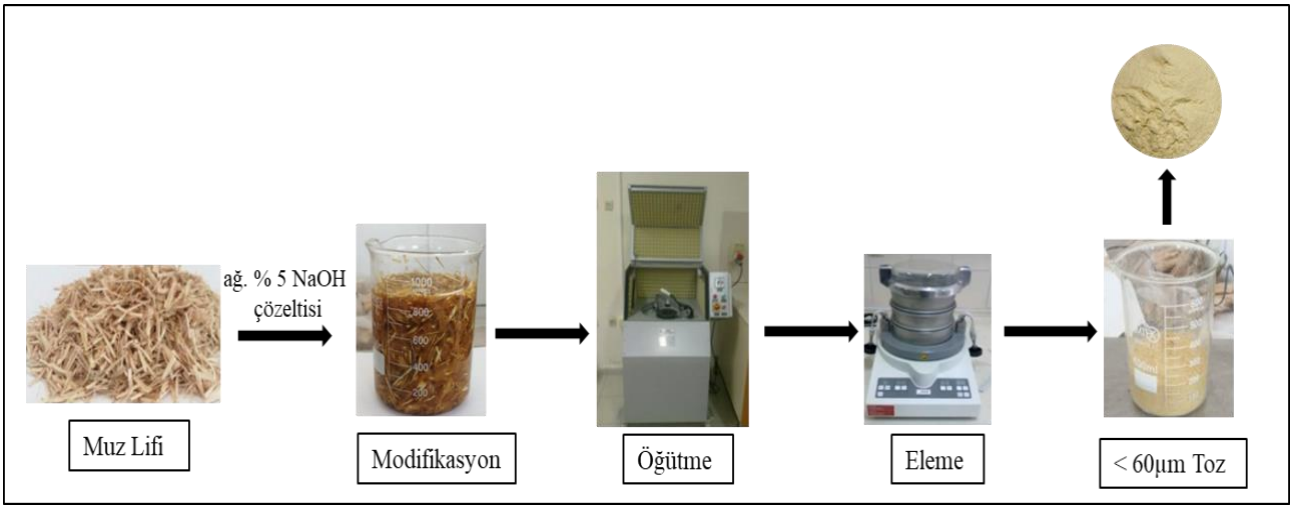
2. Malzeme ve Yöntem

PVA, membran yapımında da geniş uygulama alanlarına sahip bir polimerdir. PVA' nın fizikokimyasal özellikleri, özellikle su arıtma, gaz ayrımı, biyomedikal uygulamalar ve diğer endüstriyel süreçlerde kullanılmak üzere çeşitli membran türlerinin üretiminde tercih edilmesini sağlamaktadır (Razmgar & Nasiraee, 2022; Sapalidis, 2020). Bu çalışmada PVA esaslı yeşil kompozit membran üretilmiştir ve çalışmada kullanılan PVA'nın moleküler ağırlığı 44.05 g/mol ve hidroliz derecesi % 87-90'dır. PVA, saf haliyle suda çözünürdür, homojen ve pürüzsüz membran filmleri oluşturabilir. Çalışmada, kompozit membran katkı malzemesi olarak muz lifi kullanılmıştır. Uzun ve dayanıklı lifler içeren bir doğal elyaf türüdür ve muz bitkisinin saplarından elde edilir. Muz lifi çevre dostu bir malzemedir çünkü doğal olarak yenilenebilir bir kaynaktan elde edilir ve bu nedenle de sürdürülebilir bir elyaf türü olarak da değerlendirilir. Gaz ayrımı aşamasında ise, endüstrilerde baca gazından CO_2 yakalamak amacıyla, gaz geçirgenlik testlerinde saflıkları %99,99'dan yüksek olan CO_2 ve N_2 gazları kullanılmıştır.

2.1.Modifikasyon ve toz üretimi

Çalışmada kompozit membran üretiminde kullanılan muz fiberleri öncelikle toz haline getirilmiştir. Toz haline getirmek için ilk aşamada alkali modifikasyon işlemi yapılmıştır. Bunun nedeni, doğal elyaflar doğaları, yapıları ve bu liflerin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin yapı itibariyle selüloz bazlı malzemelerdir. Doğal elyafların kompozitte katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için bir ön işlemden geçirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, liflerdeki pektin, lignin, balmumu gibi yabancı maddelerin ve yüksek miktardaki hidroksil gruplarının bu liflerin matrise bağlanmasını engellemesi, ara yüzeyi zayıflatması ve kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemesidir (Bledzki, 1999; Kabir, Wang, Lau, Cardona, & Aravinthan, 2012). Alkali işlemi ile selüloz liflerinin yüzeyindeki bu maddelerin bir kısmı uzaklaştırılır ve lif yüzeyinde matris ile etkileşime girebilecek çok sayıda açık selüloz uçları oluşmaktadır. Alkali işlemi elyafın yüzeydeki serbest enerjisini arttırır. Aynı zamanda fiber yüzeyini pürüzlü hale getirerek fiber/matris ara yüzündeki mekanik bağlanmayı geliştirir (Kalia, Kaith, & Kaur, 2009). Şekil 1'de deneysel yöntemin ilk aşamasında yüzey modifikasyon işlemi görülmektedir. İlk olarak, muz lifleri 10-15 mm olacak şekilde kesilmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH), polimerik malzeme ile bağ oluşturmak için doğal lif için en yaygın kullanılan yüzey işlemidir (Beckermann & Pickering, 2008; Pickering, Beckermann,

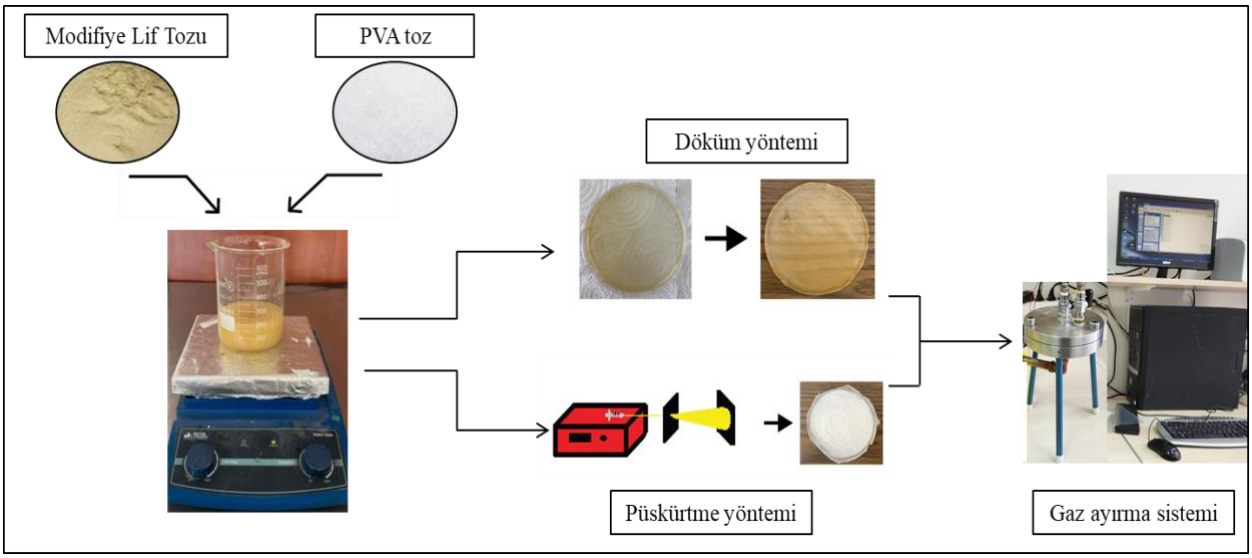
Alam, & Foreman, 2007). Bu çalışmada, lifler üç saat boyunca NaOH çözeltisi (ağ.%5) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Bu adımdan sonra, lifler 60°C'de 8 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen lifler, kurutma işleminden sonra halkalı değirmende 700 devirde 5 dakika süre ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen tozlar titreşimli elek sisteminde < 60µm elek altı tozlar olacak şekilde çalışmada kullanılmıştır.



Şekil 1. Liflerin modifikasyon işlemi

2.2. Farklı yöntemlerle PVA esaslı kompozit membran üretimi

Yeşil kompozit membran iki farklı yöntemle elde edilmiştir. Bunlardan biri döküm yöntemi diğeri ise elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretimdir. Elektrosprey biriktirme ile membran üretim yönteminde, yüksek voltaj altında çözeltinin ince bir kapiler tüpten veya iğneden geçirilerek bir elektrik alan oluşturulması ve bu alan sayesinde sıvının çok küçük yüklü damlacıklara ayrılması sağlanır. Yüklü parçacıklar elektrostatik kuvvetlerin kontrolü altında iletken bir alt tabakanın belirli alanlarına biriktirilmektedir (Lee et al., 2003). Şekil 2'de görülen membran üretim aşamasında, modifiye edilmiş muz lifleri toz haline getirildikten sonra PVA esaslı çözeltiye ağ. %1, 3 ve 5 oranlarında eklenmiştir. Çözelti içerisinde 2 saat süreyle homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Sonraki adımda ise, elde edilen çözelti ile iki ayrı yöntem ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde literatürde sıkça rastlanan döküm yöntemi kullanılarak 12 saat kuruma işleminden sonra elde edilmiştir (Özen & Öztürk, 2020). İkinci yöntemde ise, elektrosprey parametreleri 0.02 mL/dk, 18-20 kV ve nozul, püskürtme arası mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. Çözelti nozuldan püskürtülerek metal yüzeyde biriktirme işlemi ile membran üretilmiştir.



Şekil 2. Yeşil kompozit membran üretim aşamaları

2.3. Geçirgenlik Testleri

Geçirgenlik analizini gerçekleştirmek için değişken basınç-sabit hacim yöntemi kullanılmıştır. Gaz ayırma sistemi; membran hücresi, basınç transdüseri, vakum pompası, sıcaklık göstergesi ve gaz tankından oluşmaktadır (Şekil 2). Deneysel tasarımla ilgili ayrıntılı bilgiler literatürde rapor edilmektedir (Özen, H. A., & Ozturk, B, 2019; Yılmaz, Özen, & Geyikçi, 2023). Üretilen membranlar gaz ayırma sisteminin içine yerleştirilmiş ve kalan gazların uzaklaştırılması için vakum altında tutulmuştur. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve 100 kPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların tekli gaz geçirgenlikleri CO_2 ve N_2 gazı için belirlenmiştir.

Gaz geçirgenliği (P), Daynes-Barrier zaman gecikmesi denklemi kullanılarak zamana karşı geçirgen basınç eğrisinin eğimi (dp/dt) ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Weng, Tseng, & Wey, 2010).

$$P = \left(\frac{dp}{dt}\right)\frac{VT_0}{A\Delta P}x\frac{L}{TP_0} \quad (1)$$

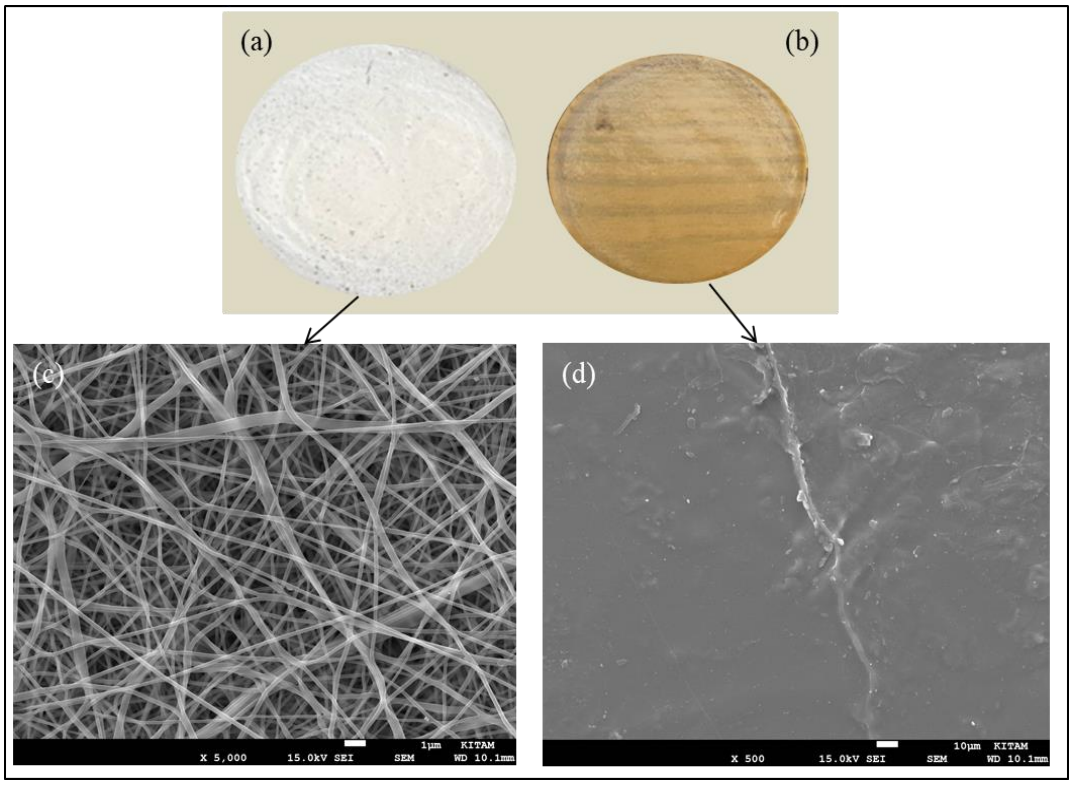
Denklemde, P, geçirgenlik katsayısı (Barrer) [1 Barrer = 1×10^{-10} cm^3 cm (STP) $cm^{-2}s^{-1}cmHg^1$], dp/dt; kararlı durum bölgesindeki düz çizginin eğimi, V; aşağı akış hacmi (cm^3), ΔP; iki taraf arasındaki trans membran basınç farkı, (cm Hg), A; membranın alanı (cm^2), L; membran kalınlığı (cm), T; ölçüm sıcaklığı (K), T_0; standart sıcaklık, P_0; standart basınç ifade etmektedir. Saf gaz A'nın B üzerindeki ideal ayırma faktörü (α_{AB}), A ve B'nin geçirgenlik oranlarının oranı olarak tanımlanır ve şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

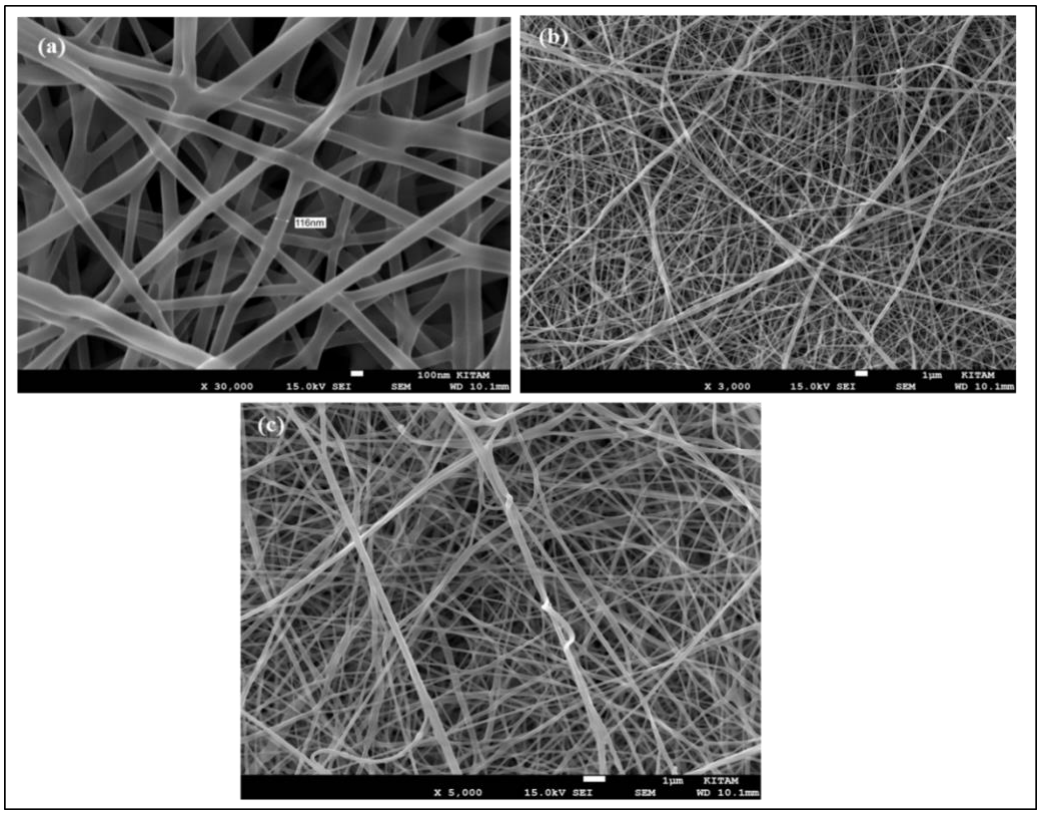
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Membranların mikroyapı analizi

Membran malzemelere Taramalı Elektron mikroskobu (SEM, Jeol JSM-7001F) ile analizler yapılmıştır. Şekil 3 (a,c)'te elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen saf PVA membran ve mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Şekil 3 (b,d)'te ise, ağ.%3 muz lifi katkılı döküm yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen mikroyapı görüntüsünde fiberlerin oluşumu görülmektedir. Döküm yöntemi ile üretilenden farklı olarak fiberler sayesinde daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4'te farklı katkı oranları ile üretilen membranların mikroyapı görüntüleri bulunmaktadır. Elektrosprey ile kaplanan fiber boyutlarının yaklaşık 116 nm boyutunda olduğu görülmektedir (Şekil 4(a)). Nanoboyutta ve bu kadar düzenli yapıda fiberlerden oluşan membran elde edebilmek gaz ayrımı sonuçlarına da olumlu etki etmektedir. Bu tür gözenekli yapısından dolayı döküm yöntemi ile üretilen membrana kıyasla en iyi CO_2 ve N_2 geçirgenlik değerleri elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen kompozit membranda elde edilmiştir.



Şekil 3. (a,c) Püskürtme yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü (b,d) Döküm yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü



Şekil 4. (a) Ağ. %3 katkılı (b) ağ, %5 katkılı (c) ağ. % 1 katkılı PVA esaslı kompozit membranlar

3.2. Gaz ayrımı analizi

Saf PVA membranın gaz geçirgenliği ve ayırma özellikleri, CO_2 ve N_2 gazları için farklı yükleme oranlarında modifiye muz lifi katkılı kompozit membranlar ile karşılaştırılmıştır. Geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Tablo 1'de özetlenmiş ve farklı yükleme oranlarının ve hazırlama yöntemlerinin CO_2 ve N_2 gazlarının geçirgenlik ve seçicilik performanslarına etkileri tartışılmıştır.

Tablo 1. Gaz ayrımı test sonuçları

Test Edilen Numune	Yöntem	PCO_2	PN_2	CO_2/N_2
Saf PVA	Döküm	$7{,}75 \times 10^{-4}$	$5{,}15 \times 10^{-4}$	1,51
	Elektrosprey	$1{,}79 \times 10^{-3}$	$5{,}64 \times 10^{-4}$	3,17
Ağ. % 1 katkılı	Döküm	$7{,}89 \times 10^{-4}$	$9{,}63 \times 10^{-4}$	0,82
	Elektrosprey	$3{,}28 \times 10^{-3}$	$4{,}29 \times 10^{-3}$	0,77
Ağ. % 3 katkılı	Döküm	$9{,}197 \times 10^{-4}$	$2{,}43 \times 10^{-3}$	0,38
	Elektrosprey	0,01	$9{,}93 \times 10^{-3}$	1,01
Ağ. % 5 katkılı	Döküm	$3{,}07 \times 10^{-3}$	$3{,}98 \times 10^{-3}$	0,77
	Elektrosprey	0,016	$4{,}04 \times 10^{-2}$	0,39

Elde edilen sonuçlara göre, döküm yöntemi ile hazırlanan membranların CO_2 gazı geçirgenlik değerleri saf PVA, ağ.%1 muz lifi katkılı PVA ve ağ.% 3 muz lifi katkılı PVA membranlarda yaklaşık değerlerde bulunmuştur. Ancak ağ. %5 katkılı PVA membranın, döküm yöntemi ile hazırlanan diğer membranlara göre geçirgenliği daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni en yüksek orana sahip lif katkılı membranın diğerlerine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. Elektrosprey ile üretilen ve aynı muz lifi oranına sahip PVA membranlarda da benzer sonuç gözlemlenmiş, muz lifinin ağ. %5 ilavesi ile, membran en yüksek CO_2 gazı geçirgenlik değerine ulaşmıştır. CO_2 gazının geçirgenliği için döküm ve elektrosprey yöntemi karşılaştırıldığında en iyi geçirgenlik, tüm üretilen PVA membranlarda elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen membranda tespit edilmiştir. Fang ve arkadaşları (2008), elektospin ile elde edilmiş lif yapılarının oldukça gözenekli özelliğe sahip olduğunu, yaptıkları çalışmalarla tespit etmişlerdir. Dolayısıyla, bu çalışmada da elektrosprey biriktirme ile oluşturulan gözenekli yapıların geçirgenliğe doğrudan etkisi olduğunu söylemek mümkündür (Fang, Niu, Lin, & Wang, 2008). Ahmadi ve arkadaşları, CO_2 ve CH_4 gazının geçirgenliği için doğal selüloz lifleri kullanmış ve önemli bir CO_2 ve CH_4 geçirgenliği elde edilmiştir. Ayrıca, düşük basınçlarda üretilen doğal liflerin, literatürde bulunan diğer absorbentlere göre CO_2 için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Ahmadi, Ardjmand, Rashidi, & Rafizadeh, 2020). N_2 gazı geçirgenlik özellikleri döküm yöntemi ile hazırlanan membranlarda incelendiğinde geçirgenlik artışı sırasıyla saf PVA< ağ.%1 katkılı muz lifi/PVA < ağ.% 3 muz lifi/PVA < ağ.% 5 muz lifi/PVA şeklindedir. Katkı oranı arttıkça N_2 gazı geçirgenlik değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Sonuçtan da anlaşılmaktadır ki, katkı lifi olarak kullanılan lif daha gözenekli bir ortam oluşmasını sağlamıştır. Elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen membranlarda N_2 gazı geçirgenliği daha yüksek bulunmaktadır. Bu tamamen elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen malzemenin özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Tüm gazların geçirgenlikleri farklı yüklemelerle arttığından, ideal seçicilikler dalgalanma göstermiştir. Örneğin, döküm yöntemi kullanılarak üretilen membranların CO_2/N_2 seçicilikleri katkı maddesi oranı arttıkça aynı oranda artış göstermemiş, en yüksek seçiciliğin saf PVA içeren membranda elde edildiği ispatlanmıştır. Aynı şekilde, elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen tüm membranlarda, katkı maddesinin artışı seçiciliği iyileştirmemiştir. Elektrosprey biriktirme yönteminde en yüksek CO_2/N_2 seçiciliği saf PVA'da elde edilmiştir. Literatürde de bu sonucu destekleyen çalışmalar yer almaktadır. Suboohi Shervani ve arkadaşları, desteksiz membranların, N_2/CO_2 seçiciliğini, destekli membrana göre daha yüksek seçiciliğe sahip olduğunu raporlamışlardır (Shervani, Tansug, & Tezel, 2024). Duan ve arkadaşları, farklı oranlarda katkı maddesi ekleyerek ürettikleri membranlarda yalnızca düşük katkı maddesinin eklenmesi durumunda gaz geçirgenliğini etkili bir şekilde artırabildiğini, yüksek katkı maddesi oranlarında seçiciliklerin azaldığını ifade

etmişlerdir (Duan, Wang, Zhang, & Liu, 2019).

Sonuç olarak, CO_2/N_2 seçiciliği, muz lifi katkı miktarı ile birlikte artış ve azalma eğilimi göstermiştir. Bu tahmin edilebilir bir durumdur çünkü membran oluşumunda daha fazla muz lifi kullanılması, daha gözenekli bir film oluşumunu kolaylaştırmaya yardımcı olmuştur ve dolayısıyla seçiciliği azaltmıştır. Katkısız membranların, muz lifi katkılı membranlara kıyasla bir gaz için diğerine göre daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür.

4. Sonuç ve Öneriler

Döküm ve elektrosprey biriktirme yöntemleriyle üretilen PVA membranlarının CO_2 ve N_2 gazları geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Ağ.% 5 muz lifi katkılı PVA membran, diğerlerine göre daha yüksek CO_2 geçirgenliği göstermiştir; bu sonuç bu membranın daha gözenekli yapısından kaynaklanabilir. Elektrosprey biriktirme yöntemiyle üretilen membranlarda da benzer bir şekilde, ağ.% 5 muz lifi ilavesi en yüksek CO_2 geçirgenlik değerine ulaşmıştır. N_2 gazı geçirgenlik değerleri, katkı oranı arttıkça artış göstermiştir. Ancak, CO_2/N_2 seçiciliği, katkı oranıyla paralel olarak artmamış; en yüksek seçicilik saf PVA membranda elde edilmiştir. Sonuç olarak, daha fazla muz lifi katkısının seçiciliği azalttığı ve katkısız membranların daha yüksek seçicilik sunduğu belirlenmiştir. Muz lifi katkılı membranlar, CO_2 seçiciliğini en üst düzeye çıkarmak için daha fazla optimizasyon yapıldıktan sonra karbon yakalama için umut verici bir malzeme olabilmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Abdul Mannan, H., Mukhtar, H., Shima Shaharun, M., Roslee Othman, M., & Murugesan, T. (2016). Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO 2 separation. *Journal of Applied Polymer Science*, *133*(5). https://doi.org/10.1002/app.42946

Ahmadi, R., Ardjmand, M., Rashidi, A., & Rafizadeh, M. (2020). High performance novel nanoadsorbents derived - natural cellulose fibers for superior CO 2 adsorption and CO 2 / CH 4 separation. *Energy Sources, Part a: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–19. https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1845878

Baker, R. W., & Low, B. T. (2014). Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules*, *47*(20), 6999–7013. https://doi.org/10.1021/ma501488s

Beckermann, G. W., & Pickering, K. L. (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part a: Applied Science and Manufacturing*, *39*(6), 979–988. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.010

Bledzki, A. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, *24*(2), 221–274. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5

Chen, H., Dai, F., Wang, M., Yan, X., Ke, Z., Chen, C., . . . Yu, Y. (2022). Preparation and gas separation properties of spirobisbenzoxazole-based polyimides. *European Polymer Journal*, *173*, 111231. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111231

DOE/EIA-0383 (2008). Annual Energy Outlook: Report.

Douna, I., Farrukh, S., Hussain, A., Salahuddin, Z., Noor, T., Pervaiz, E., . . . Fan, X. F. (2022). Experimental investigation of polysulfone modified cellulose acetate membrane for CO2/H2 gas separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *39*(1), 189–197. https://doi.org/10.1007/s11814-021-0900-7

Duan, K., Wang, J., Zhang, Y., & Liu, J. (2019). Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO2/N2 separation. *Journal of Membrane Science*, *572*, 588–595. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.054

Fang, J., Niu, H., Lin, T., & Wang, X. (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Science Bulletin*, *53*(15), 2265–2286. https://doi.org/10.1007/s11434-008-0319-0

Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *2*(1), 9–20. https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1

Freeman, B. D. (1999). Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, *32*(2), 375–380. https://doi.org/10.1021/ma9814548

Gu, J., Li, J. J., Sun, Y. P., Zhang, L., & Chen, H. (2013). Progresses in the modification and application of poly (vinyl alcohol) membrane.: Chemical Industry and Engineering Progress,, *32(5)*, 1074-1080.

Haszeldine, R. S., Flude, S., Johnson, G., & Scott, V. (2018). Negative emissions technologies and carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, *376*(2119). https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0447

IPCC (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage* ([Summary version]). Cambridge: Cambridge UP.

Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., Cardona, F., & Aravinthan, T. (2012). Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites Part B: Engineering*, *43*(2), 159–169. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.003

Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polymer Engineering & Science*, *49*(7), 1253–1272. https://doi.org/10.1002/pen.21328

Khan, A. L., Li, X., Ilyas, A., Raza, M. T., & Vankelecom, I. F.J. (2016). Novel sulfonated and fluorinated PEEK membranes for CO2 separation. *Separation and Purification Technology*, *167*, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.037

Kumar, V., Chakraborty, P., Janghu, P., Umesh, M., Sarojini, S., Pasrija, R., . . . Sivalingam, A. M. (2023). Potential of banana based cellulose materials for advanced applications: A review on properties and technical challenges. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *6*, 100366. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100366

Lai, C.-L., Chen, J.-T., Fu, Y.-J., Liu, W.-R., Zhong, Y.-R., Huang, S.-H., . . . Lee, K.-R. (2015). Bio-inspired cross-linking with borate for enhancing gas-barrier properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films. *Carbon*, *82*, 513–522. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.003

Lee, B., Kamiya, N., Machida, S., Yamagata, Y., Horie, K., & Nagamune, T. (2003). Fabrication of a protein film by electrospray deposition method and investigation of photochemical properties by persistent spectral hole burning. *Biomaterials*, *24*(12), 2045–2051. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00637-3

Markusson, N., & Chalmers, H. (2013). Characterising CCS learning: The role of quantitative methods and alternative approaches. *Technological Forecasting and Social Change*, *80*(7), 1409–1417. https://doi.org/10.1016/j.techfore.2011.12.010

Mondal, A., & Mandal, B. (2014). CO2 separation using thermally stable crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane blended with polyvinylpyrrolidone/polyethyleneimine/tetraethylenepentamine. *Journal of Membrane Science*, *460*, 126–138. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.040

Mutuk, T., Arpacıoğlu, K., Alışır, S., & Demir, G. (2023). Thermal and mechanical evaluation of natural fibers reinforced gypsum plaster composite. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, *33*(1), 116–123. https://doi.org/10.55713/jmmm.v33i1.1669

Özen, H. A., & Ozturk, B. (2019). Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals. *Separation and Purification Technology*, *211*, 514-521.

Özen, H. A., & Öztürk, B. (2020). Hydrogen Permeability of Mixed Matrix Membranes Containing Metal Doped MOF-5. *Emerging Materials Research*, *9*(1), 1–4. https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00090

Pickering, K. L., Beckermann, G. W., Alam, S. N., & Foreman, N. J. (2007). Optimising industrial hemp fibre for composites. *Composites Part a: Applied Science and Manufacturing*, *38*(2), 461–468. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.02.020

Razmgar, K., & Nasiraee, M. (2022). Polyvinyl alcohol -based membranes for filtration of aqueous solutions: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, *62*(1), 25–43. https://doi.org/10.1002/pen.25846

Sapalidis, A. A. (2020). Porous Polyvinyl Alcohol Membranes: Preparation Methods and Applications. *Symmetry*, *12*(6), 960. https://doi.org/10.3390/sym12060960

Shervani, S., Tansug, L. P., & Tezel, F. H. (2024). Microporous Adsorbent-Based Mixed Matrix Membranes for CO2/N2 Separation. *Energies*, *17*(8), 1927. https://doi.org/10.3390/en17081927

Shibata, S., Cao, Y., & Fukumoto, I. (2005). Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: Effects of fiber volume and length on flexural properties. *Polymer Testing*, *24*(8), 1005–1011. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.012

Singh, J., & Dhar, D. W. (2019). Overview of Carbon Capture Technology: Microalgal Biorefinery Concept and State-of-the-Art. *Frontiers in Marine Science*, *6*. https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00029

Türkiye İstatistik Kurumu, T. (2023). Sera Gazı Emisyon İstatistikleri, 1990-2021: Alıntı: https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sera-Gazi-Emisyon-Istatistikleri-1990-2021-49672.

Weng, T.-H., Tseng, H.-H., & Wey, M.-Y. (2010). Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(13), 6971–6983. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.024

Yılmaz, S. Y., Özen, H. A., & Geyikçi, F. (2023). Experimental and factorial study on gas separation properties of PLA-based green composite membranes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *40*(12), 2965–2974. https://doi.org/10.1007/s11814-023-1557-1

Unal, F. (2024). Comparison of Optical Parameters of Transparent Metal Oxide CdO and CdAlO Thin Films Produced by Electrochemical Deposition. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2302-2310.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2302-2310, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1559447

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of Optical Parameters of Transparent Metal Oxide CdO and CdAlO Thin Films Produced by Electrochemical Deposition

Fatih UNAL[1*]

Abstract

In this study, CdO and CdAlO thin films were produced using a single-step electrochemical deposition method, and their basic optical parameters were compared. Optical analysis was performed in the wavelength range of 300-700 nm. As a result of the optical analysis, it was observed that the CdAlO thin film was more transparent at higher wavelengths and had a higher absorption capacity at lower wavelengths compared to the CdO thin film. The maximum transmittance (T%) was 43% for the CdO thin film and 55% for the CdAlO thin film. At 300 nm, the reflection (R%) value of the CdO thin film was 6.5%, while the R% value of the CdAlO thin film was 7.5%. The maximum absorption coefficient (α) value of the CdO thin film was $1.9x10^{6}$ m^{-1}, while the maximum α of the CdAlO thin film was $2.9x10^{6}$ m^{-1}. At 300 nm, the extinction coefficient (k), refractive index (n), energy band gap (Eg), and optical conductivity (σ) values of the CdO thin film were 0.04, 1.26, 2.82 eV, and $5.9x10^{14}$, respectively, while for the CdAlO thin film, these values were 0.07, 1.31, 3.11 eV, and $9.2x10^{14}$, respectively. Based on these results, it was concluded that the CdAlO thin film exhibited higher values compared to the CdO thin film.

Keywords: Metal oxide, CdO, CdAlO, Optical parameter .

Elektrokimyasal Depolama ile Üretilen Transparan Metal Oksit CdO Ve CdAlO İnce Filmlerinin Optik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Öz

Bu çalışmada tek adımda elektrokimyasal depolama yöntemiyle CdO ve CdAlO ince filmleri üretilmiş ve temel optik parametreleri kıyaslanmıştır. Optik inceleme 300-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Optiksel analizler sonucunda CdAlO ince filminin CdO ince filmine göre yüksek dalga boylarında daha geçirgen ve düşük dalga boylarında ise soğurma kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Maksimum geçirgenlik (T%) CdO ince filmi için 43%, CdAlO ince filmi için 55%'dir. 300 nm de CdO ince filminin yansıma (R%) değeri 6.5% iken CdAlO ince filminin R% değeri 7.5% tir. CdO ince filminin maksimum soğurma katsayısı (α) değeri $1.9x10^{6}$ m^{-1} iken CdAlO ince filminin maksimum (α) $2.9x10^{6}$ m^{-1} dir. 300 nm de CdO ince filmin sönüm katsayısı (k), kırılma indisi (n), enerji band aralığı (Eg) ve optiksel iletkenlik (σ) değerleri sırasıyla 0.04, 1.26, 2.82 eV ve $5.9x10^{14}$ iken CdAlO ince filminin bu değerleri sırasıyla 0.07, 1.31, 3.11 eV ve $9.2x10^{14}$'tür. Bu sonuçlar neticesinde CdAlO ince filminin CdO ince filmine göre daha yüksek optiksel değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Metal oksit, CdO, CdAlO, Optiksel parametre.

[1]Giresun University, Central Research Laboratory Application and Research Center, Giresun, Türkiye, fatih.unal@giresun.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 01.10.2024 **Kabul/Accepted:** 11.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

In recent years, there has been a lot of effort on the manufacturing and analysis of the physical characteristics of transparent conducting oxide (TCO) materials because they have fascinating optical features such as high optical transmittance(Aktas, 2023; Béaur et al., 2013; Chua, Xu, Ren, Cheng, & Ostrikov, 2009; R. K. Gupta, Ghosh, Mishra, & Kahol, 2008; R. K. Gupta, Ghosh, Patel, Mishra, & Kahol, 2009; İlhan, Gorunmez Gungor, Koc, Coşkun, & Yakuphanoğlu, 2023; Unal, 2023; Upadhyay, Kumar, & Purohit, 2021). TCO's such as ITO, MgO, CdO, ZnO, NiO, CuO are widely used as transparent electrodes in optoelectronic devices, solar cells, biosensing technology and gas sensor applications (Aydın & Sezgintürk, 2017; Chandiramouli & Jeyaprakash, 2013; Raj, Jayachandran, & Sanjeeviraja, 2010; Samarasekara, Kumara, & Yapa, 2006; Ukoba, Eloka-Eboka, & Inambao, 2018; Znaidi, 2010). CdO, one of the TCOs, is a potential material for a variety of applications due to its excellent electrical conductivity and optical transmittance in the visible sun spectrum. On the other hand, it displays a straight band gap in the region of 2.2-2.8eV (Yang et al., 2006). The basic characteristic parameters of pure CdO thin films are usually controlled by doping with different metallic ions such as In, Ga, Al, Co, Ni, Cu (Dakhel, 2014; Ram K Gupta, Ghosh, Patel, Mishra, & Kahol, 2008; Thambidurai, Muthukumarasamy, Ranjitha, & Velauthapillai, 2015; Velusamy et al., 2018; Wongcharoen, Gaewdang, & Wongcharoen, 2012; Yakuphanoglu, 2011).

CdO and doped CdO thin films can be produced using chemical bath deposition, metal organic chemical vapor deposition, pulsed laser deposition, DC magnetron sputtering methods (de León-Gutiérrez et al., 2006; Lamb & Irvine, 2009; Subramanyam, Uthanna, & Naidu, 1998). However, unlike these methods, simple, cheap, easy-to-control electrochemical deposition methods that do not require expensive equipment can also be used (Fatih, 2023).

Generally, low doping percentages are favored while doping. In this work, however, we generated both CdO and CdAlO thin films utilizing equal ratios of Cd and Al precursors via electrochemical deposition and examined their fundamental optical properties.

2. Materials and Methods

CdO and CdAlO thin films were produced on an ITO/glass substrate of 2x1 cm in size using a single-step electrochemical deposition method. Before the substrate coating process, it was cleaned in an ultrasonic bath for 10 minutes each with detergent, acetone, and propanol, and then dried with nitrogen gas. The substrates were masked so that the coating process was performed only on a 1x1 cm area. Ag/AgCl was used as the reference electrode, and a 2x1 cm Pt plate was used as the counter electrode. A 5 mM $Cd(NO_2)_3.4H_2O$ solution was used as the Cd source, and a 5 mM $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

solution was used as the Al source. A 250 mM LiCl solution was used as the supporting electrolyte. The application temperature was set to 70°C, the applied potential was -0.7 V, and the application time was set to 3600 seconds. The coating process was performed using the Metrohm Autolab PGSTAT128N, and optical analysis was conducted using a Hach DR600 model UV-Vis spectrometer.

3. Findings and Discussion

To determine the optical properties of CdO and CdAlO thin films, the absorption spectrum of the films was recorded in the wavelength range of 300-700 nm, and other optical parameters were calculated from this spectrum. Figure 1a shows the absorption spectrum of CdO and CdAlO thin films as a function of wavelength. As the wavelength increased, the absorption capacity of both thin films decreased, with maximum absorption occurring at 300 nm. While an absorption shoulder was observed in the 376-387 nm wavelength range for the CdO thin film, a shoulder peak was seen in the 368-370 nm wavelength range. It was observed that the CdAlO thin film exhibited higher absorption at lower wavelengths, whereas the CdO thin film exhibited higher absorption at higher wavelengths. This can be explained by the increased absorption of free carriers due to the presence of Al atoms (Gencer Imer, 2016).

Figure 1b shows the transmittance (*T*) values of CdO and CdAlO thin films against wavelength. The *T* is determined by the following equation 1 (Aktas et al., 2023).

$$A = -logT \quad (1)$$

Here, *A* represents absorption, and *T* represents transmittance. The maximum *T%* value for both thin films was observed at 700 nm. At 700 nm, the *T%* of the CdO and CdAlO thin films are 43% and 55%, respectively. The lowest *T%* were observed at 300 nm, where absorption was at its maximum. These values are 37% for the CdO thin film and 22% for the CdAlO thin film. It was observed that the CdO thin film exhibited a more stable transmittance behavior against wavelength variation. At lower wavelengths, the CdO thin film was more transparent, while at higher wavelengths, the CdAlO thin film was more transparent. This can be explained by the higher absorption spectrum (R. K. Gupta, Serbetçi, & Yakuphanoglu, 2012).

In Figure 1c, the reflectance values (*R*) of CdO and CdO thin films are given against wavelength. The *R* is determined by the following equation 2(Pankove, 1975).

$$R = 1 - \left(\frac{T}{\exp(-A)}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Here, *R* represents reflection, *A* represents absorption, and *T* represents transmittance. As the wavelength increased, the *R%* decreased for both thin films. At 300 nm, the *R%* value of the CdO thin film was 6.5%, while the *R%* value of the CdAlO thin film was 7.5%, and at 700 nm, these values decreased to 6.1 and 5.3, respectively. These differences between the films may be due to differences in the grain sizes of the CdO and CdAlO thin films (R. K. Gupta et al., 2012).

Figure 1d shows the absorption coefficient (α) values of CdO and CdO thin films versus wavelength. The α is given by the following equation 3 (Tüzemen, Eker, Kavak, & Esen, 2009).

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot A}{t} \tag{3}$$

Here, A represents absorption, and t represents thickness (approximately 500 nm). For both films, the absorption coefficient values decreased as the wavelength increased, and the maximum absorption coefficient values were observed at 300 nm. The maximum α value of the CdO thin film was 1.9×10^6 m^{-1}, while the maximum α of the CdAlO thin film was 2.9×10^6 m^{-1}. The presence of Al atoms increased the absorption capacity.

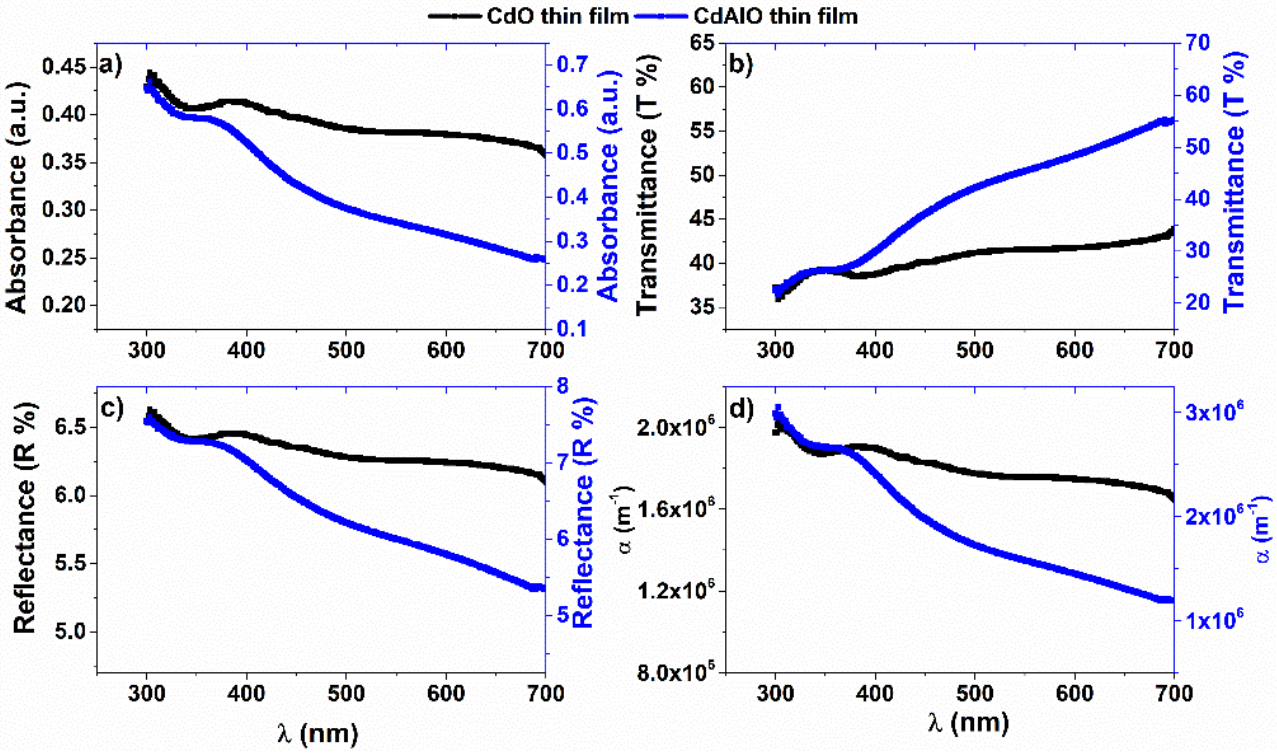


Figure 1. Variation of a) Absorbance (*A*), b) Transmittance (*T%*), c) Reflecttance (*R%*) and d) Absorption coefficient (α) versus wavelength of CdO and CdAlO thin films.

Figure 2a shows the variation of the extinction coefficient (*k*) values of CdO and CdAlO thin films as a function of wavelength. The *k* is given by the following equation 4 (Benramdane, Murad, Misho, Ziane, & Kebbab, 1997).

$$k = \frac{\lambda \cdot \alpha}{4\pi} \quad (4)$$

where *k* is the extinction coefficient, λ is the wavelength of the incident light, and α is the absorption coefficient. The *k* value of the CdO thin film increased as the wavelength increased, while the change in the CdAlO thin film was irregular. At 700 nm, the *k* value of the CdO thin film was 0.09, while the *k* value of the CdAlO thin film was 0.06. At 300 nm, the *k* value of the CdO thin film was 0.04, and the *k* value of the CdAlO thin film was 0.07. The maximum *k* value was observed at 700 nm for the CdO thin film, while for the CdAlO thin film, it was observed at 383 nm. Additionally, the *k* value showed a shoulder peak at 592 nm.

Figure 2b shows the variation of the refractive index (*n*) values of CdO and CdAlO thin films as a function of wavelength. The *n* is given by the following equation 5 (Benramdane et al., 1997; Kose, Atay, Bilgin, & Akyuz, 2009).

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{1-R^2} - k^2} \quad (5)$$

where *n* is the refractive index, *R* is reflectance, and *k* is the extinction coefficient. The *n* values for both thin films decreased as the wavelength increased, and the maximum *n* values were observed at 300 nm. At 300 nm, the *n* value of the CdO thin film was 1.26, while the *n* value of the CdAlO thin film was 1.31. At 700 nm, these values were 1.24 and 1.21, respectively. At lower wavelengths, the *n* values of the CdAlO thin film were higher than those of the CdO thin film, while at higher wavelengths, this situation was reversed.

Figure 2c shows the plot of $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ for determining the energy band gaps (*Eg*) of CdO and CdAlO thin films. The relationship between α and *Eg* is given by the equation 6 (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1966).

$$\alpha(h\upsilon) \approx \left(h\upsilon - E_g\right)^n \quad (6)$$

where $h\upsilon$ is photon energy and *n* is ½ for direct allowed transitions. From the plots of $(\alpha h\upsilon)^{\frac{1}{n}}$ versus hυ, *Eg* is determined with the extrapolation of the straight line portion of the plot to the energy axis. Then the intercept gives the value of *Eg* (Dwivedi, Dayashankar, Singh, & Dubey, 2010)

The *Eg* value of the CdO thin film was 2.82 eV, while the *Eg* value of the CdAlO thin film was 3.11 eV. Quantum confinement in semiconductor clusters provides an alternative and more fundamental

explanation for the band gap variation in nanostructured materials (Inamdar, Sonavane, Sharma, Im, & Patil, 2010). The possible reason for this change in the optical band gap could be due to variations in the grain size of the films. It has been reported that quantum confinement contributes to the widening of the band gap in small grain sizes (Green & Hussain, 1991).

Figure 2d shows the variation of the optical conductivity (σ) values of CdO and CdAlO thin films as a function of wavelength. The σ is given by the following equation 7 (Kurt, Aktas, Ünal, & Kabaer, 2022).

$$\sigma = \alpha nc/4\pi \quad (7)$$

where α is the absorption coefficient, n is the refractive index, and c is the speed of light. The σ values for both films decreased as the wavelength increased. The maximum σ value was observed at 300 nm, with a value of 5.9×10^{14} for the CdO thin film and 9.2×10^{14} for the CdAlO thin film. At 700 nm, the σ values were 4.84×10^{14} and 3.40×10^{14}, respectively. At smaller wavelengths, the σ value of the CdAlO thin film was higher, while at larger wavelengths, the σ value of the CdO thin film was greater.

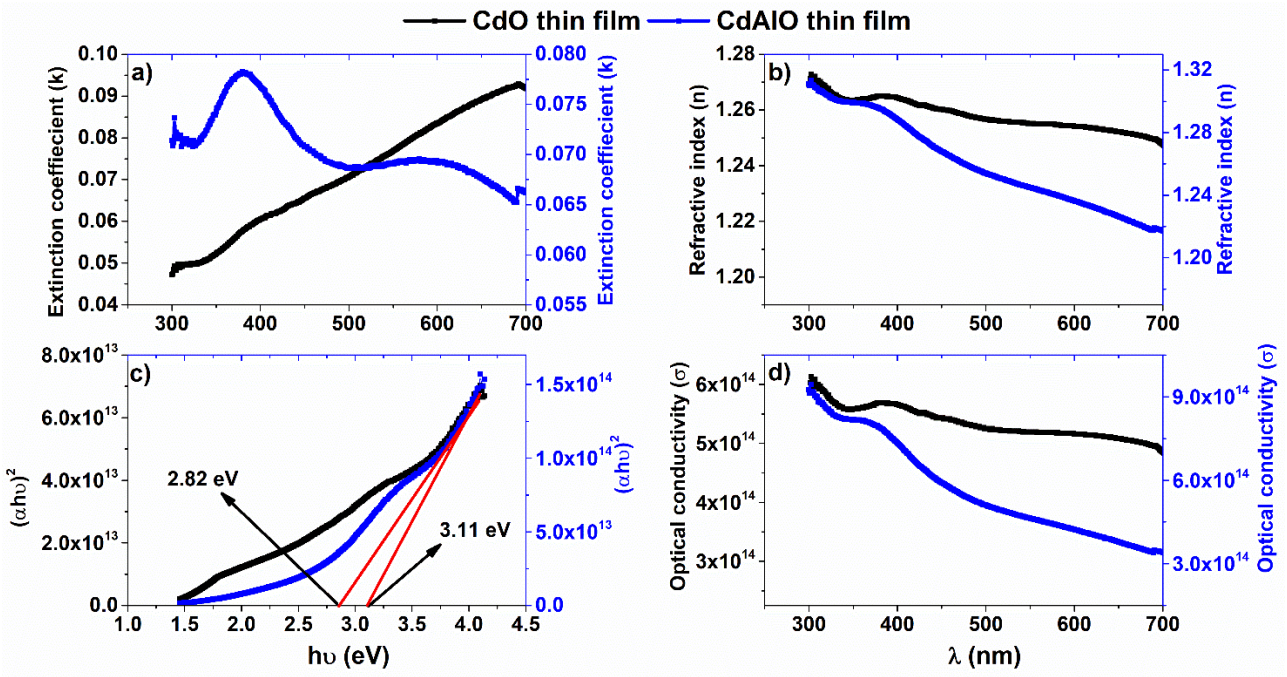


Figure 2. a) Extinction coefficient (k), b) Refractive index (n), c) $(\alpha h\upsilon)^2$ versus $h\upsilon$ and d) Optical conductivity (σ) variation versus wavelength of CdO and CdAlO thin films.

4. Conclusions and Recommendations

CdO and CdAlO thin films were successfully produced using a single-step electrochemical deposition method. The basic optical parameters were thoroughly investigated and compared in the wavelength range of 300-700 nm. The presence of Al atoms increased the forbidden energy band gap and the absorption capacity at 300 nm. Additionally, both the optical conductivity and the extinction coefficient, as well as the refractive index values, increased in the absorption region.

Acknowledgements

A part of this study was supported by Giresun University Scientific Research Projects Coordinatorship with project number FEN-BAP-A-290224-53.

Authors' Contributions

The study has a single author

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Aktas, S. (2023). Investigation and comparison of optical properties of CdO and CdGaO transparent conductive metal oxide thin films. *JOURNAL OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES, 1*(1).

Aktas, S., Unal, F., Kurt, M. S., Koç, M. M., Arslan, T., Aslan, N., & Coşkun, B. (2023). Investigation of fundamental electrical and optoelectronic properties of an organic- and carbon-based MnPc/GC photodiode with high photosensitivity. *Physica Scripta, 98*(9), 095504. doi:10.1088/1402-4896/aceb41

Aydın, E. B., & Sezgintürk, M. K. (2017). Indium tin oxide (ITO): A promising material in biosensing technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 97*, 309-315. doi:https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.021

Béaur, L., Bretagnon, T., Guillet, T., Brimont, C., Gallart, M., Gil, B., . . . Morhain, C. (2013). Phonon-assisted exciton formation in ZnO/(Zn, Mg)O single quantum wells grown on C-plane oriented substrates. *Journal of Luminescence, 136*, 355-357. doi:10.1016/j.jlumin.2012.11.010

Benramdane, N., Murad, W., Misho, R., Ziane, M., & Kebbab, Z. (1997). A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO. *Materials Chemistry and Physics, 48*(2), 119-123.

Chandiramouli, R., & Jeyaprakash, B. (2013). Review of CdO thin films. *Solid State Sciences, 16*, 102-110.

Chua, B. S., Xu, S., Ren, Y. P., Cheng, Q. J., & Ostrikov, K. (2009). High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds, 485*(1-2), 379-384. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.099

Dakhel, A. (2014). Optical and electrical properties of copper-doped nano-crystallite CdO thin films. *Solid State Sciences, 31*, 1-7.

de León-Gutiérrez, L., Cayente-Romero, J., Peza-Tapia, J., Barrera-Calva, E., Martínez-Flores, J., & Ortega-López, M. (2006). Some physical properties of Sn-doped CdO thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Letters, 60*(29-30), 3866-3870.

Dwivedi, D. K., Dayashankar, Singh, B. B., & Dubey, M. (2010). Structural and optical investigations of Cd1-xZnxTe thin film. *Journal of Non-Crystalline Solids, 356*(31-32), 1563-1568. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.061

Fatih, Ü. (2023). Comparison of optical properties of Cu- and In-doped CdO thin films having low dielectric loss. *JOURNAL OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES, 1*(1). Retrieved from http://www.dergi-fytronix.com/index.php/jmed/article/view/234

Gencer Imer, A. (2016). Investigation of Al doping concentration effect on the structural and optical properties of the nanostructured CdO thin film. *Superlattices and Microstructures, 92*, 278-284. doi:https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.01.035

Green, M., & Hussain, Z. (1991). Optical properties of dilute hydrogen tungsten bronze thin films. *Journal of Applied Physics, 69*(11), 7788-7796. doi:10.1063/1.347506

Gupta, R. K., Ghosh, K., Mishra, S. R., & Kahol, P. K. (2008). High mobility Ti-doped In2O3 transparent conductive thin films. *Materials Letters, 62*(6-7), 1033-1035. doi:10.1016/j.matlet.2007.07.052

Gupta, R. K., Ghosh, K., Patel, R., Mishra, S., & Kahol, P. (2008). Structural, optical and electrical properties of In doped CdO thin films for optoelectronic applications. *Materials Letters, 62*(19), 3373-3375.

Gupta, R. K., Ghosh, K., Patel, R., Mishra, S. R., & Kahol, P. K. (2009). Preparation and characterization of highly conducting and transparent Al doped CdO thin films by pulsed laser deposition. *Current Applied Physics, 9*(3), 673-677. doi:https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.06.004

Gupta, R. K., Serbetçi, Z., & Yakuphanoglu, F. (2012). Bandgap variation in size controlled nanostructured Li–Ni co-doped CdO thin films. *Journal of Alloys and Compounds, 515*, 96-100. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.098

İlhan, M., Gorunmez Gungor, Z., Koc, M. M., Coşkun, B., & Yakuphanoğlu, F. (2023). Infrared light sensing performance of CdO-doped TiO2 thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34*(1), 67. doi:10.1007/s10854-022-09411-2

Inamdar, A. I., Sonavane, A. C., Sharma, S. K., Im, H., & Patil, P. S. (2010). Nanocrystalline zinc oxide thin films by novel double pulse single step electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds, 495*(1), 76-81. doi:10.1016/j.jallcom.2010.01.090

Kose, S., Atay, F., Bilgin, V., & Akyuz, I. (2009). In doped CdO films: Electrical, optical, structural and surface properties. *International Journal of Hydrogen Energy, 34*(12), 5260-5266. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.110

Kurt, M. S., Aktas, S., Ünal, F., & Kabaer, M. (2022). Optical and Electrical Characterization of a ZnO/Coronene-Based Hybrid Heterojunction Photodiode. *Journal of Electronic Materials*. doi:10.1007/s11664-022-09910-2

Lamb, D., & Irvine, S. (2009). Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD. *Thin Solid Films, 518*(4), 1222-1224.

Pankove, J. I. (1975). *Optical processes in semiconductors*: Courier Corporation.

Raj, A. M. E., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C. (2010). Fabrication techniques and material properties of dielectric MgO thin films—A status review. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2*(2), 92-113.

Samarasekara, P., Kumara, N., & Yapa, N. (2006). Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices. *Journal of Physics: Condensed Matter, 18*(8), 2417.

Subramanyam, T., Uthanna, S., & Naidu, B. S. (1998). Preparation and characterization of CdO films deposited by dc magnetron reactive sputtering. *Materials Letters, 35*(3-4), 214-220.

Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b), 15*(2), 627-637.

Thambidurai, M., Muthukumarasamy, N., Ranjitha, A., & Velauthapillai, D. (2015). Structural and optical properties of Ga-doped CdO nanocrystalline thin films. *Superlattices and Microstructures, 86*, 559-563.

Tüzemen, E. Ş., Eker, S., Kavak, H., & Esen, R. (2009). Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science, 255*(12), 6195-6200. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.078

Ukoba, K., Eloka-Eboka, A., & Inambao, F. (2018). Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82*, 2900-2915.

Unal, F. (2023). Production of coronene/2–3% Al:CdO nanocomposite heterojunctions by hybrid methods and comparison of optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34*(4), 279. doi:10.1007/s10854-022-09745-x

Upadhyay, G. K., Kumar, V., & Purohit, L. P. (2021). Optimized CdO:TiO2 nanocomposites for heterojunction solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds, 856*, 157453. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157453

Velusamy, P., Babu, R. R., Ramamurthi, K., Elangovan, E., Viegas, J., & Sridharan, M. (2018). Gas sensing and opto-electronic properties of spray deposited cobalt doped CdO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical, 255*, 871-883.

Wongcharoen, N., Gaewdang, T., & Wongcharoen, T. (2012). Electrical properties of Al-doped CdO thin films prepared by thermal evaporation in vacuum. *Energy Procedia, 15*, 361-370.

Yakuphanoglu, F. (2011). Preparation of nanostructure Ni doped CdO thin films by sol gel spin coating method. *Journal of sol-gel science and technology, 59*, 569-573.

Yang, Y., Wang, L., Yan, H., Jin, S., Marks, T. J., & Li, S. (2006). Highly transparent and conductive double-layer oxide thin films as anodes for organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters, 89*(5). doi:10.1063/1.2240110

Znaidi, L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B, 174*(1-3), 18-30.

Aydın Çora, T., Turan, N. G. (2024). Investigation of Environmental Impacts of Ready Concrete Production Facilities. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2311-2327.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2311-2327, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1561230

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Environmental Impacts of Ready Concrete Production Facilities

Tuğçe AYDIN ÇORA[1], Nurdan Gamze TURAN[2*]

Abstract

The carbon emission value resulting from production activities in the ready-mixed concrete and concrete products production facility in Muğla province was calculated. The carbon emission value has been determined for 2023 according to the emission sources in the facility. Emission sources in the facility were the use of fuel for personnel transfer and product shipment, the use of electricity, natural gas, and water needed in the production process; wastewater, waste oil, and paper cardboard as wastes. The factors were classified according to ISO 14064:2018 and GHG Protocol. IPCC Tier 1 methodology was used in the calculation. DEFRA and IPCC national databases were used for emission factors while the Turkish Republic Ministry of Energy and Natural Resources Energy Efficiency and Environment Department Turkey National Electricity Grid Emission Factor was used for electricity emission factor data. Numerous actions can result in the production of the three fundamental gases CO_2, CH_4, and N_2O. The global warming potentials of the three basic gases (CO_2, CH_4, and N_2O) were used to calculate the results in tCO_2e in the carbon emission. The CO_2 emission value of electricity consumption from the use of machinery, equipment, and installations in the facility in 2023 was determined as 177.007 tCO_2. The total emission value resulting from fuel consumption was calculated as 4482.649 tCO_2. The total CO_2 emission value resulting from natural gas used in the production process was determined as 508.1128 tCO_2. CO_2 emissions resulting from water consumption were calculated as 3.594 tCO_2. The CO_2 emission values resulting from the formation of wastewater, waste oil, and paper cardboard waste were determined as 0.1077, 0.0117, and 0.00192 tCO_2, respectively. By evaluating all activity data during the production of ready-mixed concrete and concrete products, the total CO_2 emission value of the facility was 5171.484 tCO_2. The activity that contributes the most to the CO_2 emission value is fuel consumption. Fuel consumption was followed by natural gas and electricity consumption, respectively. Although the facility has low emission values, it is very important to minimize emissions to achieve the 2050 targets.

Keywords: CO_2 emission, Tier 1 method, Ready mixed concrete plant, Sustainability, Environmental management.

Hazır Beton Üretim Tesislerinin Çevresel Etkilerinin İncelenmesi

Öz

Muğla ilinde bulunan hazır beton ve beton ürünleri üretim tesisinde üretim faaliyetlerinden kaynaklanan karbon emisyon değeri hesaplanmıştır. Tesisteki emisyon kaynaklarına göre 2023 yılı karbon emisyon değeri belirlenmiştir. Tesisteki emisyon kaynakları; personel transferi ve ürün sevkiyatı için yakıt kullanımı, üretim sürecinde ihtiyaç duyulan elektrik, doğal gaz ve su kullanımı; atık olarak ise atık su, atık yağ ve kağıt kartondur. Faktörler ISO 14064:2018 ve GHG Protokolü'ne göre sınıflandırılmıştır. Hesaplamada IPCC Tier 1 metodolojisi kullanılmıştır. Emisyon faktörleri için DEFRA ve IPCC ulusal veri tabanları kullanılırken, elektrik emisyon faktörü verileri için Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Türkiye Ulusal Elektrik Şebekesi Emisyon Faktörü kullanıldı. Çok sayıda faaliyet, üç temel gaz olan CO_2, CH_4 ve N_2O'nun oluşumuna yol açabilir. Karbon emisyonunda tCO_2e cinsinden sonuçları hesaplamak için üç temel gazın (CO_2, CH_4 ve N_2O) küresel ısınma potansiyelleri kullanıldı. Tesiste 2023 yılında makine, ekipman ve tesisatların kullanımından kaynaklanan elektrik tüketimine ait CO_2 emisyon değeri 177.007 tCO_2 olarak belirlenmiştir. Yakıt tüketiminden kaynaklanan toplam emisyon değeri 4482,649 tCO_2 olarak hesaplanmıştır. Üretim sürecinde kullanılan doğalgazdan kaynaklanan toplam CO_2 emisyon değeri 508,1128 tCO_2 olarak belirlenmiştir. Su tüketiminden kaynaklanan CO_2 emisyonu 3,594 tCO_2 olarak hesaplanmıştır. Atıksu, atık yağ ve kağıt karton atığının oluşumundan kaynaklanan CO_2 emisyon değerleri sırasıyla 0,1077, 0,0117 ve 0,00192 tCO_2 olarak belirlenmiştir. Hazır beton ve beton ürünleri üretimi sırasındaki tüm faaliyet verileri değerlendirildiğinde, tesisin toplam CO_2 emisyon değeri 5171,484 tCO_2 olarak bulunmuştur. CO_2 emisyon değerine en çok katkıda bulunan faaliyet yakıt tüketimidir. Yakıt tüketimini sırasıyla doğal gaz ve elektrik tüketimi takip etmiştir. Tesis düşük emisyon değerlerine sahip olsa da, 2050 hedeflerine ulaşmak için emisyonları en aza indirmek çok önemlidir.

Anahtar Kelimeler: CO_2 emisyonu, Tier 1 yöntemi, Hazır beton santrali, Sürdürülebilirlik, Çevre yönetimi.

[1]Ondokıuz Mayıs University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering, Samsun, Turkey,
aydintugce08@gmail.com gturan@omu.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 04.10.2024 **Kabul/Accepted:** 12.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

1.1. Background

Global climate change has begun due to greenhouse gases created as a result of the increase in raw material needs and production that started with the Industrial Revolution. Human activities, the decrease in green areas, and the increasing population significantly affect the release of greenhouse gases into the atmosphere. The capacity of the radiation from the sun to hold heat in the atmosphere also increases with the increase in greenhouse gases. This negative cycle gradually causes global warming. Global warming causes negative weather changes, namely climate change. Increasing floods, hurricanes, unusual precipitation and temperatures, impacts on living things, and the resulting increase in deaths are indicators of climate change.

The climate change depend on greenhouse gas concentrations in the atmosphere and global warming. The United Nations has indicated that greenhouse gas concentrations in the atmosphere are directly linked to the average global temperature in the world and that CO_2, which makes up about two-thirds of greenhouse gases, is largely due to fossil fuels. Greenhouse gas concentrations, and with them average global temperatures, have increased steadily since the Industrial Revolution (Letcher, 2021).

The main greenhouse gas is CO_2, but there are other gases much more influential greenhouse gases such as chlorofluorocarbons (CFC_s), methane (CH_4) and nitrogen oxides (NO_x). These gases are present in the air at very low concentrations (Tuckett, 2009). Despite their current low concentrations, it has been emphasized that their production should be banned, as their accumulation in the atmosphere could be very harmful to future generations (Lu, 2013).

Global activities have been carried out to combat climate change throughout history. The United Nations Framework Convention on Climate Change, which entered into force in 1994, aims to prevent greenhouse gas accumulations in the atmosphere and dangerous human-induced effects. This practice was further developed and the Paris Agreement was signed in 2016. In this context, it was aimed to limit the global temperature increase to 1.5°C. Turkey aims to reduce greenhouse gas emissions by 41% by 2030 within the scope of the Paris Agreement. The Green Deal published in 2021 aims to reduce carbon emissions by 55% compared to 1990 by 2030 and to reduce carbon emissions to zero by 2050. In this process carried out regarding greenhouse gas, the “Regulation on Monitoring of Greenhouse Gas Emissions” was published in the official gazette by the Ministry of Environment and Urbanization in Turkey in 2012 and entered into force. In 2014, the “Communique on Monitoring and Reporting of Greenhouse Gas Emissions” was published for the monitoring and reporting of the regulation. In 2015, the “Communique on Verification of Greenhouse Gas Emissions

and Authorization of Verifier Organizations" was published and entered into force. Facilities carrying out the activities included in Annex 1 of the Regulation will be subject to regular monitoring, reporting, and verification processes every year in the scope of this legislation, and monitoring plans will be submitted to the Ministry through the Environmental Information System. Therefore, monitoring of carbon emissions has become important for facilities included in the legislation.

In this study, the ready-mixed concrete production process and its environmental effects were examined in detail. In addition, the change in ready-mixed concrete production in Turkey over the years was investigated and the amount of concrete production was compared with other countries.

1.2. Carbon Footprint

For the zero carbon emission goal in 2050, first of all, it is necessary to know the amount of individual or corporate carbon emissions and thus the carbon footprint. Carbon Footprint calculates greenhouse gases released into the atmosphere due to human activities in CO_2 equivalent by various methods (TS ISO, 2019). The factors affecting carbon emission and the impact results of these factors should be evaluated and sustainable methods such as researching alternative ways to reduce energy consumption, giving priority to the use of renewable energy sources, reducing the use of fossil fuels, increasing afforestation and greening activities should be investigated. Carbon footprint calculations can be made individually or institutionally. The three important gases considered in carbon footprint calculations are CO_2, CH_4 and N_2O. Global warming potentials of these gases vary depending on their type.

The Greenhouse Gas Standard was published by the International Organization for Standardization (ISO) in 2006 in order to provide the necessary action within the scope of the environmental problems that continue to increase due to climate change. The TS EN ISO 14064-1 Greenhouse Gas Standard explains the requirements for calculating the amount of greenhouse gas emissions at the institutional level, determining the calculation limits, reporting greenhouse gas studies, verifying the calculations made, and reducing the amount of greenhouse gas emissions. The standard consists of 3 sections that address different topics (URL-1).

According to the TS EN ISO 14064-1 standard, emissions are divided into two categories: direct emissions and indirect emissions. Direct emissions are emissions that occur by an individual or institution and can be controlled by the individual or institution. Indirect emissions, on the other hand, are emissions emitted during the production phase of the product used or the raw materials supplied, unlike direct emissions. There are 3 scopes for greenhouse gas emission calculations. Scope 1, Scope 2 and Scope 3 cover direct, indirect and other indirect greenhouse gas emissions, respectively (Barrow et. al., 2013). The greenhouse gas emissions are divided into 6 categories according to ISO 14064-1

Determination of Reporting Limits for Greenhouse Gas Inventory Categories, Direct and Indirect Greenhouse Gas Emissions report (URL-2).

The Intergovernmental Panel on Climate Change was established in 1988 by the United Nations Environment Programme (UNEP) and the World Meteorological Organization (WMO). Its primary mission is to conduct a comprehensive review of the state of knowledge of climate change science and to prepare recommendations. The IPCC produces comprehensive assessment reports on the state of scientific, technical and socio-economic knowledge about climate change, its impacts and future risks, and on options for reducing the rate of climate change (URL-3). There are three different methods in Carbon Footprint Calculation within the scope of IPCC Methodology and are called Tier. There are three Tier methods that represent the level of methodological complexity. Tier 1 is the basic method. Tier 2 is the medium and Tier 3 is the most challenging method in terms of complexity and data requirements (Buendia et. al, 2019). The Tier 1 calculation method is to reach the carbon equivalent amount. The CO_2e equivalent value is used in calculations. The reason is that it indicates how many times more heat retention capacity other greenhouse gases, except CO_2, have compared to the same amount of CO_2 (Civelekoğlu et. al., 2018). According to the IPCC, 6 greenhouse gases (except CO_2) are specified as CO_2e equivalents in the Kyoto Protocol. For example, to know the CO_2e value of CH_4 and N_2O greenhouse gases that are formed and calculated as a result of the activity, it is multiplied by the specified heat retention capacity. Thus, all calculations are get together in the same unit and the total value is reached. In the Tier 2 calculation method, emission factors determined by country within the scope of activity data are used instead of emission factors taken from international databases, which are mostly used in the Tier 1 method. Tier 3 requires more specific data, measurements, and evaluations comparing Tier 1 and Tier 2. The emission factors used in the Tier 3 method are facility-based values determined by the technology, models, and measurements used in the determination phase. For emission factors, there are databases established by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Emission Factor Database (EFDB) and the United States Environmental Protection Agency (Tanks, Speciate, LandGEM, Water) (URL-4).

1.3. Ready mix concrete production and environmental effects

A concrete batching plant is a facility where the production of ready-mixed concrete components is carried out by mixing them under control and filling them into transmixers. The plant has cement silos, aggregate bunkers, weighing bunkers, water tanks, additive tanks and mixers. The general production plant plan and typical workflow diagram of a ready mix concrete batching plant are shown in Figures 1 and 2, respectively. Ready-mixed concrete is an important building material obtained by mixing cement, aggregate (sand, gravel, crushed stone), water and, if necessary, some

additives in accordance with a certain production technology, which can be shaped and gains strength by solidifying and hardening over time. In ready-mixed concrete production facilities, ready-mixed concrete is obtained by mixing aggregate materials, cement, water and some chemical additives in certain proportions according to the desired concrete properties. Ready-mixed concrete is filled into mixers and offered for sale. Additives are liquid and powder substances used for purposes such as increasing the strength, density and workability of concrete, reducing concrete water, providing fluidity, accelerating the initial setting, reducing the amount of mixing water and acting as antifreeze.

Figure 1. Typical ready mix concrete production plant

Aggregate materials such as sand and gravel are stored separately in ready-mixed concrete facilities. Cement and other filler materials are transported in bulk and by road via silobas, and the material is transported to the silos using special hoses and compressed air. Dust emissions are minimized by using filters and dust reduction systems to remove the air pressed into the silos. Aggregates and sands are stored in bunkers in front of the plant and transported to the mixing tank with a belt system.

Transfer bunkers are used to transport aggregate materials stored in the stockyard. Aggregate materials in the stockyard are sent to the transfer bunker with a loader bucket to be used in concrete production. Aggregate, cement, and water stocked in separate sections during the production phase are weighed at the same time. The weighed aggregate is transported to the transfer bunker by conveyor belt systems and discharged into the mixer tank. Then, cement and water are transferred to the boiler and mixed. The concrete resulting from the mixture is taken from the plant discharge bunker to the transmixer. The automation system adjusts the completion of the filling while the transmixer is under the discharge bunker. The completion of the filling is notified to the transmixer operator by a loud sound or a warning light warning system.

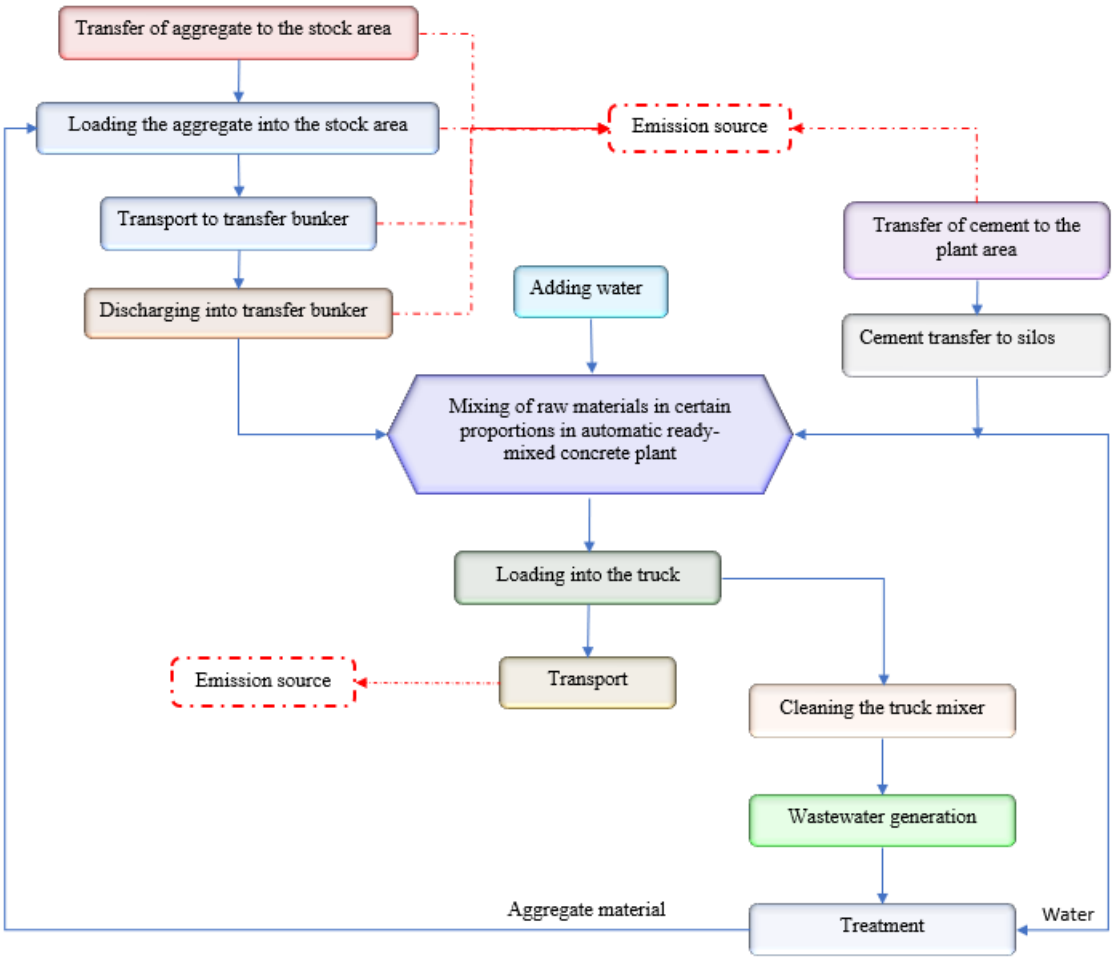


Figure 2. The flow chart of ready mix concrete production plant

The ready-mix concrete sector was first produced in Germany in the early 20th century (1903). In the thirties, ready-mix concrete production began in England and France, and in the forties in Spain and the Netherlands. After World War II, countries such as Belgium, Austria and Italy began production. In Turkey, the first ready-mix concrete production was made in Ankara in 1976 (Karakule and Akakın, 2005). Turkey has been the number one country in ready-mixed concrete production in Europe since 2009. Turkey produces more than twice as much concrete as the second country that produces the most concrete in Europe. Ready-mix concrete production quantities of different countries for 2022 are shown comparatively in Figure 3. As can be seen from Figure 3, Turkey is followed by Germany, France and Italy, respectively.

In 1988, ready-mixed concrete production in Turkey was 2 million m^3. In recent years, the demand for ready-mixed concrete has increased as a result of the increase in construction. The production of ready-mixed concrete reached 115 million m^3 in 2023 with rapid growth and increasing demand. While the amount of ready-mixed concrete produced per capita in Turkey was 1.08 m^3 in 2010, it increased to 1.35 m^3 in 2023. Annual production and per capita quantities of ready-mixed concrete in Turkey between 2010 and 2023 are shown in Figure 4.

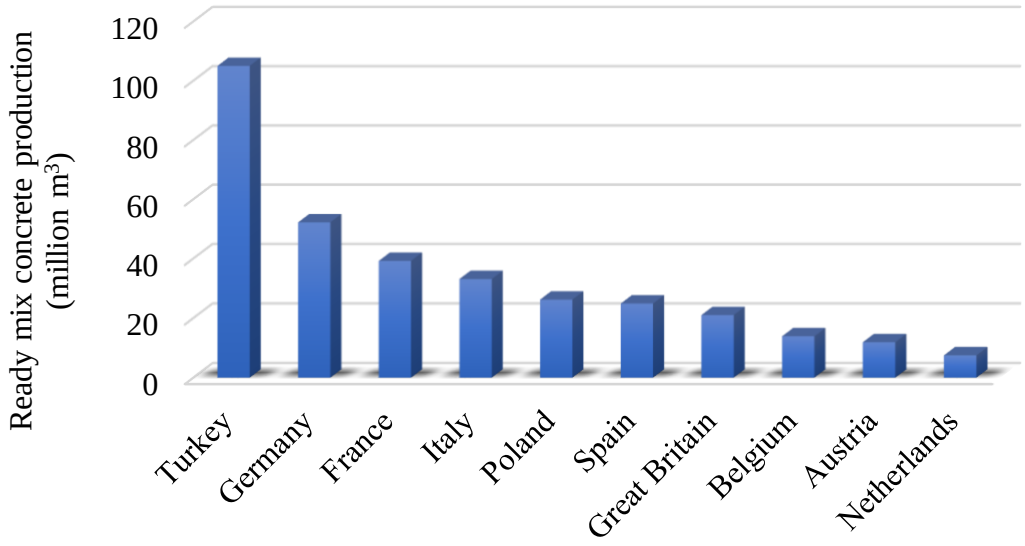


Figure 3. Ready-mix concrete production quantities of different countries in 2022 (URL-5)

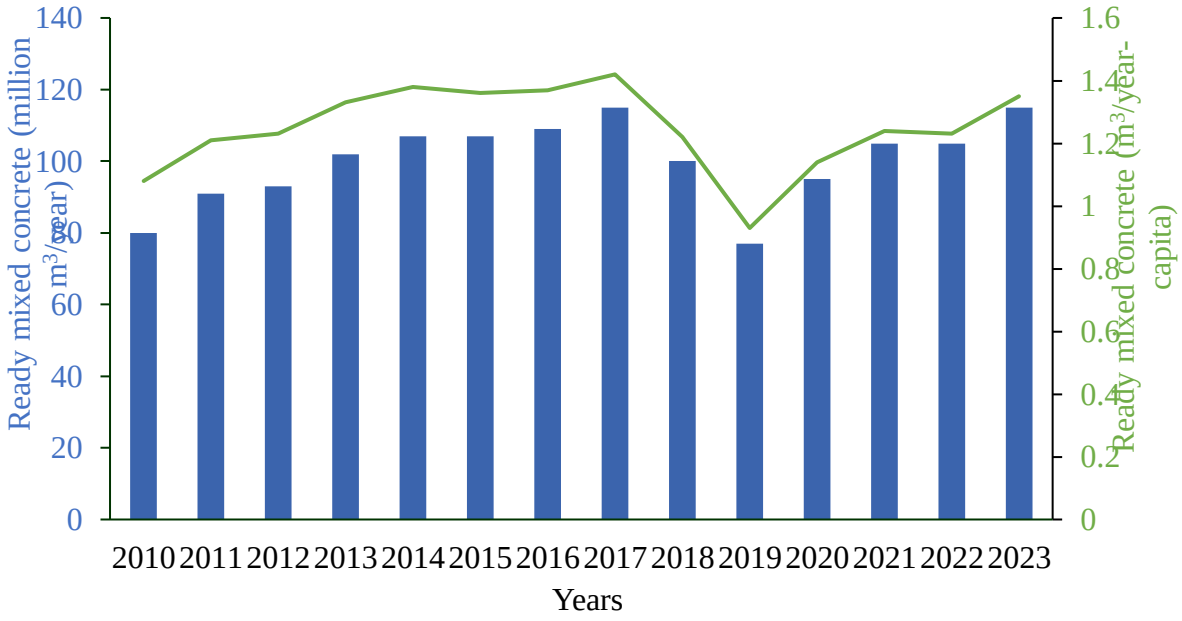


Figure 4. Changes in ready-mix concrete production quantities in Turkey (2010-2023) (URL-5)

Since 24% of natural resources are used for construction activities globally, the construction sector is a sector primarily responsible for resource consumption and waste generation (Miyan et al., 2024; Zabalza Bribián et al., 2011). Furthermore, emissions from the production and processing of raw materials used for the construction sector cause soil, water and air pollution, as well as many adverse effects on human and environmental health (Blankendaal et al., 2014; Tahir et al., 2022; Sbahieh et al., 2022). The construction sector is a primary contributor to greenhouse gas emissions (GHG), accounting for approximately 40–50% of global emissions (Khasreen et al., 2009). Although

the contribution of concrete production to global emissions is around 8%, it reaches 86% when the energy needs of the equipment used in the production process are taken into account (Del Serrone and Moretti, 2023; Yan et al., 2010). Moreover, hazardous gases are formed during concrete production, which cause serious environmental effects (Terán-Cuadrado et al., 2024).

Cement as the main component in concrete production is an important source of carbon emissions that cause global warming. Cement, which is approximately 10% of the total concrete mass, serves as the basic binding agent used to bind sand and gravel in concrete production. Cement production in the world is quite high, approximately equal to the annual food production (Krausmann et al., 2018). Research is being conducted on the use of wastes such as fly ash, blast furnace slag, and marble mud as alternative binders in concrete production due to the negative environmental effects of cement (Colangelo et al., 2018; Arora et al., 2022; Tam, 2009; Colangelo et al., 2017; Messina and Colangelo, 2018).

During the production of ready-mixed concrete, wastewater is generated in many processes such as washing the truck mixer, concrete pump and other vehicles, cleaning the inside of the truck mixer chamber and the mixing mixer, rainwater flow from the ready-mixed concrete plant site, cleaning the ground of the plant, directing the incorrectly produced concrete to water pools. This wastewater, which is produced from washing the grounds and mixer trucks, has a high concentration of suspended solids, high turbidity, and high alkalinity among other parameters (Paula et al. 2016). If the wastewater generated in the production of ready-mixed concrete is discharged to the receiving environment instead of being evaluated in the form of recovery and reuse, it must comply with the discharge criteria of the Water Pollution Control Regulation.

A concrete recovery unit is used to separate wastewater, aggregate, and cement generated during the cleaning of the remaining concrete in transit mixers, concrete pumps, stationary mixers, and concrete carrier barrels and to recover these components (Coşkun, 2007). In the recycling system, first, fresh concrete's aggregate and cement grout are separated from each other. The aggregate is stored and used again in production. Cement grout, on the other hand, is processed in this pool if there is a separator pool in the system the sedimentation of fine material is prevented, and it is transferred back and directly to production. If there is no separator pool in the recycling unit, the cement grout separated from the aggregate is transferred to the sedimentation pools in the facility, and water and sludge are separated here; the obtained water is used again in production, while the sludge released is liquidated as waste (Nallı, 2006).

The solid waste generated in ready-mixed concrete plants is concrete mud and waste concrete. Solid waste disposal is the biggest problem experienced in ready-mixed concrete plants due to cost. Therefore, recycling systems should be established for the disposal of solid waste. Hazardous waste generated in ready-mixed concrete plants are generally oily cloth, hydraulic oils and contaminated

waste. Waste oils generally occur in vehicle maintenance units. Moreover, exceptional situations such as a vehicle breaking down and leaking oil in the plant may also occur.

In ready-mixed concrete production facilities, noise is generated during the operation of the equipment and the loading of concrete into the vehicles. The facility should be set up, equipped, and operated in a way that prevents noise that may endanger environmental health and safety or create disturbances in the environment during production.

The efforts to reduce carbon emissions have begun within the framework of compliance with international steps taken within the scope of combating global warming in the industries. The emission sources need to be determined to know carbon emission values. Turkey is one of the leading countries with a ready-mixed concrete production capacity of 115 million m3 due to rapid growth and increasing demand. The amount of ready-mixed concrete produced per capita in Turkey grows yearly. Although there are studies on sectors such as textile, automotive, and metal processing in Turkey, there are limited studies that calculate carbon emissions by explaining all scopes and categories in the activities of a ready-mixed concrete production facility. The consumption of electrical energy, fuel, and water used in the production phase of ready-mixed concrete and concrete products and in the transfer of products is quite high compared to many industries. In this context, an important facility in Muğla province was examined. The greenhouse gases that may occur during the production process and the transfer of products and the carbon emissions of the facility were calculated. The facility activities were divided into scopes and categories according to GHG Protocol and ISO 14064-1:2018. Emission factors were determined according to DEFRA and IPCC and carbon emissions were calculated for all scopes and categories using the Tier 1 method. It is anticipated that the presented research article will be an important source for carbon footprint assessment for other industries in Turkey.

2. Materials and Methods

2.1. A facility of ready-mix concrete production and activity

In this study, the carbon footprint resulting from production activities in the ready-mixed concrete and concrete products production facility in Muğla province was calculated. The facility serves many official institutions regionally and more than 40 legal companies in the construction sector. The production area and vehicle park of the facility are shown in Figure 5.

Figure 5. The production area and vehicle park of the facility

The facility produces ready-mixed concrete, paving stones, concrete pipes of different sizes, sewer manholes, sewer manhole bases and asphalt. The facility's production capacity is 90 m^3/h, and it produces 384000 tons of ready-mixed concrete per year. The ready-mixed concrete requirement for the production of other products is approximately 238000 tons/year. Hot asphalt production capacity is 530400 tons/year. According to the facility capacity report, the annual consumption amounts of materials used in the production process are given in Table 1.

Table 1. Annual consumption capacity (main, auxiliary and packaging materials)

Type-characterıstıcs and technıcal name	Unit	Amount
Electric energy	Kwa	1957200
Fuel oil	Kg	1 30000
Oil	Liter	30600
Aggregate (gravel + sand)	Ton	796632
Cement	Ton	57600
Water	Ton	23040
Parquet paint	Ton	335
Bitumen	Ton	24398
Density enhancer	Ton	12730

2.2. The calculation of carbon emission

Carbon emissions were calculated by considering the emission sources in the facility for 2023. The factors that cause carbon emission formation in the facility were classified according to ISO 14064:2018 and GHG Protocol. IPCC Tier 1 methodology is the basic method, and it was used in the calculation. The Tier 1 method, the most widely used and simple methodological approach, combines activity data with coefficients that measure emissions per unit activity. The carbon equivalent amount is determined as a result of the Tier 1 calculation method. The tier 1 calculation method is given in Eq.1 (Garg et. al., 2006).

$$E = AD\ x\ EFxNCV \quad (1)$$

where E is the carbon equivalent amount of pollutants emitted into the atmosphere (tCO_2e); AD is the activity data (Tj, t, Nm); EF is the emission factor (t CO_2/Tj, t CO_2/t, t CO_2/Nm) and NCD is the Net Calorific Value (TJ/Gg).

IPCC and DEFRA national databases were used for emission factors to be used for carbon emission calculation and the Turkish Republic Ministry of Energy and Natural Resources Energy Efficiency and Environment Department Turkey National Electricity Grid Emission Factor was used for electricity emission factor data (URL-6). Three basic gases, CO_2, CH_4, and N_2O, can occur as a result of various activities. To calculate the results of all sources in tCO_2e in the carbon emission calculation, the global warming potentials depending on the heat retention capacities of the gases included in the IPCC Sixth Assessment Report were considered in the calculations.

3. Results and Discussion

Carbon emissions were calculated by considering the 2023 emission sources at the facility. The factors that cause carbon emissions at the facility are listed in Table 2. The emission factors to be used in the carbon emission calculation are listed in Table 3. The global warming potentials of the three basic gases (CO_2, CH_4, and N_2O) were used to calculate the results in tCO_2e in the carbon emission calculation. The potential of greenhouse gases on global warming for 100 years was adapted from the 6th Assessment Report of IPCC, and it was determined that the Global Warming Potential of CH_4 emissions is 27.9 times and N_2O emissions is 273 times that of CO_2 emissions.

Table 2. The distribution of activity data

Scopes	GHG Protocol	Category	ISO 14064-1:2018
Scope 1 Direct Emission	Fuel Consumption Natural gas consumption	Category 1	-
		Category 2	Electricity
Scope 2 Indirect Emission	Electricity	Category 3	Fuel Consumption
		Category 4	Water Consumption Waste Wastewater
Scope 3 Other Indirect Emission	Waste Wastewater Water Consumption	Category 5	-
		Category 6	-

Table 3. The emission factors to be used in the carbon emission calculation

Activity		Emission factor	Unit
Electricity Consumption		0.368	tCO_2/MWh (URL-6)
Fuel Consumption	CO_2	0.25070	$kgCO_2$/ kWh (URL-7)
	CH_4	0.00003	$kgCH_4$/ kWh (URL-7)
	N_2O	0.00330	kgN_2O/ kWh (URL-7)
Natural gas consumption	CO_2	0.20223	$kgCO_2$/ kWh (URL-7)
	CH_4	0.00031	$kgCH_4$/ kWh (URL-7)
	N_2O	0.00010	kg N_2O / kWh (URL-7)
Wastewater	CO_2	0.18574	$kgCO_2e$/ m^3 (URL-7)
Water Consumption	CO_2	0.15311	$kgCO_2$/ m^3 (URL-7)
Waste, Waste oil	CO_2	21.280	$kgCO_2$/ton (URL-7)
Waste, Paper cardboard	CO_2	6.41061	$kgCO_2$/ton (URL-7)

Table 4. The activity data of ready-mix concrete production facility in 2023

Activity data		Value	Unit
Total number of staff		40	person
Total working days		313	day
Total factory area		14596.9	m^2
Electricity Consumption	Machinery, equipment	480996	kWh
Fuel Consumption	Public transport	5240	liter
	Product transfer	385704	liter
Natural gas consumption	Production source	205136	m^3
Water consumption	Production source	23475	m^3
Wastewater	Personnel consumption	580	m^3
Waste	Waste oil	550	liter
	Paper cardboard	300	kg

The activity data of ready-mix concrete production facility in 2023 is given Table 4. The amount of electricity consumption due to the use of machinery, equipment and fittings in the facility in 2023

is 480996 kWh. In the calculation made using the Turkish National Electricity Grid emission factor of 0.368 tCO_2/MWh, the CO_2 emission value was determined as 177,007 tCO_2.

From Table 4, the operating staff is 40 people and transportation is carried out by public transportation. The fuel consumption was determined as 5240 L considering the transportation distance. Moreover, a fuel consumption of 385704 L is due to product shipment. The total fuel consumption of the business is 390944 L. Net calorific values of diesel and natural gas are taken from Annex-5 of the Rescript on Monitoring and Reporting of Greenhouse Gas Emissions. The Net Calorific Value used for diesel is 43 TJ/Gg. The fuel density value used for diesel is taken from the Official Statistics page of the Energy Market Regulatory Authority of the Republic of Turkey. The density value to be used is 0.833 kg/L. The tCO_2e values of three greenhouse gases, CH_4, N_2O, and CO_2, were calculated in fuel consumption. The emission from product transfer was found as 4422.5785 tCO_2e while the total CO_2 emission from public transport in 2023 was 60.0705 tCO_2e. Total emissions from fuel consumption were determined as 4482.649 tCO_2.

The net calorific value determined for natural gas is 48 TJ/Gg. Although the absolute density of natural gas varies depending on its composition, 0.78 kg/m^3 was accepted. The tCO_2e values of three greenhouse gases, CH_4, N_2O, and CO_2, were calculated in natural gas consumption. The CO_2 emission value was calculated using the emission factors given in Table 3. The total CO_2 emission value from natural gas used by the facility in the production process was determined as 508.1128 tCO_2.

The facility uses a very high amount of water during the production phase. CO_2 emission values from water consumption were calculated for 2023 using an emission factor of 0.15311 $kgCO_2/m^3$. CO_2 emissions resulting from water consumption were calculated as 3.594 tCO_2. Water treatment conversion factors should be used for water returned to the sewage system through mains drains. Wastewater generation from personnel needs was 580 m^3. CO_2 emission from wastewater is calculated as 0.1077 tCO_2e using the emission factor value given in Table 3.

In the facility, the carbon emission value originating from waste generation for 2023 was calculated under two headings waste oil and paper-cardboard waste. Emission factors were 21.280 and 6.41061 $kgCO_2$/ton for waste oil and paper-cardboard waste, respectively. The CO_2 emission from waste oil generated during the production process was calculated as 0.0117 tCO_2 while this value for paper cardboard was 0.00192 tCO_2. The total CO_2 emission value from waste generation was determined to be 0.0136 tCO_2.

The total CO_2 emission value of this facility, which produces ready-mixed concrete and concrete products, is 5171.484 tCO_2 as a result of electricity, fuel, natural gas and water consumption, and wastewater and waste generation. When the activities of the facility in 2023 were evaluated, it was determined that the activity that had the most impact on the total CO_2 emission value was fuel

consumption. Başoğul et al. (2021) evaluated the carbon footprint of a textile factory in Adıyaman province. The carbon footprint of the textile factory was determined by the Tier-1 method, considering the factors of service vehicle/diesel consumption, natural gas consumption, electricity consumption, and wastewater. The carbon footprint of the textile factory was calculated as 297.343 tCO_2/year, and it was emphasized that the most significant effect was caused by electricity consumption. The carbon footprint of a rubber manufacturing facility operating in Turkey with a production capacity of 17500 tons/year was determined using the IPCC's Tier-1 methodology. The annual total carbon footprint of the facility was estimated to be approximately 55000 tCO_2e (Mutlu et al., 2018).

4. Conclusions

The impact of the ready-mix concrete production sector on greenhouse gas emissions and climate change is often associated with its environmental effect. In this study, the CO_2 emission value created by a facility located in Muğla province that produces ready-mixed concrete and concrete products during production and transfer of products was investigated. As a result of electricity, fuel and water consumption, wastewater and waste generation, and natural gas use, the total CO_2 emission value of the facility was determined to be 5171.484 tCO_2. It was observed that fuel consumption is the activity that contributes the most to the facility's CO_2 emission value in 2023. Fuel consumption was followed by natural gas and electricity consumption, respectively. Although the facility has low emissions, it is very important to take the necessary precautions to minimize emissions in order to achieve the 2050 targets. The increasing and diversifying demands due to rapid population growth have led to developments in industrial production and technology. The intensive consumption of natural resources, the increasing energy demand, and the use of fossil fuels for energy supply have caused environmental problems such as climate change, desertification, and the decreasing of biological diversity. The need for concrete and the number of concrete production facilities are increasing accordingly with the rapid development of the construction sector in the world. As in all industrial production, processes in concrete production should be carried out in a way that will cause the least harm to the environment and should be managed in line with the sustainable environment principle.

Author's Contributions

Tuğçe Aydın Çora, Data curation, Investigation, Methodology, Writing-Original Draft.

Nurdan Gamze Turan, Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Project Administration, Resources, Supervision, Writing-Original Draft, Writing-Review & Editing.

Statement of Conflicts Interest

There is no conflict od interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Barrow, M., Buckley, B., Caldicott, T., Cumberlege T., Hsu, John., Kaufman, S., (2013). Greenhouse Gas Protocol, Technical Guidance for Calculating Scope 3 Emissions.

Başoğul, Y., Göksu, T. T., & Baran, M. F. (2021). Bir Tekstil Fabrikasının Karbon Ayak İzinin Değerlendirilmesi. Avrupa Bilim Ve Teknoloji Dergisi (31), 146-150. https://doi.org/10.31590/ejosat.1006302

Blankendaal, T., Schuur, P., Voordijk, H., (2014). Reducing the environmental impact of concrete and asphalt: a scenario approach. *J. Clean. Prod.*, 66, 27–36. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.012

Buendia, E.C., Guendehou S., Limmeechokchai, B., Pipatti, R., Rojas Y., Sturgiss R., Towprayoon, S., (2019). Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.

Civelekoğlu, G., Bıyık, Y., (2018). Ulaşım sektöründen kaynaklı karbon ayak izi değişiminin incelenmesi. Bilge International Journal of Science and Technology Research, 2(2), 157-166.

Colangelo, F., Russo, P., Cimino, F., Cioffi, R., Farina, I., Fraternali, F., Feo, L., (2007). Epoxy/glass fibres composites for civil applications: comparison between thermal and microwave crosslinking routes. *Compos. Part B Eng.*, 126, 100–107. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.003

Colangelo, F., Forcina, A., Farina, I., Petrillo, A., (2018). Life Cycle Assessment (LCA) of different kinds of concrete containing waste for sustainable construction. *Buildings*, 8, 70. Retrieved from https://doi.org/10.3390/buildings8050070

Coşkun, U. (2007). Hazır beton santrallerinde geri dönüşüm sistemi ile kazanılan atık suyun (milli su) beton üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Afyon.

Del Serrone, G., Moretti, L. (2023). A stepwise regression to identify relevant variables affecting the environmental impacts of clinker production. *J. Clean. Prod.*, 398, 136564. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136564

Dindar, G. (2021). Otomotiv Yan Sanayinde Karbon Ayak Izinin hesaplanması–Bursa İli örneği Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Garg, A., Kazunari, K., Pulles, T. (2006). IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Chapter 1.

Karakule, F., Akakın, T. (2005). Hazır beton sektörünün gelişimi ve özel beton uygulamalarında Türkiye'deki durum, 6. Ulusal Beton Kongresi, İstanbul, 113-124.

Khasreen, M., Banfill, P.F., Menzies, G. (2009). Life-cycle assessment and the environmental impact of buildings: a review. *Sustainability*, 1, 674–701. Retrieved from https://doi.org/10.3390/su1030674

Krausmann, F., Lauk, C., Haas, W., Wiedenhofer, D. (2018). From resource extraction to outflows of wastes and emissions: the socioeconomic metabolism of the global economy, 1900–2015, *Glob. Environ. Chang.*, 52, 131–140. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.07.003

Letcher, T. M., (2021). Global warming-a complex situation. Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth, Third Edition, Elsevier, 3–17.

Lu, Q.-B., (2013). Cosmıc-ray-driven reactıon and greenhouse effect of halogenated molecules: culprits for atmospheric ozone depletion and global climate change, International Journal of Modern Physics B, 27(17), 1350073.

Messina, F., Colangelo, Cioffi, R. (2018). Alkali activated waste fly ash as sustainable composite: Influence of curing and pozzolanic admixtures on the early-age physicomechanical properties and residual strength after exposure at elevated temperature. *Compos. Part B Eng.*, 132, 161–169. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.012

Miyan, N., Omur, T., Amed, B., Özkan, H., Aydın, R., Kabay, N. (2024). Recycled waste concrete and metakaolin based alkali-activated paste: characterization, optimization, and life cycle assessment. *Constr. Build. Mater*., 416, 135233. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135233

Mutlu, V., Özgür, C., & Kaplan Bekaroğlu, Ş. Ş. (2018). Kauçuk Endüstrisinde Karbon Ayak İzinin Belirlenmesi. Bilge International Journal of Science and Technology Research, 2(2), 139-146. https://doi.org/10.30516/bilgesci.434223

Nallı, E. (2006). Hazır beton santrali atık suyunun beton üretiminde karma suyu olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara.

Paula, H. M., Oliveira Ilha, M. S., Andrade, L. S. (2016). Chemical coagulants and Moringa oleifera seed extract for treating concrete wastewater. *Acta Scientiarum Technology*, 38(1), 57-64.

R. Arora, K. Kumar, R. Saini, K. Sharma, S. Dixit, A. Kumar Dixit, N. Taskaeva, Potential utilization of waste materials for the production of green concrete: a review. *Mater. Today Proc*., 69 (2022). 317–322. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.542

Sbahieh, S., Tahir, F., Al-Ghamdi, S.G. (2022). Environmental and mechanical performance of different fiber reinforced polymers in beams. *Mater. Today Proc.*, 62(6), 3548-3552. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.398

Tahir, F., Sbahieh, S., Al-Ghamdi, S.G. (2022). Environmental impacts of using recycled plastics in concrete. *Mater. Today Proc*., 62(6), 4013-4017. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.593

Tam, V.W.Y. (2009). Comparing the implementation of concrete recycling in the Australian and Japanese construction industries. *J. Clean. Prod.*, 17, 688–702. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.11.015

Terán-Cuadrado, G., Sbahieh, S., Tahir, F., Nurdiawati, A., Almarshoud, M.A., Al-Ghamdi, S.G. (2024). Evaluating the influence of functional unit on life cycle assessment (LCA) reliability of concrete. *Mater. Today Proc*., Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.04.079

TS ISO (2019). TS ISO 14064-1 Sera Gazları- Bölüm 1: Sera Gazı Emisyonlarının ve Uzaklaştırmalarının Kuruluş Seviyesinde Hesaplanmasına ve Rapor Edilmesine Dair Kılavuz ve Özellikleri.

Tuckett, R. P. (2009). The Role of Atmospheric Gases in Global Warming, In Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth, Elsevier, 3-19.

Turkish Ready Mixed Concrete Association, (2023). Turkish Ready Mixed Concrete Association Statistics, Istanbul.

URL-1. http://www.gelisim.org/index.php?bolum=iso14064, (Erişim Tarihi: 18.11.2023).

URL-2. https://www.iso.org/standard/66453.html, (Erişim Tarihi: 27.01.2024).

URL-3 https://www.ipcc.ch/about/history/, (Erişim Tarihi:18.11.2023).

URL-4. https://www.epa.gov/air-emissions-modeling, (Erişim Tarihi: 18.11.2023).

URL-5.https://www.statista.com/statistics/244083/production-of-ready-mix-concrete-in-european-countries/#statisticContainer, 2024.

URL-6. https://enerji.gov.tr/evced-cevre-ve-iklim-turkiye-ulusal-elektrik-sebekesi-emisyon-faktoru, (Erişim tarihi: 18.11.2023).

URL-7. https://www.gov.uk/government/publications/greenhouse-gas-reporting-conversion-factors-2024., (Erişim Tarihi: 15.09.2024).

Waldron, C. D. (2006a). Chapter 3: Mobile Combustion, Volume 2: Energy, IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.

Waldron, C. D. (2006b). Chapter 6, Wastewater Treatment And Discharge, Volume 5, Waste, IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.

Yan, H., Shen, Q., Fan, L.C.H., Wang, Y., Zhang, L. (2010). Greenhouse gas emissions in building construction: a case study of One Peking in Hong Kong. *Build. Environ.* 45, 949–955. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.09.014

Zabalza Bribián, I., Valero Capilla, A., Aranda Usón, A. (2011). Life cycle assessment of building materials: comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Build. Environ.* 46, 1133–1140. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.12.002

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2328-2337, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1561335

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

On the Graphical Analysis of a Fuzzy Problem

Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL[1]

Abstract

The fuzzy Laplace transform method is very useful to solve fuzzy differential equations and this method is an important method in practice. This paper is on a second-order fuzzy problem. In this study, we research the fuzzy problem with negative fuzzy coefficient using the method of fuzzy Laplace transform. Since we use generalized Hukuhara differentiability, solutions are investigated under the four different situations. A numerical example is given. Graphics of the solutions are drawn for alpha level sets. Conclusions are presented at the end of the paper.

Keywords: Second-order fuzzy problem, fuzzy number, generalized Hukuhara differentiability.

Bir Fuzzy Problemin Grafiksel Analizi Üzerine

Öz

Fuzzy Laplace dönüşüm metodu fuzzy diferansiyel denklemleri çözmek için çok kullanışlıdır ve bu metod pratikte önemli bir metoddur. Bu çalışma ikinci mertebeden bir fuzzy problem üzerinedir. Bu çalışmada, fuzzy Laplace dönüşüm metodunu kullanarak negatif fuzzy katsayılı bir fuzzy problemini araştırıyoruz. Genelleştirilmiş Hukuhara diferansiyellenebilirliği kullandığımız için, çözümler dört farklı durum altında incelenmiştir. Sayısal bir örnek verilmiştir. Çözümlerin grafikleri alfa seviye setleri için çizilmiştir. Çalışmanın sonunda sonuçlar sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: İkinci-mertebe fuzzy problem, fuzzy sayısı, genelleştirilmiş Hukuhara diferansiyellenebilirlik.

[1]Giresun University, Department of Mathematics, Giresun, Turkey, hülya.citil@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 04.10.2024 **Kabul/Accepted:** 09.12.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

The fuzzy differential equations is an important topic. Fuzzy differential equations are used to model dynamical systems under uncertainty, which is an efficient way. So, the fuzzy differential equations have been growing rapidly. Many authors work on numerical solutions and theoretical solutions of fuzzy differential equations (Akın at al., 2016; Allahviranloo at al., 2007; Bayeğ at al., 2022; Bede at al., 2007; Gültekin Çitil, 2019; Gültekin Çitil, 2020; Ivaz at al., 2013; Jafaria at al., 2021; Mallak at al., 2022; Patel and Desai, 2017; Saqib at al., 2021).

Allahviranloo and Ahmadi (2010) proposed the fuzzy Laplace transform method for solving first order fuzzy differential equations. Salahshour and Haghi (2010) used the method of fuzzy Laplace transform in the study of fuzzy heat equations under the strong generalized Hukuhara differentiability. Using the fuzzy Laplace transform method, the fuzzy harmonic oscillator equation was solved by Salgado et al. (2019). The fuzzy Laplace transform method has been studied in many articles (Belhallaj at al., 2023; Eljaoui and Melliani, 2023; Gültekin Çitil, 2020; Salahshour and Allahviranloo, 2013; Salgado at al., 2021; Samuel and Tahir, 2021).

The aim of this work is to analyze the solutions of fuzzy problem with negative fuzzy coefficients using the fuzzy Laplace transform method.

This paper is organized as follows:

Section 2 is reserved for materials and methods. In Section 3, we first introduce the problem. Then, we investigate the solutions of the problem via the method of the fuzzy Laplace transform. In Section 4, we give numerical example for illustration. In the last section, we present our conclusions.

2. Materials and Methods

Definition 1. $\hat{v} \in \mathbb{R}_F$, where $\mathbb{R}_F$ is all the fuzzy sets.

$[\hat{v}]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{v}}_{\alpha}, \overline{\hat{v}}_{\alpha}\right] = \{x \in \mathbb{R} | \hat{v}(x) \geq \alpha\}$

is the α-level set of $\hat{v}$, $0 < \alpha \leq 1$ (Khastan and Nieto, 2010).

Definition 2. $\left[\underline{\hat{v}}_{\alpha}, \overline{\hat{v}}_{\alpha}\right]$ satisfy the following conditions:

a) $\underline{\hat{v}}_{\alpha}$ is right-continuous for $\alpha = 0$ and non-decreasing bounded left-continuous on $(0,1]$,

b) $\overline{\hat{v}}_{\alpha}$ is right-continuous for $\alpha = 0$ and non-increasing bounded left-continuous on $(0,1]$,

c) $\underline{\hat{v}}_{\alpha} \leq \overline{\hat{v}}_{\alpha}$, $0 \leq \alpha \leq 1$ (Khastan and Nieto, 2010).

Definition 3. Let $\hat{a}, \hat{b} \in \mathbb{R}_F$. The generalized Hukuhara difference of $\hat{a}$ and $\hat{b}$ is the set $\hat{c} \in \mathbb{R}_F$ which $\hat{a} \ominus_g \hat{b} = \hat{c}$ if and only if $\hat{a} = \hat{b} + \hat{c}$ (Allahviranloo and Gholami, 2012).

Definition 4. Let $\hat{h}: [a_1, a_2] \longrightarrow \mathbb{R}_F$ *and* $t_0 \in [a_1, a_2]$.

(a) If there exists $\hat{h}'(t_0) \in \mathbb{R}_F$ such that for all $h > 0$ sufficiently small,

$\exists \hat{h}(t_0 + h) \ominus \hat{h}(t_0), \exists \hat{h}(t_0) \ominus \hat{h}(t_0 - h)$

and the limits

$$\lim_{h \to 0^+} \frac{\hat{h}(t_0+h) \ominus \hat{h}(t_0)}{h} = \lim_{h \to 0^+} \frac{\hat{h}(t_0) \ominus \hat{h}(t_0-h)}{h} = \hat{h}'(t_0),$$

$\hat{h}$ is (1)-differentiable at t_0.

(b) If there exists $\hat{h}'(t_0) \in \mathbb{R}_F$ such that for all h > 0 sufficiently small,

$\exists \hat{h}(t_0) \ominus \hat{h}(t_0 + h), \exists \hat{h}(t_0 - h) \ominus \hat{h}(t_0)$

and the limits

$$\lim_{h \to 0^+} \frac{\hat{h}(t_0) \ominus \hat{h}(t_0+h)}{-h} = \lim_{h \to 0^+} \frac{\hat{h}(t_0-h) \ominus \hat{h}(t_0)}{-h} = \hat{h}'(t_0),$$

$\hat{h}$ is (2)-differentiable at t_0 (Khastan and Nieto, 2010).

Theorem 1. Let $\hat{h}: [a_1, a_2] \longrightarrow \mathbb{R}_F$ and for each $\alpha \in [0,1]$,

$$\left[\hat{h}(t)\right]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{h}}_{\alpha}(t), \overline{\hat{h}}_{\alpha}(t)\right].$$

(a). If $\hat{h}$ is (1)-differentiable, $\underline{\hat{h}}_{\alpha}(t)$, $\overline{\hat{h}}_{\alpha}(t)$ are differentiable functions and

$$\left[\hat{h}'(t)\right]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{h}}'_{\alpha}(t), \overline{\hat{h}}'_{\alpha}(t)\right].$$

(b). If $\hat{h}$ is (2)-differentiable, then $\underline{\hat{h}}_{\alpha}(t)$, $\overline{\hat{h}}_{\alpha}(t)$ are differentiable functions and

$\left[\hat{h}'(t)\right]^{\alpha} = \left[\overline{\hat{h}}'_{\alpha}(t), \underline{\hat{h}}'_{\alpha}(t)\right]$ (Khastan at al., 2009).

Definition 5. Let $\hat{g}: [a_1, a_2] \longrightarrow \mathbb{R}_F$.

$$\hat{G}(s) = \hat{L}\left(\hat{g}(x)\right) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \hat{g}(x) dx = \left[\lim_{\rho \to \infty} \int_0^{\rho} e^{-sx} \underline{\hat{g}}(x) dx \ , \lim_{\rho \to \infty} \int_0^{\rho} e^{-sx} \overline{\hat{g}}(x) dx \ \right],$$

$$\hat{G}(s, \alpha) = \hat{L}([\hat{g}(x)]^{\alpha}) = \left[\hat{L}\left(\underline{\hat{g}}_{\alpha}(x)\right), L\left(\overline{\hat{g}}_{\alpha}(x)\right)\right],$$

$$\hat{L}\left(\underline{\hat{g}}_{\alpha}(x)\right) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \underline{\hat{g}}_{\alpha}(x) dx = \lim_{\rho \to \infty} \int_0^{\rho} e^{-sx} \underline{\hat{g}}_{\alpha}(x) dx,$$

$$\hat{L}\left(\overline{\hat{g}}_{\alpha}(x)\right) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \overline{\hat{g}}_{\alpha}(x) dx = \lim_{\rho \to \infty} \int_0^{\rho} e^{-sx} \overline{\hat{g}}_{\alpha}(x) dx$$

is the fuzzy Laplace transform of $\hat{g}$ (Patel and Desai, 2017).

Theorem 2. Let $\hat{h}(x)$ and $\hat{h}'(x)$ be primitive of $\hat{h}'(x)$ and $\hat{h}''(x)$ on $[0, \infty)$, respectively. Also, let $\hat{h}''(x)$ be an integrable fuzzy function.

(a). If the functions $\hat{h}$, $\hat{h}'$ are (1)-differentiable,

$$\hat{L}\left(\hat{h}''(x)\right) = s^2 \hat{L}\left(\hat{h}(x)\right) \ominus s\hat{h}(0) \ominus \hat{h}'(0).$$

(b). If the functions $\hat{h}$, $\hat{h}'$ are (2)-differentiable,

$\hat{L}\left(\hat{h}''(x)\right) = s^2\hat{L}\big(h(x)\big) \ominus s\hat{h}(0) - \hat{h}'(0).$

(c). If $\hat{h}$ is (1)-differentiable, $\hat{h}'$ is (2)-differentiable,

$\hat{L}\left(\hat{h}''(x)\right) = \ominus(-s^2)\hat{L}\left(\hat{h}(x)\right) - s\hat{h}(0) - \hat{h}'(0).$

(d). If $\hat{h}$ is (2)-differentiable, $\hat{h}'$ is (1)-differentiable,

$\hat{L}\left(\hat{h}''(x)\right) = \ominus(-s^2)\hat{L}\left(\hat{h}(x)\right) - s\hat{h}(0) \ominus \hat{h}'(0)$ (Patel and Desai, 2017).

3. Findings and Discussion

We research the second-order fuzzy initial value problem

$$\begin{cases} \hat{u}'' = -[\hat{\eta}]^{\alpha}\hat{u} \\ \hat{u}(0) = [\hat{\gamma}]^{\alpha} \\ \hat{u}'(0) = [\hat{\zeta}]^{\alpha} \end{cases} \quad (1)$$

where

$[\hat{\eta}]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{\eta}}_{\alpha}, \overline{\hat{\eta}}_{\alpha}\right], [\hat{\gamma}]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{\gamma}}_{\alpha}, \overline{\hat{\gamma}}_{\alpha}\right], \quad [\hat{\zeta}]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{\zeta}}_{\alpha}, \overline{\hat{\zeta}}_{\alpha}\right]$

are positive symmetric triangular fuzzy numbers, $[\hat{u}(t)]^{\alpha} = \left[\underline{\hat{u}}_{\alpha}(t), \overline{\hat{u}}_{\alpha}(t)\right]$, $\hat{u}$ is positive fuzzy function and $\hat{L}\big(\ \hat{u}(t)\big) = \hat{U}(s)$.

3.1. The solution (1,1)

Since $\hat{u}$ and $\hat{u}'$ are (1)-differentiable, we have

$$\underline{\hat{U}}_{\alpha}(s) = \frac{1}{s^2}\left(\underline{\hat{u}}'_{\alpha}(0) - \overline{\hat{\eta}}_{\alpha}\overline{\hat{U}}_{\alpha}(s)\right) + \frac{1}{s}\underline{\hat{u}}_{\alpha}(0), \quad (2)$$

$$\overline{\hat{U}}_{\alpha}(s) = \frac{1}{s^2}\left(\overline{\hat{u}}'_{\alpha}(0) - \underline{\hat{\eta}}_{\alpha}\underline{\hat{U}}_{\alpha}(s)\right) + \frac{1}{s}\overline{\hat{u}}_{\alpha}(0). \quad (3)$$

From this, we obtain $\underline{\hat{U}}_{\alpha}(s)$ and $\overline{U}_{\alpha}(s)$ following as

$\underline{\hat{U}}_{\alpha}(s) = \frac{1}{s^4 - \underline{\hat{\eta}}_{\alpha}\overline{\hat{\eta}}_{\alpha}}\left(s\left(s^2\underline{\hat{\gamma}}_{\alpha} + s\underline{\hat{\zeta}}_{\alpha} - \overline{\hat{\eta}}_{\alpha}\overline{\hat{\gamma}}_{\alpha}\right) - \overline{\hat{\eta}}_{\alpha}\overline{\hat{\zeta}}_{\alpha}\right)$

$\overline{U}_{\alpha}(s) = \frac{1}{s^4 - \underline{\hat{\eta}}_{\alpha}\overline{\hat{\eta}}_{\alpha}}\left(s\left(s^2\overline{\hat{\gamma}}_{\alpha} + s\overline{\hat{\zeta}}_{\alpha} - \underline{\hat{\eta}}_{\alpha}\underline{\hat{\gamma}}_{\alpha}\right) - \underline{\hat{\eta}}_{\alpha}\underline{\hat{\zeta}}_{\alpha}\right)$

Then, (1,1)-solution of the problem (1) is obtained as

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t)=\frac{1}{2}\left(\frac{\underline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}}-\frac{\sqrt[4]{\left(\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\right)^3}}\right)\left(sin\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)+sinh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right)$$

$$+\frac{1}{2}\left(\underline{\hat{\gamma}}_\alpha-\sqrt{\left(\frac{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}\right)}\overline{\hat{\gamma}}_\alpha\right)\left(cos\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)++cosh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t)=\frac{1}{2}\left(\frac{\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}}-\frac{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}\underline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)^3}}\right)\left(sin\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)+sinh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right)$$

$$+\frac{1}{2}\left(\overline{\hat{\gamma}}_\alpha-\sqrt{\left(\frac{\hat{\eta}_\alpha}{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}\right)}\underline{\hat{\gamma}}_\alpha\right)\left(cos\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)+cosh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right).$$

3.2. The solution (1,2)

Since $\hat{u}$ and $\hat{u}'$ are (1)-differentiable and (2)-differentiable, respectively, we can write the equations,

$$\underline{\hat{U}}_\alpha(s)\left(s^2+\underline{\hat{\eta}}_\alpha\right)=s\underline{\hat{u}}_\alpha(0)+\underline{\hat{u}}'_\alpha(0),$$

$$\overline{\hat{U}}_\alpha(s)\left(s^2+\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)=s\overline{\hat{u}}_\alpha(0)+\overline{\hat{u}}'_\alpha(0).$$

Then, we have

$$\underline{\hat{U}}_\alpha(s)=\frac{1}{s^2+\underline{\hat{\eta}}_\alpha}\left(s\underline{\hat{\gamma}}_\alpha+\underline{\hat{\zeta}}_\alpha\right),$$

$$\overline{\hat{U}}_\alpha(s)=\frac{1}{s^2+\overline{\hat{\eta}}_\alpha}\left(s\overline{\hat{\gamma}}_\alpha+\overline{\hat{\zeta}}_\alpha\right).$$

From this, $(1,2)$-solution of the problem (1) is obtained as

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t)=\underline{\hat{\gamma}}_\alpha cos\left(\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right)+\frac{\underline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}}sin\left(\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t)=\overline{\hat{\gamma}}_\alpha cos\left(\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right)+\frac{\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}}sin\left(\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right).$$

3.3. The solution (2,1)

Using Theorem 2, similar to (1,2)-solution, (2,1)-solution of the problem (1) is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t)=\underline{\hat{\gamma}}_\alpha cos\left(\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right)+\frac{\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}}sin\left(\sqrt{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = \overline{\hat{\gamma}}_\alpha cos\left(\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right) + \frac{\hat{\zeta}_\alpha}{\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}} sin\left(\sqrt{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}t\right).$$

3.4. The solution (2,2)

Similar to (1,1)-solution, (2,2)-solution is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(\frac{\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}} - \frac{\sqrt[4]{\left(\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}\underline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\right)^3}}\right)\left(sin\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right) + sinh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right)$$

$$+\frac{1}{2}\left(\underline{\hat{\gamma}}_\alpha - \sqrt{\left(\frac{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}\right)}\overline{\hat{\gamma}}_\alpha\right)\left(cos\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right) + cosh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{\zeta}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}} - \frac{\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}\overline{\hat{\zeta}}_\alpha}{\sqrt[4]{\left(\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)^3}}\right)\left(sin\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right) + sinh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right)$$

$$+\frac{1}{2}\left(\overline{\hat{\gamma}}_\alpha - \sqrt{\left(\frac{\overline{\hat{\eta}}_\alpha}{\underline{\hat{\eta}}_\alpha}\right)}\underline{\hat{\gamma}}_\alpha\right)\left(cos\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right) + cosh\left(\sqrt[4]{\left(\underline{\hat{\eta}}_\alpha\overline{\hat{\eta}}_\alpha\right)}t\right)\right).$$

4. Numerical Example

Consider the problem

$$\begin{cases} \hat{u}'' = -\left[\hat{1}\right]^\alpha \hat{u}, \\ \hat{u}(0) = \left[\hat{2}\right]^\alpha \\ \hat{u}'(0) = \left[\hat{3}\right]^\alpha \end{cases}, \tag{4}$$

where

$\left[\hat{1}\right]^\alpha = [\alpha, 2-\alpha], \left[\hat{2}\right]^\alpha = [1+\alpha, 3-\alpha], \left[\hat{3}\right]^\alpha = [2+\alpha, 4-\alpha].$

(1,1)-solution of the problem (4) is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(-\sqrt{\frac{2-\alpha}{\alpha}}(3-\alpha) + 1 + \alpha\right)\left(cosh(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + cos(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt[4]{2-\alpha}(4-\alpha)}{\sqrt[4]{\alpha^3}} - \frac{2+\alpha}{\sqrt[4]{\alpha_1}}\right)\left(sin(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + sinh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(3 - \alpha - \sqrt{\frac{\alpha}{2-\alpha}}(1+\alpha)\right)\left(cos(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + cosh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt[4]{\alpha}(2+\alpha)}{\sqrt[4]{(2-\alpha)^3}} - \frac{4-\alpha}{\sqrt[4]{\alpha_1}}\right)\left(sin(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + sinh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right),$$

(1,2)-solution of the problem (4) is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t) = sin\left(\sqrt{\alpha}t\right)\left(\frac{2}{\sqrt{\alpha}} + \sqrt{\alpha}\right) + cos\left(\sqrt{\alpha}t\right)(1+\alpha),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = sin\left(\sqrt{2-\alpha}t\right)\left(\frac{4-\alpha}{\sqrt{2-\alpha}}\right) + cos\left(\sqrt{2-\alpha}t\right)(3-\alpha),$$

(2,1)-solution of the problem (4) is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t) = sin\left(\sqrt{\alpha}t\right)\left(\frac{4}{\sqrt{\alpha}} - \sqrt{\alpha}\right) + cos\left(\sqrt{\alpha}t\right)(1+\alpha),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = sin\left(\sqrt{2-\alpha}t\right)\left(\frac{2+\alpha}{\sqrt{2-\alpha}}\right) + cos\left(\sqrt{2-\alpha}t\right)(3-\alpha),$$

(2,2)-solution of the problem (4) is

$$\underline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(-\sqrt{\frac{2-\alpha}{\alpha}}(3-\alpha) + 1 + \alpha\right)\left(cosh(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + cos(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt[4]{2-\alpha}(2+\alpha)}{\sqrt[4]{\alpha^3}} - \frac{4-\alpha}{\sqrt[4]{\alpha_1}}\right)\left(sin(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + sinh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right),$$

$$\overline{\hat{u}}_\alpha(t) = \frac{1}{2}\left(3 - \alpha - \sqrt{\frac{\alpha}{2-\alpha}}(1+\alpha)\right)\left(cos(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + cosh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt[4]{\alpha}(4-\alpha)}{\sqrt[4]{(2-\alpha)^3}} - \frac{2+\alpha}{\sqrt[4]{\alpha_1}}\right)\left(sin(\sqrt[4]{\alpha_1}t) + sinh(\sqrt[4]{\alpha_1}t)\right),$$

where $\alpha(2-\alpha) = \alpha_1$, $[\hat{u}(t)]^\alpha = \left[\underline{\hat{u}}_\alpha(t), \overline{\hat{u}}_\alpha(t)\right]$.

According to Definition 2 and since $\hat{u}$ is positive fuzzy function, $\hat{u}(t)$ is a valid fuzzy function for $t \in (0,1.03092)$ in Fig. 2 and for $(0,0.536283)$ in Fig. 3. But, $\hat{u}(t)$ is not a valid fuzzy function in Fig. 1 and Fig. 4.

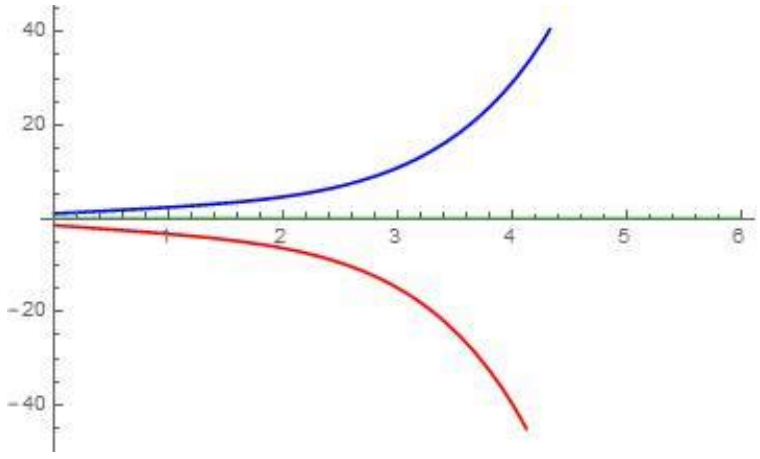


Figure 1. The solution (1,1), $\alpha = 0.7$

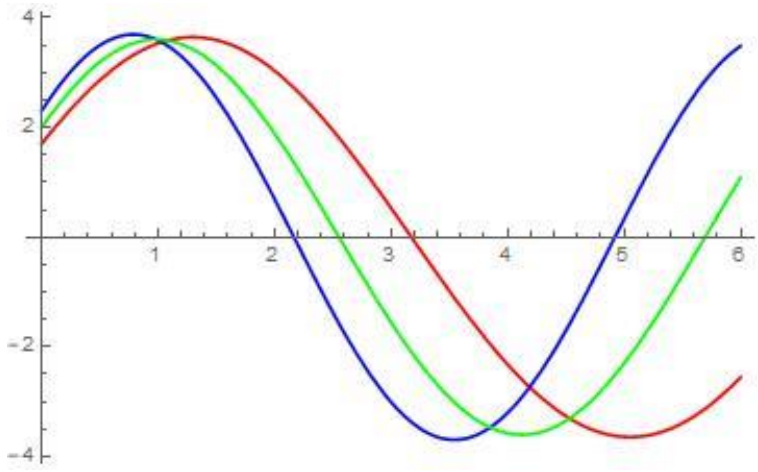


Figure 2. The solution (1,2), $\alpha = 0.7$

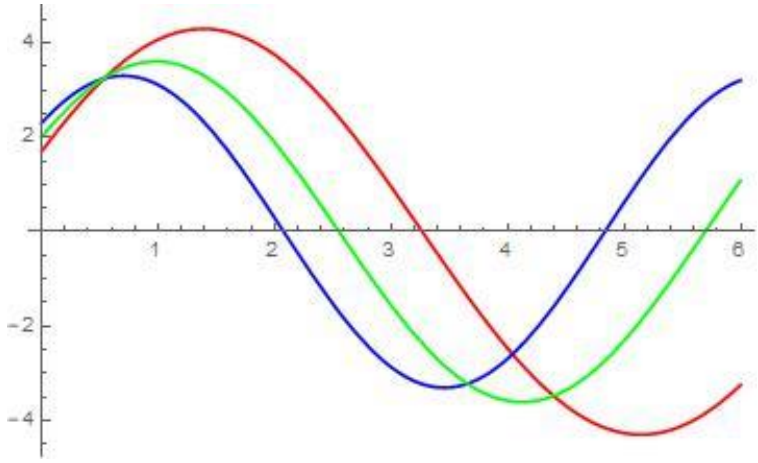


Figure 3. The solution (2,1), $\alpha = 0.7$

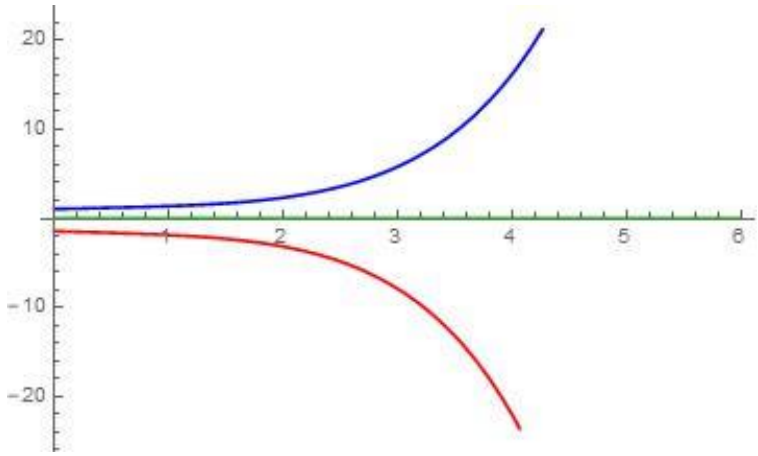


Figure 4. The solution (2,2), $\alpha = 0.7$

$$\text{red} \longrightarrow \underline{\hat{u}}_{\alpha}(t), \text{blue} \longrightarrow \overline{\hat{u}}_{\alpha}(t), \text{green} \longrightarrow \underline{\hat{u}}_{1}(t) = \overline{\hat{u}}_{1}(t)$$

5. Conclusions and Recommendations

In this study, a second order fuzzy problem was analyzed via the fuzzy Laplace transform method. We gave a numerical example. We have seen that (1,2) solution and (2,1) solution of the problem are valid fuzzy functions for all alpha-level sets in different intervals. But (1,1) solution and (2,2) solution of the problem are not valid fuzzy functions.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Akın Ö., Khaniyev T., Bayeğ S. and Türkşen B. (2016). Solving a second order fuzzy initial value problem using the heaviside function, *Turkish Journal of Mathematics and Computer Science*, 4, 16–25.

Allahviranloo T., Ahmady N. and Ahmady E. (2007). Numerical solution of fuzzy differential equations by predictor-corrector method, *Information Sciences*, 177(7), 1633-1647.

Allahviranloo T. and Ahmadi M. B. (2010). Fuzzy Laplace transforms, *Soft Computing*, 14(3), 235–243.

Allahviranloo T. and Gholami S. (2012). Note on ‘‘Generalized Hukuhara differentiability of interval-valued functions and interval differential equations’’, *Journal of Fuzzy Set Valued Analysis*, 2012, 1-4.

Bayeğ S., Mert R., Akın Ö. and Khaniyev T. (2022). On a type-2 fuzzy approach to solution of second-order initial value problem, *Soft Computing*, 26, 1671-1683.

Bede B., Rudas I. J. and Bencsik A. L. (2007). First order linear fuzzy differential equations under generalized differentiability, *Information Sciences*, 177(7), 1648–1662.

Belhallaj Z., Melliani S., Elomari M. and Chadli L. S. (2023). Application of the intuitionistic fuzzy Laplace transform method for resolution of one dimensional wave equations, *International Journal of Difference Equations*, 18(1), 211-225.

Eljaoui E. and Melliani S. (2023). A study of some properties of fuzzy Laplace transform with their applications in solving the second-order fuzzy linear partial differential equations, *Advances in Fuzzy Systems*, 2023(7868762), 1-15.

Gültekin Çitil H. (2019). Comparisons of the exact and the approximate solutions of second-order fuzzy linear boundary value problems, *Miskolc Mathematical Notes*, 20(2) 823–837.

Gültekin Çitil H. (2020). Solving the fuzzy initial value problem with negative coefficient by using fuzzy Laplace transform, *Facta Universitatis, Series: Mathematics and Informatics*, 35(1), 201-215.

Gültekin Çitil H. (2020). The problem with fuzzy eigenvalue parameter in one of the boundary conditions, *An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications*, 10(2), 159-165.

Ivaz K., Khastan A. and Nieto J. J. (2013). A numerical method for fuzzy differential equations and hybrid fuzzy differential equations, *Abstract and Applied Analysis*, 2013(735128),1-10.

Jafari R., Yu W., Razvarz S. and. Gegov A. (2021). Numerical methods for solving fuzzy equations: A survey, *Fuzzy Sets and Systems*, 404, 1–22.

Khastan A. and Nieto J. J. (2010). A boundary value problem for second order fuzzy differential equations, *Nonlinear Analysis*, 72(9-10), 3583-3593.

Khastan A., Bahrami F. and Ivaz K. (2009). New results on multiple solutions for nth-order fuzzy differential equations under generalized differentiability, *Boundary Value Problems*, 2009(395714), 1-13.

Mallak S., Attili B. and Subuh M. (2022). Numerical treatment of hybrid fuzzy differential equations subject to trapezoidal and triangular fuzzy initial conditions using Picard's and the general linear method, *Computation*, 10(168), 1-19.

Patel K. R. and Desai N. B. (2017). Solution of fuzzy initial value problems by fuzzy Laplace transform, *Kalpa Publications in Computing*, 2, 25-37.

Salahshour S. and Allahviranloo T. (2013) Applications of fuzzy Laplace transforms, *Soft Computing*, 17(1), 145-158.

Salahshour S. and Haghi E. (2010). Solving fuzzy heat equation by fuzzy Laplace transforms, *Information Processing and Management of Uncertainty in Knowledge-Based Systems. Applications, Communications in Computer and Information*, 81, 512-521.

Salgado S. A. B., Barros L. C., Esmi E. and Eduardo Sanchez D. (2019). Solution of a fuzzy differential equation with interactivity via Laplace transform, *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 37(2), 2495-2501.

Salgado S. A. B., Esmi E., Eduardo Sanchez D. and Barros L. C. (2021). Solving interactive fuzzy initial value problem via fuzzy Laplace transform, *Computational and Applied Mathematics*, 40, 1-14.

Samuel M. Y. and Tahir A. (2021). Solution of first order fuzzy partial differential equations by fuzzy Laplace transform method, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 14(2), 37 – 51.

Saqib M., Akram M., Bashir S. and Allahviranloo T. (2021). A Runge-Kutta numerical method to approximate the solution of bipolar fuzzy initial value problems, *Computational and Applied Mathematics*, 40(151), 1-43.

Onat, A. (2024). Application of a Modified Joint Unscented Kalman Filter for Parameter Estimation of a Class of Mechanical Systems. *The Black Sea Journal of Sciences*, 14(4), 2338-2357.

The Black Sea Journal of Sciences, 14(4), 2338-2357, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1561543

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Application of a Modified Joint Unscented Kalman Filter for Parameter Estimation of a Class of Mechanical Systems

Altan ONAT[1*]

Abstract

The unscented Kalman filter (UKF) is a tool for state and parameter estimation in nonlinear dynamical systems. There are two primary approaches for utilizing UKF in parameter and state estimation. The first approach is known as joint filtering, where both states and parameters are estimated concurrently. The second approach, dual filtering, involves the use of two separate filters to estimate states and parameters independently. Recently, a modified joint Unscented Kalman Filter (MJUKF) has been introduced by the author. This modified approach is applicable to a class of nonlinear systems and offers two significant advantages which are improved estimation accuracy and reduced computational complexity. This study investigates the application of the MJUKF for parameter estimation in two selected mechanical systems. The results demonstrate that the modified filter effectively estimates parameters in mechanical systems revealing its advantages over the standard joint unscented Kalman filtering method in terms of both accuracy and computational complexity.

Keywords: Unscented Kalman filter, Parameter estimation, Joint unscented Kalman filter, Coupled tank, Single link flexible joint.

Değiştirilmiş Kokusuz Kalman Filtresinin Parametre Tahmini için Bir Mekanik Sistem Sınıfına Uygulanışı

Öz

Kokusuz Kalman filtresi (KKF), doğrusal olmayan dinamik sistemlerde durum ve parametre tahmini için kullanılan bir araçtır. KKF'nin durum ve parametre tahmininde kullanılmasında iki ana yaklaşım bulunmaktadır. İlk yaklaşım hem durumların hem de parametrelerin eşzamanlı olarak tahmin edildiği birleşik filtreleme olarak bilinir. İkinci yaklaşım ise durum ve parametrelerin bağımsız olarak tahmin edildiği iki ayrı filtrenin kullanıldığı ikili filtreleme yöntemidir. Yakın zamanda, yazar tarafından Değiştirilmiş Birleşik Kokusuz Kalman Filtresi (DBKKF) tanıtılmıştır. Bu değiştirilmiş yaklaşım, doğrusal olmayan sistemlerin bir sınıfına uygulanabilir ve iki önemli avantaj sunar: iyileştirilmiş tahmin doğruluğu ve azaltılmış hesaplama karmaşıklığı. Bu çalışma, DBKKF'nin iki seçilmiş mekanik sistemde parametre tahmini için uygulanmasını incelemektedir. Sonuçlar, değiştirilmiş filtrenin mekanik sistemlerde parametreleri etkin bir şekilde tahmin ettiğini ve hem doğruluk hem de hesaplama karmaşıklığı açısından standart birleşik kokusuz Kalman filtreleme yöntemine göre avantajlarını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kokusuz Kalman Filtresi, Parametre tahmini, Birleşik kokusuz Kalman filtresi, Bağlı Tank, Tek bağlantılı esnek eklem.

[1]Eskisehir Technical University, Electrical and Electronics Engineering Department, Engineering Faculty, Eskisehir, Turkey, altanonat@eskisehir.edu.tr

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 04.10.2024 **Kabul/Accepted:** 29.11.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Introduction

The Unscented Kalman Filter (UKF) is an alternative to the extended Kalman filter (EKF) that can be used for estimation in nonlinear dynamical systems. The UKF is a derivative-free filter for nonlinear estimation, and a Jacobian matrix is not necessary for the UKF as it is for the EKF. The core of the UKF is the unscented transformation through the points that are called sigma points. UKF can have a dual purpose, and it can be used both for state estimation and parameter estimation of nonlinear systems. There are two different approaches for parameter estimation. The first approach, known as joint filtering, employs a single filter to estimate a combined state vector that includes both states and parameters. The second approach involves the use of two separate filters, running simultaneously, for state and parameter estimation. In this approach, the output of the parameter estimator feeds into the input of the state filter (Van Der Merwe, 2004). A detailed discussion about the application of both approaches for parameter estimation is given in (Onat, 2019).

Both joint and dual types of Unscented Kalman Filters (UKF) are currently considered for state and parameter estimation in the literature. These filters are used in a variety of applications, including both electrical and mechanical systems. For example, the joint approach of UKF has been utilized to estimate the parameters of synchronous generators and regulators (González-Cagigal, Rosendo-Macías, & Gómez-Expósito, 2019). A similar methodology based on the joint Unscented Kalman Filter (JUKF) is applied to detect parameters in photovoltaic modules, along with system states and the hot-spot thermal model of power transformers by (González-Cagigal, Rosendo-Macías, & Gómez-Expósito, 2022) and (Gonzólez-Cagigal, Rosendo-Macías, & Gómez-Expósito, 2022), respectively. Another noteworthy application is the estimation of respiratory rate using JUKF for individuals based on wireless signals (Uysal, Onat, & Filik, 2020). These studies serve as examples of JUKF's implementation in electrical systems. Furthermore, JUKF based parameter estimation also extends to mechanical systems, with recent applications. For example, (Onat, Voltr, & Lata, 2018) presents the use of JUKF for estimating the rolling radius of traction wheels of low-floor trams. Additionally, (Onat & Kayaalp, 2020) reports the implementation of JUKF for estimating the normal load exerted on a traction wheel of a railway vehicle based on velocity measurements. JUKF has demonstrated its potential as a promising parameter estimator for mechanical systems. Dual filters can also be used as parameter estimators for electrical and mechanical systems. The states and parameters of a multi-axle heavy vehicle are estimated based on the dual filtering approach (Pei, Chen, Yang, & Chu, 2020). The state of charge (SoC) and parameters of a battery are detected by an improved adaptive dual unscented Kalman filter scheme (Peng, Zhang, Guo, & Zhang, 2021). However, since the cross-covariance matrix between states and parameters is not estimated in the

dual filtering framework, the accuracy of the parameter estimation results can be worse compared to the joint case. This fact is discussed in detail by (Van Der Merwe, 2004) and (Onat, 2019).

When UKF is used as a parameter estimator based on a joint structure, the number of sigma points that must be created depends on the number of states and parameters. JUKF creates $2L + 1$ sigma points where L is the length of the concatenated state vector. For example, if there are four states and two parameters, the concatenated state vector has six elements, and the number of sigma points must be thirteen for the standard JUKF. The proposed modified joint unscented Kalman filter (MJUKF) decouples parameters from the state vector, however, sigma points are using the values of parameter vector. MJUKF requires nine sigma points for the given example. The reduction of sigma points provides a decrease in computational complexity. This is the first advantage of the proposed approach. Secondly, MJUKF can be applied to nonlinear systems in which there is a linear relationship between measurements and parameters, and it creates a linear transformation between measurements and parameters; thus, the accuracy of the estimation can be improved based on the selection of filter parameters. Details of this modified scheme can be found in (Onat, 2019).

In this study, the application of this modified approach has been investigated and discussed for two selected mechanical systems. These systems are chosen since the MJUKF approach is applicable to systems with a linear relationship between the estimated parameters and the measurements. First, the structure of each selected mechanical system is presented. Then, the MJUKF approach is explained. Finally, the results demonstrating the advantages of the proposed approach are provided.

2. Models and the Proposed Method

2.1. Model of the Coupled Tank System

As the first application, the coupled tank system (Seung, Atiya, Parlos, & Chong, 2017) is selected in this study. Coupled tanks include two water tanks connected to each other by an orifice. There is also another orifice at the lower tank. There is a water basin and a water pump which pumps water to the upper tank from the basin. Water flows to the second tank from the orifice of the upper tank. Pump controls the water flow into the tanks, and this flow ratio is the input to the system. A schematic of the system can be found in Figure 1.

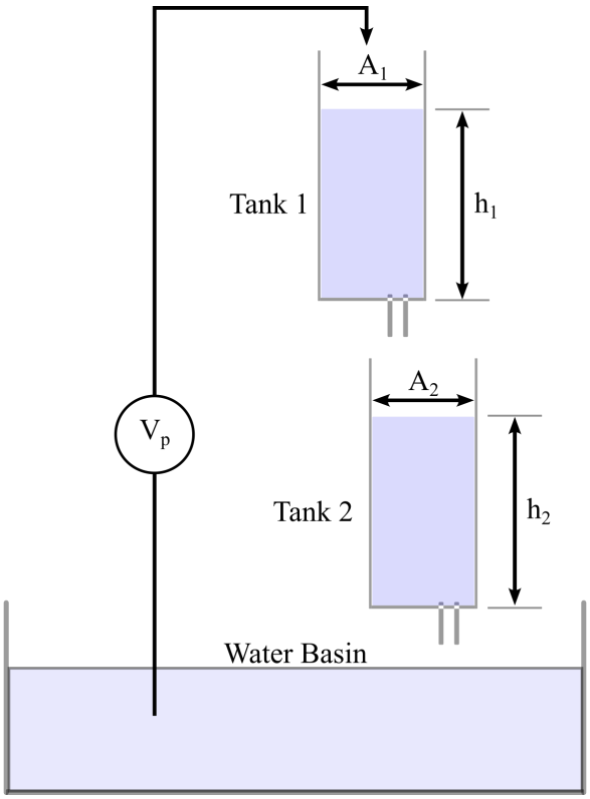


Figure 1 Schematic of the coupled tank system, adapted from (Seung, Atiya, Parlos, & Chong, 2017)

In this system, h_1 and h_2 are the water levels of the tanks. The mathematical equations of the system can be found in Equation (1) and Equation (2). System parameters that are considered can be found in Table 1.

$$\begin{aligned} \dot{h}_1 &= \frac{k_{flow} q_i - c_1 {h_1}^{1/2}}{A_1} \\ \dot{h}_2 &= \frac{c_1 {h_1}^{1/2} - c_2 {h_2}^{1/2}}{A_2} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{h}_1 \\ \dot{h}_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{-c_1 {h_1}^{1/2} + k_{flow} q_i}{A_1} \\ \frac{c_1 {h_1}^{1/2} + c_2 {h_2}^{1/2}}{A_2} \end{bmatrix} \\ \dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{-c_1 {x_1}^{1/2} + k_{flow} u}{A_1} \\ \frac{c_1 {x_1}^{1/2} + c_2 {x_2}^{1/2}}{A_2} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{-c_1}{A_1} x_1^{1/2} \\ \frac{c_1}{A_2} x_1^{1/2} + \frac{c_2}{A_2} x_2^{1/2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{k_{flow}}{A_1} \\ 0 \end{bmatrix} u \end{aligned} \tag{2}$$

Table 1 System parameters for coupled tank system, (Seung, Atiya, Parlos, & Chong, 2017)

System Parameters (Units)	Value
Cross-Sectional Areas of Tank 1, A_1 (cm^2)	15.5179
Cross-Sectional Areas of Tank 2, A_2 (cm^2)	15.5179
Orifice Coefficient of Tank 1, c_1	5
Orifice Coefficient of Tank 2, c_2	5
Pump Rate, q_i (Volts)	5
Flow Constant, k_{flow} ((cm^2/sec)/Volts)	6

2.2. Single-Link Flexible Joint Robot Model

It has been noted that the performance of most robots decreases when joint flexibility is not taken into account (Raghavan & Hedrick, 1994). This study considers the model of such a structure for estimation purposes. The relevant state-space equations for the system can be found in Equation (3) and Equation (4). In this equation, J_m is the inertia of the actuator (DC motor), J_l is the inertia of the controlled link. θ_m, ω_m, θ_l, ω_l are the angles and angular velocities of the motor and link, respectively. Angular velocities of the motor and link can differ when the torsional flexibility of the link is considered. B stands for the viscous friction in the motor bearing and back electromotive force effects. Other parameters in Equations below are given in Table 2, and an illustration of the system considered is given in Figure 2.

$$\begin{aligned}
\dot{\theta}_m &= \omega_m \\
\dot{\omega}_m &= \frac{k}{J_m}(\theta_l - \theta_m) - \frac{B}{J_m}\omega_m + \frac{K_\tau}{J_m}u \\
\dot{\theta}_l &= \omega_l \\
\dot{\omega}_l &= -\frac{k}{J_l}(\theta_l - \theta_m) - \frac{mgh}{J_l}sin(\theta_l)
\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
\dot{x} &= \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ \frac{k}{J_m}(x_3 - x_1) - \frac{B}{J_m}x_2 + \frac{K_\tau}{J_m}u \\ x_4 \\ -\frac{k}{J_l}(x_3 - x_1) - \frac{mgh}{J_l}\sin(x_3) \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} x_2 \\ \frac{k}{J_m}(x_3 - x_1) - \frac{B}{J_m}x_2 \\ x_4 \\ -\frac{k}{J_l}(x_3 - x_1) - \frac{mgh}{J_l}\sin(x_3) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{K_\tau}{J_m} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} u.
\end{aligned} \tag{4}$$

Table 2 System Parameters for a single-link robot with joint flexibility, *(Raghavan & Hedrick, 1994)* (Only K_τ is different)

System Parameters (Units)	Value
Motor Inertia, J_m (kg m^2)	3.7×10^{-3}
Link Inertia, J_l (kg m^2)	9.3×10^{-3}
Pointer mass, m (kg)	2.1×10^{-1}
Link Length, $2b$ (m)	3.0×10^{-1}
Torsional Spring Coefficient, k (Nm rad^{-1})	1.8×10^{-1}
Viscous Friction Coefficient, B (Nm V^{-1})	4.6×10^{-2}
Amplifier Gain, K_τ (Nm V^{-1})	15×10^{-2}

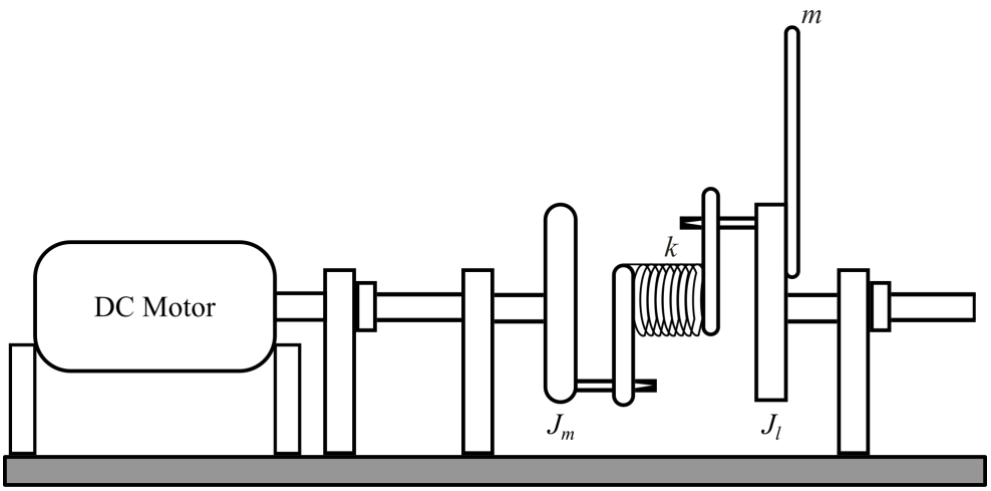


Figure 2 Representation of single-link robot with joint flexibility, adapted from (Raghavan & Hedrick, 1994)

It has been stated that the MJUKF can be considered when the measurements are linear with respect to the parameters. To show that the measurements can be written linearly in terms of the parameters, the system equations (Equation (3) and (4)) can be rewritten in the form of $\dot{x} = A\delta + B$,where δ includes the estimated parameters m and K_τ. This form can be expressed as:

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{\theta}_m \\ \dot{\omega}_m \\ \dot{\theta}_l \\ \dot{\omega}_l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{u}{J_m} \\ 0 & 0 \\ -\frac{gh}{J_l}\sin(\theta_l) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ K_\tau \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \omega_m \\ \frac{k}{J_m}(\theta_l - \theta_m) - \frac{B}{J_m}\omega_m \\ \omega_l \\ -\frac{k}{J_l}(\theta_l - \theta_m) \end{bmatrix} \quad (5)$$

A similar form can also be written for the coupled tank system. It should be noted that the estimated parameter is k_{flow}. There are four measurements and two parameters in the case of the single-link flexible joint robot model; therefore, the A matrix has dimensions 4x2. Similarly, for the coupled tank system, it must have dimensions 2x1.

2.2. Joint Unscented Kalman Filter and the Modified Filter

JUKF is a tool to estimate states and parameters of a nonlinear dynamical system, and this dynamical system in discrete (or discretized) form can be represented as:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_k &= f(\mathbf{x}_{k-1}, \mathbf{u}_{k-1}, \boldsymbol{\theta}_{k-1}) + \mathbf{q}_k \\ \mathbf{y}_k &= g(\mathbf{x}_k, \boldsymbol{\theta}_k) + \mathbf{r}_k, \end{aligned} \tag{6}$$

where $\mathbf{x}_k = \mathbf{x}(kT_s)$ is the discretized state vector with a discrete time index k and the sampling period T_s, $\mathbf{u}_k$ is the input vector, $\boldsymbol{\theta}$ is the parameter vector; model and measurement noise vectors are represented by $\mathbf{q}$ and $\mathbf{r}$, respectively. f and g are the nonlinear functions for system states and measurements, respectively as stated in (Onat, 2019).

The details of the standard JUKF as a parameter estimator is given in (Onat, 2019), and application of this standard JUKF to a mechanical system is presented in (Onat & Kayaalp, 2020). In addition, the algorithm for the JUKF can be found in Algorithm 1.

Algorithm 1. Joint Unscented Kalman Filter – Additive Noise Case (Onat & Kayaalp, 2020)

Define Filter Parameters
$L \leftarrow 3$ ▷ L is the dimension of state vector
$\alpha \leftarrow 1$ ▷ $(10^{-4} \leq \alpha \leq 1)$
$\kappa \leftarrow 0$ ▷ (generally $\kappa = 3 - L$)
$\beta \leftarrow 2$
$\lambda \leftarrow \alpha^2(L + \kappa) - L$
$\gamma \leftarrow \sqrt{L + \lambda}$
$W_0^{(m)} \leftarrow \dfrac{\lambda}{L + \lambda}$
$W_0^{(c)} \leftarrow \dfrac{\lambda}{L + \lambda} + 1 - \alpha^2 + \beta$
    for $i \leftarrow \{1, \cdots, 2L\}$ **do**
        $W_i^{(m)} \leftarrow W_i^{(c)} \coloneqq \dfrac{1}{2(L + \lambda)}$
    end for
End
function UKF$(\hat{\mathbf{x}}, \dot{\hat{\mathbf{x}}}, \mathbf{P})$
    Initialize
        $\hat{\mathbf{x}}_0 \leftarrow \mathrm{E}[\mathbf{x}_0]$
        $\mathbf{P}_0 \leftarrow \mathrm{E}[(\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0)(\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0)^T]$
    End
end function
function Sigma Points$(\hat{\mathbf{x}}, \mathbf{P})$
    Define
        $\mathbf{S}_{k\text{-}1} \leftarrow \sqrt{\mathbf{P}_{k\text{-}1}}$
    End
    for $k \in \{1, \cdots, \infty\}$ **do**
        $\boldsymbol{\chi}_{k-1} \leftarrow [\hat{\mathbf{x}}_{k-1}, \hat{\mathbf{x}}_{k-1} + \gamma\mathbf{S}_{k\text{-}1}, \hat{\mathbf{x}}_{k-1} - \gamma\mathbf{S}_{k\text{-}1}]$
    end for
end function

function Time Update($\boldsymbol{\chi}_{k-1}$, $\boldsymbol{P}$, $\mathbf{Q}$)

$\boldsymbol{\chi}^{*}_{k|k-1} \leftarrow \boldsymbol{f}(\boldsymbol{\chi}_{k-1}, u_{k-1})$

$\widehat{\boldsymbol{x}}^{-}_{k} \leftarrow \sum_{\boldsymbol{i=0}}^{\boldsymbol{2L}} \mathbf{W}_i^{(m)} \boldsymbol{\chi}^{*}_{i,k|k-1}$

$\mathbf{P}^{-}_{k} \leftarrow \sum_{\boldsymbol{i=0}}^{\boldsymbol{2L}} \mathbf{W}_i^{(c)} \left(\boldsymbol{\chi}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{x}}^{-}_{k}\right)\left(\boldsymbol{\chi}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{x}}^{-}_{k}\right)^{T} + \mathbf{Q}$

end function

function Measurement Update$\left(\boldsymbol{\chi}^{*}_{k|k-1}, \mathbf{R}\right)$

$\boldsymbol{\Upsilon}^{*}_{k|k-1} \leftarrow h\left(\boldsymbol{\chi}^{*}_{k|k-1}, \mathbf{u}_{k-1}\right)$

$\hat{\mathbf{y}}^{-}_{k} \leftarrow \sum_{\boldsymbol{i=0}}^{\boldsymbol{2L}} \mathbf{W}_i^{(m)} \boldsymbol{\Upsilon}^{*}_{i,k|k-1}$

$\mathbf{P}_{\tilde{\mathbf{y}}_k,\tilde{\mathbf{y}}_k} \leftarrow \sum_{\boldsymbol{i=0}}^{\boldsymbol{2L}} \mathbf{W}_i^{(c)} \left(\boldsymbol{\Upsilon}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{y}}^{-}_{k}\right)\left(\boldsymbol{\Upsilon}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{y}}^{-}_{k}\right)^{T} + \mathbf{R}$

$\mathbf{P}_{x_k,y_k} \leftarrow \sum_{\boldsymbol{i=0}}^{\boldsymbol{2L}} \mathbf{W}_i^{(c)} \left(\boldsymbol{\chi}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{x}}^{-}_{k}\right)\left(\boldsymbol{\Upsilon}^{*}_{i,k|k-1} - \hat{\mathbf{y}}^{-}_{k}\right)^{T}$

$\mathbf{K}_k \leftarrow \mathbf{P}_{x_k,y_k}\mathbf{P}^{-1}_{\tilde{\mathbf{y}}_k,\tilde{\mathbf{y}}_k}$

$\hat{\mathbf{x}}_k \leftarrow \hat{\mathbf{x}}^{-}_{\boldsymbol{k}} + \mathbf{K}_k(\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}^{-}_{k})$

$\mathbf{P}_k \leftarrow \mathbf{P}^{-}_{k} - \mathbf{K}_k\mathbf{P}_{\tilde{\mathbf{y}}_k,\tilde{\mathbf{y}}_k}\mathbf{K}^{T}$

end function

The main difference and novelty of the MJUKF is the incorporation of the parameter vector in the algorithm. Figure 3 illustrates this difference based on block diagrams. In JUKF, parameters are concatenated to the state vector, and estimation is done based on this vector. The MJUKF approach creates another sigma point vector for the parameter estimation. This vector can be given as

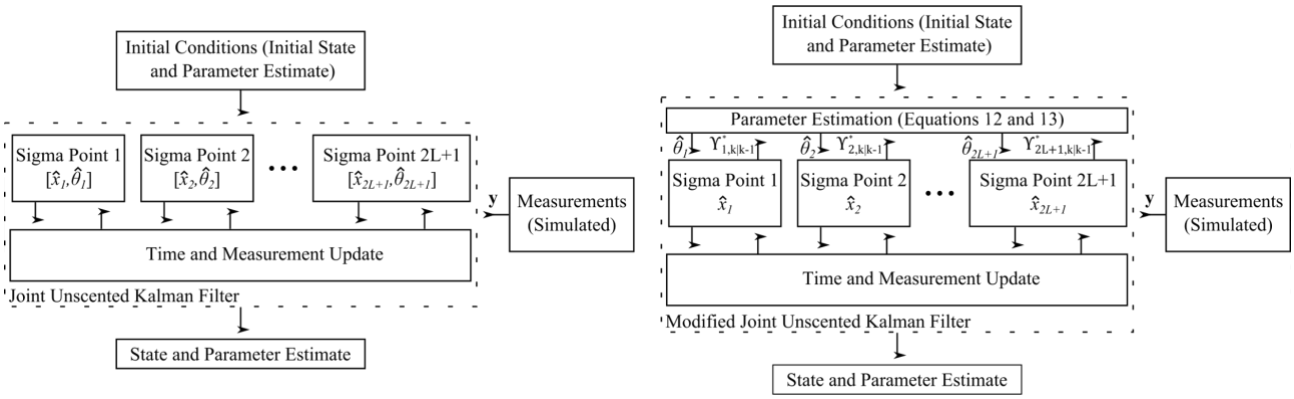


Figure 3 Comparison of JUKF and MJUKF based on block diagrams

$$\boldsymbol{\chi}_{\theta} = \begin{bmatrix} \widehat{\boldsymbol{\theta}}_1 \\ \widehat{\boldsymbol{\theta}}_2 \\ \vdots \\ \widehat{\boldsymbol{\theta}}_{\mathrm{n}} \end{bmatrix}, n = 2L + 1. \tag{7}$$

$\boldsymbol{\chi}_\theta$ represents the sigma point vector for parameters. L is the number of states in this case. Initial determination of the parameter vector can be written as

$$\widehat{\boldsymbol{\theta}}_i = \left(\widehat{\boldsymbol{\theta}}_0 - \mathbf{p}_\theta(L+1)\right) + \mathbf{p}_\theta i. \quad i = 1, \cdots, 2L+1 \tag{8}$$

i is the parameter vector index, $\mathbf{p}_\theta$ is a row vector containing initial parameter error covariance, $\widehat{\boldsymbol{\theta}}_0$ is the initial parameter estimate. After creating the parameter sigma points, the parameter sigma point is appended to the state sigma point matrix as $\boldsymbol{\chi}_{k-1}^{\dagger} = [\boldsymbol{\chi}_{k-1} | \boldsymbol{\chi}_\theta]$. Then, $\boldsymbol{\chi}_{k-1}^{\dagger}$ is propagated through the nonlinear function f of the system. The sigma point vector is also updated for the measurement sigma point as $\boldsymbol{\Upsilon}_{k|k-1}^{*} = g\left(\boldsymbol{\chi}_{k|k-1}^{*}\right)$. MJUKF updates the parameters in the parameter sigma point by considering the following rule:

$$\boldsymbol{\chi}_{\theta_{i,k}} = \widehat{\boldsymbol{\theta}}_{k-1} - \xi T\left(\mathbf{y}_k - \boldsymbol{\Upsilon}_{i,k|k-1}^{*}\right), i = 1, \ldots, 2L+1 \tag{9}$$

where ξ is a scaling parameter, T is a transformation matrix which transforms the error between the measurements $\mathbf{y}_k$ and the measurement sigma points $\boldsymbol{\Upsilon}_{i,k|k-1}^{*}$ at discrete time k. The selection of the parameters ξ and T is discussed in detail by (Onat, 2019). The last step of the MJUKF is the estimation of the parameter sigma point vector.

$$\widehat{\boldsymbol{\theta}}_k = \frac{1}{2L+1} \sum_{i=0}^{2L} \boldsymbol{\chi}_{\theta_i}. \tag{10}$$

Decoupling the parameters from sigma point vector in MJUKF results in less calculation of the nonlinear function f of the system. As an example, if there are four system states and two parameters, JUKF requires thirteen function evaluations, whereas MJUKF requires nine function evaluations. This modification provides a reduction in computational complexity of the estimator. Furthermore, proper selection of the parameters ξ and T presents an increase in accuracy of the estimator.

Readers are referred to the Algorithm 1 given in (Onat, 2019) for the structure of MJUKF. In addition, source codes for the application of this method to two dynamical systems have been provided by (Onat, 2020).

3. Findings and Discussion

To demonstrate the effectiveness of MJUKF against JUKF, measurements from the mechanical systems are required. Simulations based on the dynamical equations of these systems were created.

Gaussian noise was added to the simulated system states to form simulated measurements for testing JUKF and MJUKF. All simulations and estimators were coded in Python and run on an HP Z420 workstation (HP, 2024). Source codes to run and verify simulations and estimators can be found in (Onat, 2024).

To solve the differential equations of the given mechanical systems, a modified method based on the combination of the trapezoidal and the second-order backward Euler Method (abbreviated as I-TR-BDF2) is considered in this study (Onat & Örüklü, 2023). The dynamical equations for the coupled tank system and single-link flexible joint robot model have been solved using this numerical method.

After obtaining the solution for the system states, simulated measurements are created by adding Gaussian noise to the corresponding system states. The signal-to-noise ratio for both systems is 30 dB. The noisy simulated measurements are then presented in figures to demonstrate the simulation results.

First, the coupled tank system is simulated. It should be noted that the input u in Equation (2) corresponds to the pump rate q_i, which is constant and has units of Volts. This system has two states. The total simulation time for the system is 200 s, and the step size is set to 1 ms. The simulated measurements obtained by adding noise to the simulation results can be seen in Figure 4.

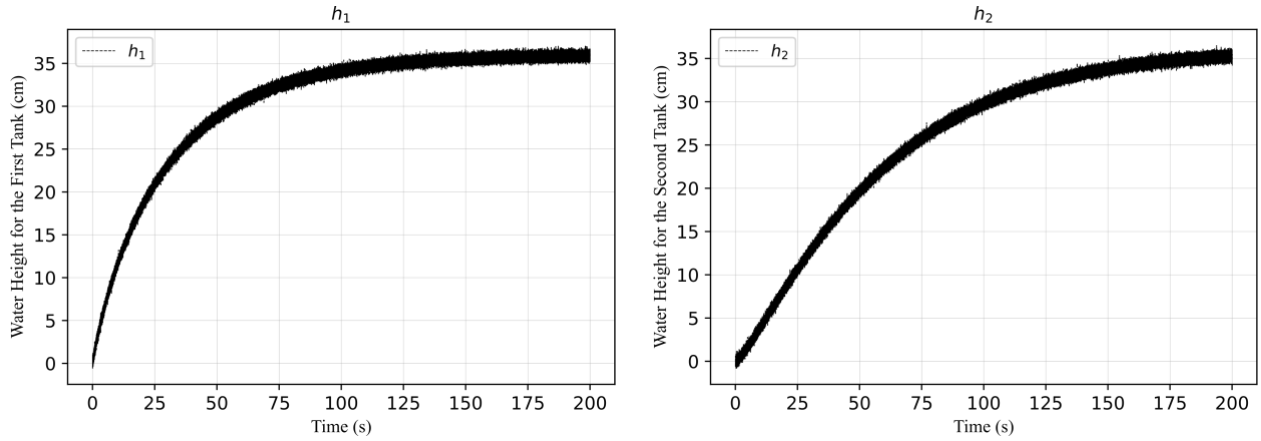


Figure 4 Simulated measurements for the coupled tank system, water levels for the first and the second tank

To simulate the single-link flexible joint robot, the input to the system has been set as $u = 5\sin(2\pi f t)$. Here, the frequency f is 1 Hz, and t is the discretized time index, denoted as kT_s in the previous section. In these simulations, the step size is set to 1 ms, and the total simulation time in this case is 20 s. The results of the simulation for the system states are presented in Figure 5 and Figure 6. Since the level of the noise (30 dB) is the same for all states, its effect is more apparent in Figure 5 than in Figure 6.

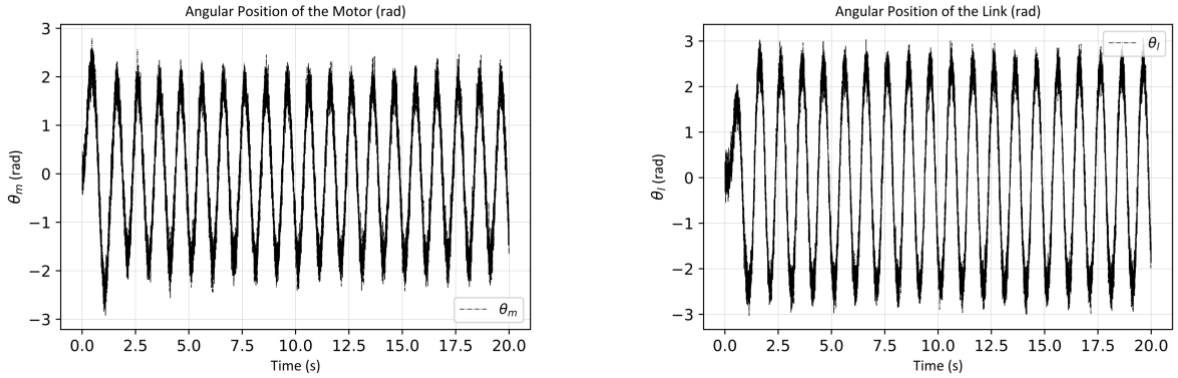


Figure 5 Simulated measurements (angular positions) for the single-link flexible joint robot

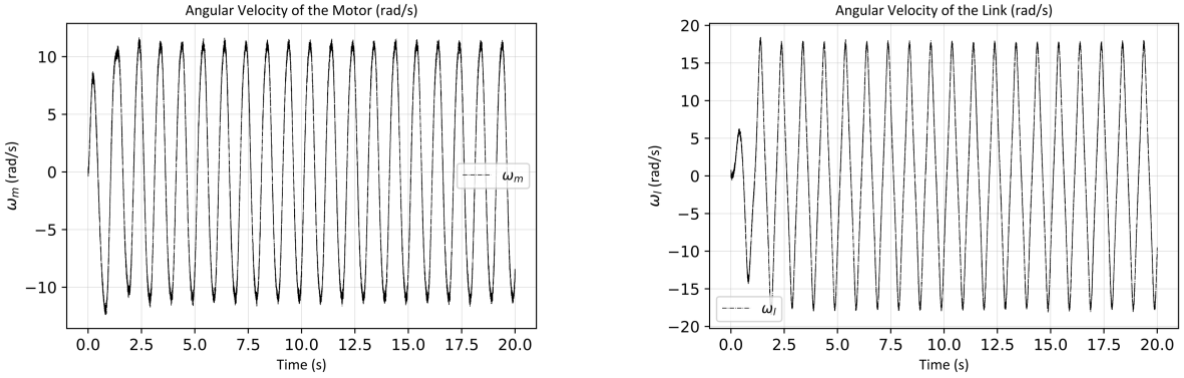


Figure 6 Simulated measurements (angular velocities) for the single-link flexible joint robot

In both cases, these results are saved and considered as the noisy measurements that can be taken from the physical system. They are used in the measurement update part of both unscented Kalman filter-based parameter estimation approaches.

The state estimation for these mechanical systems is not the focus of this modified approach. However, the state estimation results of the coupled tank system for both JUKF and MJUKF are presented in Figure 7 and Figure 8. It can be seen that both filters can effectively estimate the states of the coupled tank system. Therefore, the state estimation results for the single-link flexible joint robot model are not reported in this paper. All the initial parameters and conditions are the same for both filters. The initial state and parameter, model, and measurement noise covariance matrices are also same for both filters; initial state estimates are set to zero. Thus, a fair comparison can be made between the performance of both estimators. The initial state covariance matrix for the application of JUKF to the coupled tank system can be given as

$$\mathbf{P}_0 = \begin{bmatrix} 10^{-5} & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-5} & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-1} \end{bmatrix}. \tag{11}$$

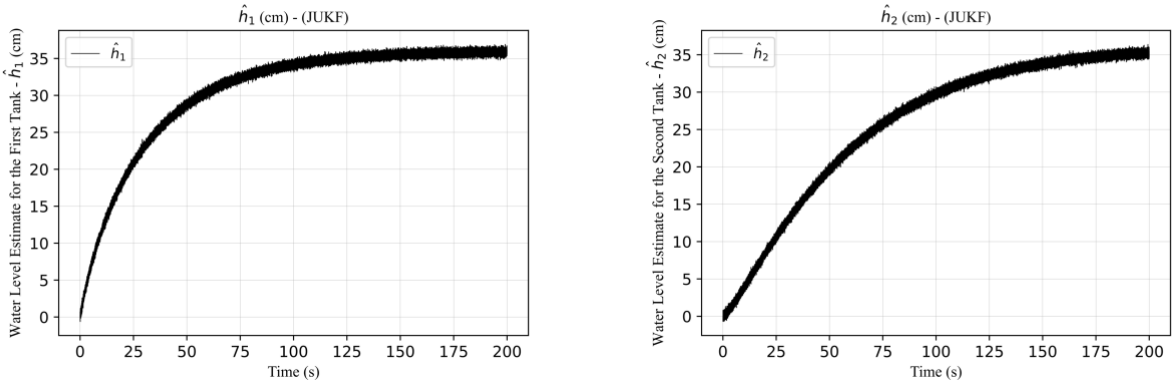


Figure 7 State estimation results for the coupled tank system based on JUKF

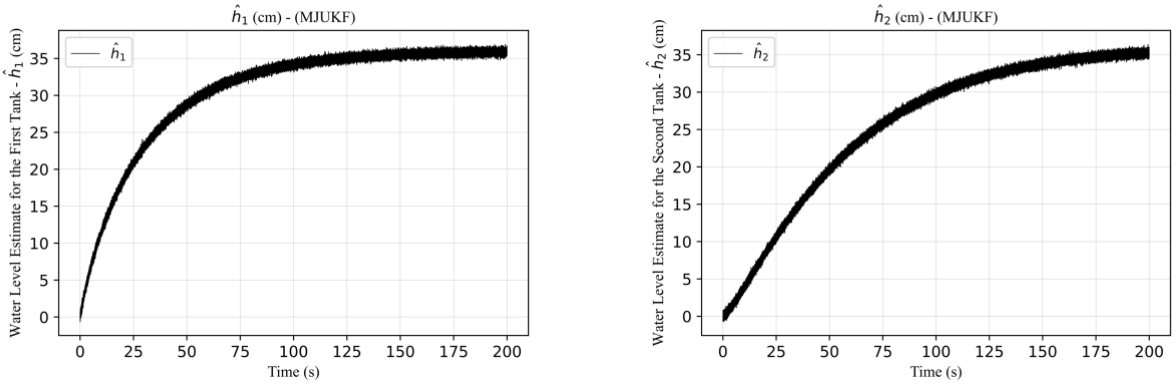


Figure 8 State estimation results for the coupled tank system based on MJUKF

It must be noticed that the first two diagonal elements are also same for the initial state covariance matrix of MJUKF. The third diagonal element of the above equation is related to the initial parameter covariance. MJUKF uses another vector (since there is one parameter to be estimated, it is a scalar) for this purpose, denoted as $\mathbf{p}_\theta$ previously. $\mathbf{p}_\theta$ is selected as $\mathbf{p}_\theta = 10^{-1}$ for MJUKF so that the level of initial parameter covariances is same for both filters. In each case, measurements from the coupled tank system are assumed to be taken once every two samples. Therefore, the sampling rate is assumed to be 2 ms (500 Hz) for both filters. The model and measurement noise covariances are given as

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \begin{bmatrix} 10^{-5} & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-5} & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-5} \end{bmatrix}, \\ \mathbf{R} &= \begin{bmatrix} 10^{-7} & 0 \\ 0 & 10^{-7} \end{bmatrix}. \end{aligned} \tag{12}$$

In Equation (12) $\mathbf{Q}$ is given for JUKF, and the last diagonal entry can be omitted for MJUKF. $\mathbf{R}$ is the same for both filters.

Two additional parameters related to MJUKF are needed and they are specified in Equation (9). ξ is selected as −1 and the transformation matrix (which is a vector for the coupled tank system) T is chosen as

$$T = [0.8 \quad 0.2]. \tag{13}$$

The selection of ξ and T is discussed in detail in (Onat, 2019). These parameters are chosen based on the explanations provided in (Onat, 2019). One approach for the selection of the T matrix is to evaluate the relationship between the measurements and the parameters, which can be obtained by a Jacobian matrix (Onat, 2019) and it is expressed as

$$\mathbf{J}(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n) = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial g_1}{\partial \theta_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial g_m}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial g_m}{\partial \theta_n} \end{bmatrix}, \tag{14}$$

where m represents the number of measurement functions and n refers to the number of parameters estimated. Obviously, this approach can be considered when parameters explicitly appear in measurement equation. By interpreting the Jacobian matrix, the transformation matrix T can be expressed as

$$\begin{aligned} T &= \begin{bmatrix} t_{11} & \cdots & t_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{n1} & \cdots & t_{nm} \end{bmatrix}, \\ \sum_{j=1}^{m} t_{ij} &= 1. \quad i = 1, \dots, n \end{aligned} \tag{15}$$

The last equation simply indicates that the effect of parameter changes on measurements must be taken into account. If a parameter has a more significant impact on a measurement than the other parameters, the corresponding value for that parameter in transformation matrix T must be selected higher than the values for other parameters. From Equation (13), it can be concluded that the influence of the first measurement on parameter estimation is greater than that of the second measurement.

Parameter estimation (coupled tank system) results for both JUKF and MJUKF can be found in Figure 9. The initial parameter estimate k_{flow} is 2 for both estimators. The root mean squared error (RMSE) of the parameter estimates with respect to the real parameter value is considered as the evaluation and comparison metric and it is expressed as

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(\theta-\hat{\theta}_i\right)^2}{N}}, \tag{16}$$

where θ is the actual value and N is the number of samples.

The results for the parameter estimation of the coupled tank system are given in Table 3. It can be seen from the results that MJUKF provides a parameter estimate with less RMSE compared to JUKF. While improving the accuracy in terms of RMSE, MJUKF also enhances the computational complexity. To evaluate computation time, each method is run twenty times, and the average elapsed time is given in Table 3.

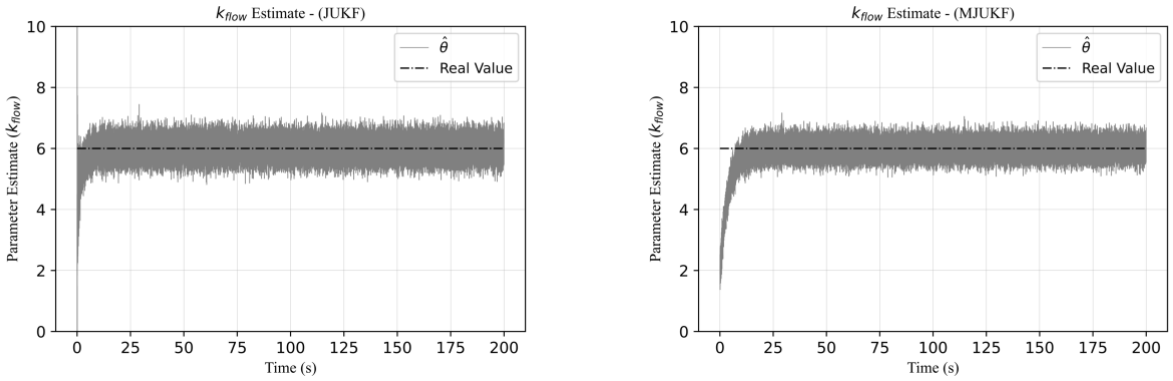


Figure 9 Parameter estimation results for the coupled tank system (JUKF result on the left figure and MJUKF result on the right figure)

Table 3 Comparison of the parameter estimate (k_{flow}) of the estimators for coupled tank system.

Metric	JUKF	MJUKF
RMSE	0.2919	0.2434
Computation Time (s)	77.696	71.191

The state estimation results for the single-link flexible joint robot are not presented here for clarity. In this case, it can be seen from the given state space equations (Equation (4)) that there are a total of four states. It has been assumed that all states of the system are measurable. The parameter estimation is carried out for two parameters of the single-link flexible joint robot: the amplifier gain K_τ and the pointer mass m. The initial state covariance matrix for the application of JUKF to the single-link flexible joint robot can be given as

$$\mathbf{P}_0 = \begin{bmatrix} 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.001 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.001 \end{bmatrix}. \tag{17}$$

It should be noted that this system includes four states and two parameters to be estimated. Therefore, the last two diagonal elements of the initial state covariance matrix are for the parameter estimates. MJUKF uses another vector for $\mathbf{p}_\theta$ the parameter estimation. It is selected as $\mathbf{p}_\theta = [0.01 \quad 0.01]$. As in the first application, all conditions are the same for both JUKF and MJUKF. The model and measurement noise covariance matrices are given as

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 10^{-5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-5} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^{-5} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10^{-5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10^{-5} \end{bmatrix},$$
$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 10^{-3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^{-3} \end{bmatrix}. \tag{18}$$

The equation above includes **Q** for JUKF. Since there are two parameters to be estimated, the last two rows and columns can be omitted from **Q** for the application of MJUKF. **R** is the same for both filters.

For MJUKF, the parameter ξ is selected as $\xi = -0.0025$, and the transformation matrix T is chosen as

$$T = \begin{bmatrix} 0.3 & 0.3 & 0.2 & 0.2 \\ 0.2 & 0.2 & 0.3 & 0.3 \end{bmatrix}. \tag{19}$$

Parameter estimation results for this case are given in Figure 10 and Figure 11. In each case, measurements are assumed to be taken once every five samples. Therefore, the sampling rate is 5 ms (200 Hz) for both filters. The step size for the solution is also the same for this system, and it is 1 ms.

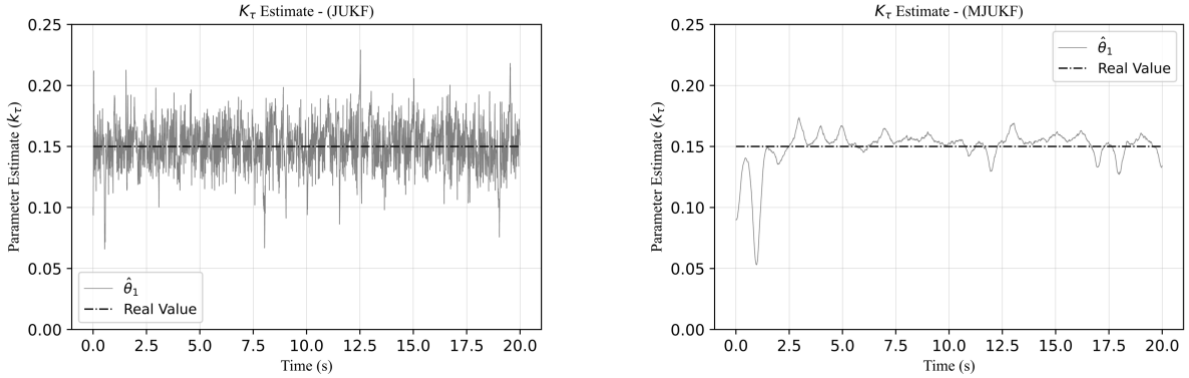


Figure 10 Parameter (K_τ) estimation results for the single-link flexible joint robot

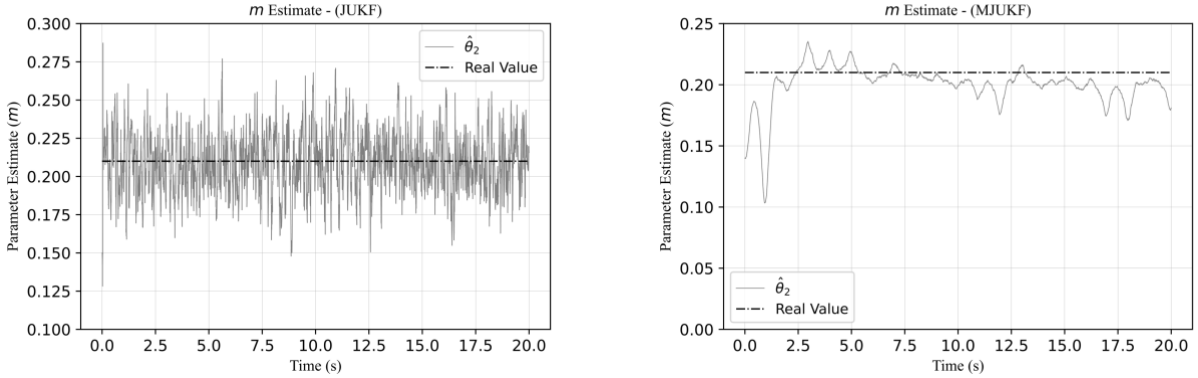


Figure 11 Parameter (m) estimation results for the single-link flexible joint robot

It is evident from Table 4 that MJUKF significantly improves the parameter estimation results in terms of RMSE and computation time. Computation time decreases more than the first application case (coupled tank system) since the number of parameters to be estimated is higher than the first application. The trends for parameter estimation of the coupled tank system with both JUKF and MJUKF are the same, as shown in Figure 9. However, in the second case, the trend for MJUKF is smoother than for JUKF. The main reason is the selection of the scaling parameter ξ along with the transformation matrix T. For the coupled tank system, the scaling parameter is selected as unity, whereas, for the single-link flexible joint robot, it is a small value $\xi = -0.0025$. This selection provides a smoothing effect in the application of MJUKF to the single-link flexible joint robot.

Table 4 Comparison of the parameter estimates (K_τ and m) of the estimators for single–link flexible joint robot.

Metric	JUKF	MJUKF
RMSE (K_τ)	0.0177	0.008
RMSE (m)	0.019	0.01233
Computation Time (s)	4.337	3.717

To demonstrate the performance of the MJUKF in cases of parameter changes, an additional simulation study has been defined. In this case, it is assumed that at $t = 5$ seconds, the system

parameters of the single-link flexible joint robot change. After five seconds, the mass changes from $m = 2.1 \times 10^{-1}$ to $m = 3 \times 10^{-1}$, and the amplifier gain changes from $K_\tau = 15 \times 10^{-2}$ to $K_\tau = 10 \times 10^{-2}$. It is evident from Figure 12 and Figure 13 that the parameter estimates of the JUKF and MJUKF can both track the parameter changes of the physical system.

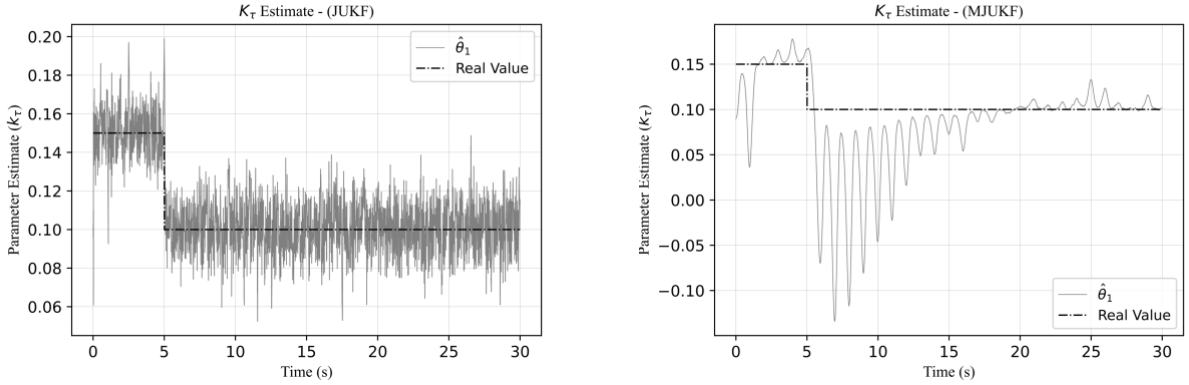


Figure 12 Parameter (K_τ) estimation results for the single-link flexible joint robot, at time $t = 5$ seconds parameter value changes

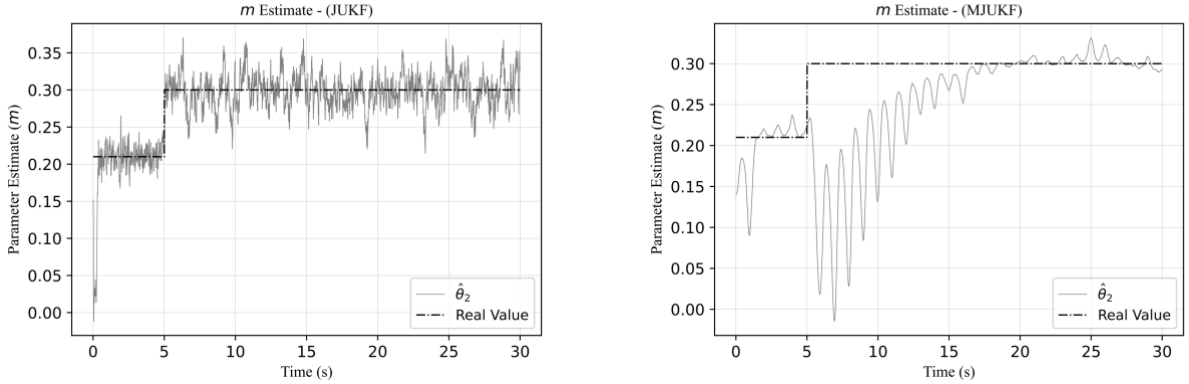


Figure 13 Parameter (m) estimation results for the single-link flexible joint robot, at time $t = 5$ seconds parameter value changes

The convergence of the MJUKF in this case is evidently slow due to the choice of the scaling parameter ξ. As a result, the estimation duration is extended to 30 seconds for both JUKF and MJUKF.

It should again be noted that the scaling parameter ξ is critical for parameter estimation by MJUKF. A value of ξ that is too large may lead to system instability and accuracy issues, while a value that is too small may slow convergence. Therefore, estimation performance strongly depends on this parameter (Onat, 2019). In cases of parameter change, ξ can be set to -0.0035 for the MJUKF to achieve faster convergence. Although $\xi = -0.0025$, as used in the previous simulation study, it also leads to convergence, $\xi = -0.0035$ is chosen here to both demonstrate the adaptability of MJUKF to parameter changes and illustrate its performance with a properly selected filter parameter.

As shown in Figure 14, MJUKF responds to parameter changes more quickly, and accurately under steady-state conditions. Future work for the MJUKF includes the development of an adaptive scaling parameter.

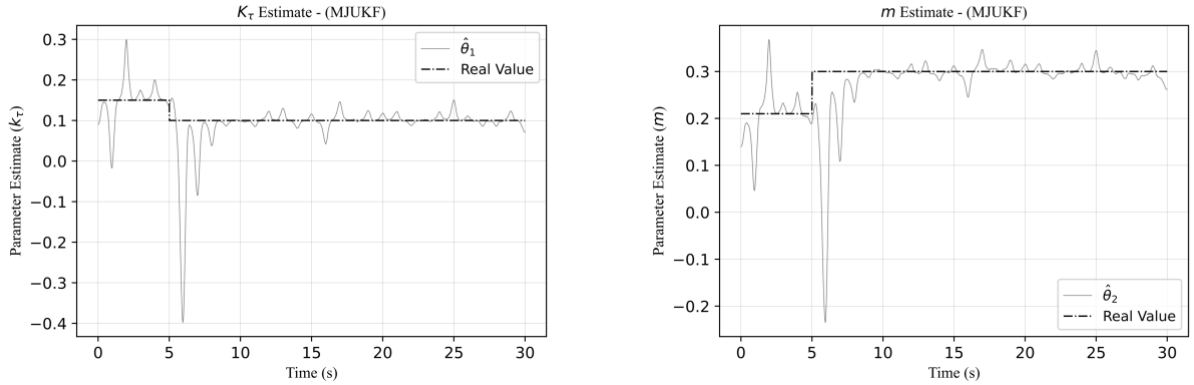


Figure 14 Parameter estimation results for the single-link flexible joint robot with MJUKF, at time $t = 5$ seconds parameter value changes and the scaling parameter is $\xi = -0.0035$

In short, the results demonstrate that MJUKF is a promising alternative to standard JUKF for parameter estimation of a class of nonlinear mechanical systems when there is a linear relationship with the measurements and the estimated parameters.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, a modified joint unscented Kalman filter-based parameter estimator is applied to two selected mechanical systems. This method has been previously applied to other dynamical systems in (Onat, 2019). To the author's knowledge, this is the first study in which this modified scheme is applied for the parameter estimation of such mechanical systems.

It should be noted that the modified approach used here can be applied to systems where there is a linear relationship between the measurements and the parameters. The results reveal that the MJUKF can estimate the parameters of such mechanical systems more accurately than the JUKF. Not only the MJUKF improves accuracy, but it also decreases computational complexity. These results are presented in Table 3 and Table 4.

Acknowledgements

The author thanks his student, Batuhan Mert Düzen, for preparing the figures of the considered mechanical systems. The author would also like to thank Kerim Örüklü for proofreading the text.

The author used ChatGPT (GPT-3, OpenAI's large-scale language-generation model) to correct typographical, grammatical, and other types of errors in this text. The author reviewed, edited, and revised the corrections made by ChatGPT and takes ultimate responsibility for the content of this publication.

Authors' Contributions

The author was solely responsible for all aspects of this research, including conceptualization, methodology, data collection, data analysis, and manuscript writing.

Statement of Conflicts of Interest

The author declares that there are no conflicts of interest associated with this work.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

González-Cagigal, M. A., Rosendo-Macías, J. A., & Gómez-Expósito, A. (2019). Parameter estimation of fully regulated synchronous generators using unscented Kalman filters. Electric power systems research, 168, 210–217.

González-Cagigal, M. Á., Rosendo-Macías, J. A., & Gómez-Expósito, A. (2022). State and Parameter Estimation of Photovoltaic Modules using Unscented Kalman Filters. RE&PQJ, 20.

Gonzólez-Cagigal, M. Á., Rosendo-Macías, J. A., & Gómez-Expósito, A. (2022). Parameter estimation for hot-spot thermal model of power transformers using unscented Kalman filters. Journal of Modern Power Systems and Clean Energy, 11, 634–642.

HP. (2024, April 01). HP Z420 Workstation Product Specifications. Retrieved from https://support.hp.com/us-en/document/c03277050

Onat, A. (2019). A novel and computationally efficient joint unscented Kalman filtering scheme for parameter estimation of a class of nonlinear systems. Ieee Access, 7, 31634–31655.

Onat, A. (2020). Source Code: A Novel and Computationally Efficient Joint Unscented Kalman Filtering Scheme for Parameter Estimation of a Class of Nonlinear Systems. Retrieved from https://github.com/altanonat/MJUKF

Onat, A. (2024). Source Code: Application of a Modified Joint Unscented Kalman Filter for Parameter Estimation of a Class of Mechanical Systems. Retrieved from Github: https://github.com/altanonat/mjukf-application

Onat, A., & Kayaalp, B. T. (2020). A joint unscented Kalman filter-based dynamic weigh in motion system for railway vehicles with traction. IEEE Sensors Journal, 21, 15709–15718.

Onat, A., & Örüklü, K. (2023). A New Numerical Approach for Simulation of Power Electronics Converters. 14th International Conference on electrical and Electronics Engineering (ELECO) (pp. 1-5). IEEE.

Onat, A., Voltr, P., & Lata, M. (2018). An unscented Kalman filter-based rolling radius estimation methodology for railway vehicles with traction. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit, 232, 1686–1702.

Pei, X., Chen, Z., Yang, B., & Chu, D. (2020). Estimation of states and parameters of multi-axle distributed electric vehicle based on dual unscented Kalman filter. Science progress, 103, 0036850419880083.

Peng, N., Zhang, S., Guo, X., & Zhang, X. (2021). Online parameters identification and state of charge estimation for lithium-ion batteries using improved adaptive dual unscented Kalman filter. International Journal of Energy Research, 45, 975–990.

Raghavan, S., & Hedrick, J. K. (1994). Observer design for a class of nonlinear systems. International Journal of Control, 59, 515–528.

Seung, J.-H., Atiya, A. F., Parlos, A. G., & Chong, K.-T. (2017). Identification of unknown parameter value for precise flow control of Coupled Tank using Robust Unscented Kalman filter. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 18, 31–38.

Uysal, C., Onat, A., & Filik, T. (2020). Non-contact respiratory rate estimation in real-time with modified joint unscented Kalman filter. Ieee Access, 8, 99445–99457.

Van Der Merwe, R. (2004). Sigma-point Kalman filters for probabilistic inference in dynamic state-space models. Oregon Health & Science University.

Düzdar, İ., Özdemir Cihan, T. (2024). Cam Sektöründe Müşteri Şikayetlerindeki Hata Oranlarına Pareto ve HTEA Uygulaması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(4), 2358-2377.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 14(4), 2358-2377, 2024. DOI: 10.31466/kfbd.1262078

KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences
ISSN (Online): 2564-7377 https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd

Araştırma Makalesi / Research Article

Cam Sektöründe Müşteri Şikayetlerindeki Hata Oranlarına Pareto ve HTEA Uygulaması

İrem DÜZDAR[1*], Tuğçe ÖZDEMİR CİHAN[2*]

Öz

Kalite iyileştirme, bir işletmenin ürün veya hizmet kalitesini artırmaya yönelik süreçleri ifade eder. Bu süreçte hataların nedenleri ve etkileri analiz edilerek önleyici tedbirler geliştirilir. Pareto analizi, en fazla soruna yol açan az sayıdaki unsuru belirlemek için kullanılan bir istatistiksel tekniktir ve kalite iyileştirme çalışmalarında öncelikli hataların tespitinde önemlidir. Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) ise hataların tanımlanması, etkilerinin değerlendirilmesi ve önlenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Cam üretim sektöründe faaliyet gösteren Düzce Cam San. ve Tic. A.Ş., müşteri şikayetlerine dayalı kalite iyileştirme sürecinde Pareto analizi ve HTEA tekniklerinden faydalanmıştır. Bu süreçte, hataların türleri, nedenleri ve etkileri detaylı olarak incelenmiş, önleyici tedbirler uygulanmıştır. Sonuç olarak, hata oranı azalırken müşteri memnuniyeti artmış ve firmanın rekabet gücü yükselmiştir. Bu çalışmalar, cam üretim sürecinin verimliliğini artırırken sektör için örnek teşkil edecek bir kalite yönetimi modeli sunmuştur. Ayrıca, müşteri odaklı yaklaşımıyla sektördeki genel kalite standartlarının geliştirilmesine ve rekabet avantajının artırılmasına katkı sağlamıştır. Bu kapsamda, Düzce Cam San. ve Tic. A.Ş.'nin kalite iyileştirme çalışmaları, sektördeki firmalar için değerli bir rehber niteliği taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: HTEA, Kalite İyileştirme, Pareto Analizi, Cam Üretimi.

Application of Pareto and FMEA to the Defect of Customer Complaints in the Glass Industry

Abstract

Quality improvement refers to processes aimed at enhancing the quality of a company's products or services. This process involves analyzing the causes and effects of errors and developing preventive measures. Pareto analysis is a statistical technique used to identify a small number of factors causing the most significant issues and is critical for determining priority errors in quality improvement efforts. Failure Modes and Effects Analysis (FMEA), on the other hand, is a method used to identify, evaluate, and prevent the potential effects of errors. Düzce Cam San. ve Tic. A.Ş., operating in the glass manufacturing sector, utilized Pareto analysis and FMEA techniques in its quality improvement process, which was based on customer complaints. In this process, the types, causes, and effects of errors were thoroughly examined, and preventive measures were implemented. As a result, the error rate decreased, customer satisfaction improved, and the company's competitive strength increased. These efforts not only enhanced the efficiency of the glass production process but also presented a quality management model that serves as an example for the sector. Furthermore, with its customer-focused approach, the company contributed to the improvement of general quality standards in the industry and the enhancement of competitive advantages. In this context, the quality improvement initiatives of Düzce Cam San. ve Tic. A.Ş. offer valuable guidance for other companies in the sector.

Keywords: FMEA, Quality Improvement, Pareto Analysis, Glass Manufacturing.

[1]Düzce Üniversite, Mühendislik Fakültesi, Düzce, Türkiye, iremduzdar@gmail.com
[2]Düzce Üniversite, Mühendislik Fakültesi, Düzce, Türkiye, tugcee1508@gmail.com

[*]Sorumlu Yazar/Corresponding Author
Geliş/Received: 08.03.2023 **Kabul/Accepted:** 18.09.2024 **Yayın/Published:** 15.12.2024

1. Giriş

Günümüz cam sanayisinde müşteri odaklılık olmak firmanın önceliği olarak kabul edilmektedir. Bu durum, müşterilerin talep ettikleri mal veya hizmeti tam zamanında ve tam miktarda, müşterilerin istediği yerde sunabilmekle mümkündür. Bundan dolayı kalite yönetimi, cam sanayinde sorunsuz bir şekilde devam etmesi gereken en önemli rollerden birini üstlenmektedir. Kalite yönetimi, bir işletmenin ürün veya hizmetlerinin kalitesini artırma ve müşteri beklentilerini olumlu yönde karşılama sürecidir. Bu süreçte, hataların nedenlerini anlamak ve önlemek için çeşitli tedbirler alınmalıdır (Akın, 2005). Bu noktada, Pareto analizi gibi istatistiksel teknikler kullanılarak, hangi hataların daha çok sorun yarattığı belirlenir. Pareto analizi, kalite iyileştirme sürecinde öncelikli olarak çözümlenmesi gereken hataları belirlemek için kullanılan etkili bir tekniktir. Ayrıca, Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) gibi teknikler de kalite yönetiminde önemli bir rol oynamaktadır. HTEA, bir sistemin veya sürecin hatalarını tanımlama, etkilerini belirleme ve önleme konusunda yardımcı olan bir tekniktir. Bu analizler sayesinde olası sorunlar önceden belirlenerek çözüm süreci hızlandırılır ve kalite iyileştirme sağlanır. Bundan dolayı, günümüz cam sanayinde müşteri odaklı olmak ve kalite yönetimi ile çalışarak, müşteri beklentilerini karşılayan ve sorunsuz şekilde ürün veya hizmet sunan firmaların önceliği haline gelmiştir (Akın, 2005).

Müşterilere kaliteli ürün ya da hizmet sunmak için, olası sorunları önceden görebilmek ve engellemek çok önemlidir. HTEA gibi bir analiz yöntemi, sorunların ne derece önemli olduğunu belirleyip, onları daha oluşmadan önce ortadan kaldırmaya yardımcı olur. Bu teknik, üretim, sistem ve hizmet alanlarında kullanılabilir ve diğer yöntemlere kıyasla daha basittir. Cam sektöründe bu yöntemin kullanılması da bu çalışmanın bir örneğidir (Çevik ve Aran ,2009).

İlk olarak, müşteri geri bildirim formları incelenerek şikayetler belirlenmiştir. Bu şikayetler, ürün veya hizmetlerin kalitesizliğin hangi alanlarda olduğunu göstermiştir. Ardından pareto analizi ve eş zamanlı mühendislik teknikleri kullanılarak hataların etkileri incelenerek bu analizde hataların çoğunun belirli bir azınlıkta nedenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu adımlar sayesinde sorunlar öncelik sırasına konulmuş ve hangi sorunların ne kadar etkili olduğu belirlenmiştir. Daha sonra, Pareto analizi sonuçlarına dayanarak HTEA tekniği uygulanmıştır. Son olarak, cam üretimi yapan bir fabrikada üretim sürecinde HTEA yöntemi kullanılmış ve olası hatalar, etkileri ve önlenmesi gereken nedenleri detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu adımlar, müşteri şikayetlerinden başlayarak, analiz tekniklerinin kullanımını ve elde edilen sonuçların belirli bir süreçte nasıl sonuçlandığı göstermektedir (Düzgüner, 2002; Filiz, 2023).

HTEA (FMEA), istatistiksel proses kontrol yöntemlerinden biridir ve çeşitli sektörlerde başarıyla uygulanmaktadır. HTEA' nın temel amacı, işletmelerin farklı bölümlerinde veya projelerinde görev alan uzman çalışanların bir araya gelerek belirli kurallar çerçevesinde ekip

çalışması yapmalarını sağlamaktır. Bu yöntem, tasarım, proses, bakım ve diğer üretim aşamalarında ortaya çıkabilecek hataları önceden belirleyerek önlem almaya olanak tanır. Böylece işletmeler, verimliliklerini artırabilir, ürün veya hizmet kalitelerini yükseltebilir ve müşteri memnuniyetini maksimize edebilirler. Ayrıca, bu süreçlerin başarılı bir şekilde yönetilmesi sayesinde maliyetlerin düşürülmesi ve işletmelerin karlılığının artırılması mümkün hale gelir. HTEA (FMEA) uygulaması, işletmelerin operasyonel süreçlerini daha güvenilir ve verimli hale getirerek rekabet avantajı elde etmelerini sağlar. Bu yöntem, karmaşık sistemlerdeki hata potansiyellerini tespit etmek ve gidermek için kritik bir rol oynar. İş güvenliği ve ürün kalitesi gibi önemli alanlarda olası riskleri azaltarak işletmelerin sürdürülebilirliğini artırır (Goicoechea ve Fenollera ,2012).

Çevik ve Aran (2009) tarafından yapılan bu çalışmada, kalite iyileştirme sürecinde HTEA tekniği incelenmiştir. HTEA tekniği; sistem, tasarım, proses ve teknik servis konularında hataların sonuçları ortaya çıkmadan tanımlamayı ve gidermeyi veya en azından kullanıcı üzerindeki etkisini ortadan kaldırmayı amaçlayan bir mühendislik tekniğidir. Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) yönteminin kalite iyileştirme süreçlerinde nasıl kullanıldığını ve bu yöntemin piston üretiminde nasıl uygulandığını incelemektedir. Makale, FMEA'nın teorik temellerini, uygulama adımlarını ve bu analiz sayesinde elde edilen sonuçları detaylı bir şekilde ele alarak, piston üretimindeki hata türlerinin belirlenmesi ve önlenmesi sürecini anlatmaktadır (Çevik ve Aran, 2009).

Bu çalışma, cam sanayisinde kalite yönetimi süreçlerinin müşteri odaklılığını artırmada nasıl kullanılabileceğini ve bu süreçlerin firmanın rekabet gücüne olan katkılarını detaylı bir şekilde incelemek amacı ile yapılmıştır. Çalışma, pareto analizi ve Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) gibi kalite iyileştirme tekniklerinin pratik uygulamalarını ve bu tekniklerin müşteri şikayetlerini azaltmada, ürün kalitesini iyileştirmede nasıl etkili olduğunu göstermeyi hedeflemektedir. Aynı zamanda, cam üretim süreçlerinde ortaya çıkan kalite sorunlarının kök nedenlerini belirlemek ve bu sorunlara yönelik alınacak önlemleri sunarak, sektörde faaliyet gösteren firmalara rehberlik etmeyi amaçlamaktadır. Bu bağlamda, makale hem akademik bilgiye katkı sağlamakta hem de pratik uygulamalarda kullanılabilecek stratejiler sunarak, sektördeki profesyonellere değerli bir kaynak olmayı hedeflemektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Pareto Analizi

Pareto analizi, verileri tasnif ederek karar alma sürecini daha mantıksal şekilde kolaylaştırır. Bu analizde, Pareto grafikleri kullanılarak bilgi daha düzenli hale getirilir. İtalyan iktisatçı ve sosyolog Vilfredo Pareto, prensibini ekonomik olarak ortaya koyarak ve işletmelerdeki incelemelerine

dayanarak, %20 sebebin %80 sonucu etkilediğini öne sürmüştür. Bu kurala göre, sebeplerin büyük bir kısmı sonuçların büyük bir kısmını oluştururken, geri kalanı çok daha az etkilidir (Musubeyli Erginel, 1999)

Maliyetlerin büyük bir kısmının sadece birkaç nedenden kaynaklandığı durumlarda veya servetin çoğunluğunun az bir kesimin elinde olduğu durumlarda, Pareto kuralı devreye girer. Bu kavram literatürde "80-20" ya da "90-10" kuralı olarak da adlandırılır ve çeşitli alanlarda uygulanabilir. Örneğin, bir işletmede maliyetlerin büyük bir yüzdesi, çalışanların sadece küçük bir kesiminden kaynaklanabilir. Benzer olarak, toplumda servetin büyük bir kısmı sadece nüfusun küçük bir bölümünün elinde olabilir. Bu kural, pareto grafiği olarak da bilinen ABC analizi ile daha görsel hale getirilebilir. Bu analiz, önceliklerin tespit edilmesi ve temel ayrım metodu olarak kullanılır. Pareto grafiği, kalite kontrol süreçlerinde hatalı parçaların ve hata çeşitlerinin tespit edilmesinde kullanılarak, kalite kontrol elemanlarına bir rehber olarak yön vermeyi amaçlar. Bu sayede, çalışanların emeklerinin en verimli şekilde ve daha verimli alanlarda yoğunlaştırılması sağlanır böylelikle doğru kararlar alınarak gerekli tedbirler alınır. Sonuç olarak, bu prensip, kaynakların etkin kullanımını teşvik ederek işletmelerin ve süreçlerin verimliliğini arttırmayı hedeflemektedir (Huang ve ark., 2000; Musubeyli Erginel, 1999).

Pareto grafiği, karmaşık ürünlerde tolerans limitlerini düşürmek için etkili bir analiz aracıdır. Bu grafik, farklı mamullerin üretim hatalarının veya maliyetlerin ne kadarını oluşturduğunu göstererek, hangi parçaların maliyet açısından önemli olduğunu belirler. Bu sayede, kontrol çalışmaları öncelikli olarak önemli parçalar üzerinde yoğunlaşırken, diğer parçalar için daha az ve sıkı kontroller yapılabilir. Pareto analizi, hata oranlarına göre yapıldığında, birkaç belirgin hata türünün toplam hataların büyük bir kısmını oluşturduğunu ortaya koyar (Akın, 2005; Musubeyli Erginel, 1999).

2.2. Hata Türü Etkileri Analizi (HTEA)

HTEA (Hata Türü ve Etkileri Analizi), bir sistemin veya sürecin içinde bulunan yüzlerce hata türü yerine, en büyük etkiyi gösterecek olan ve sisteme en fazla zarar veren hataları belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Öncelikle, sürecin veya sistemin içinde meydana gelen hataların çok sayıda çeşidi olabilir. Bunlar arasında bazıları diğerlerine göre daha büyük etkiye sahiptir. HTEA, bu farklı hata türlerini analiz ederken, sistemin genel verimliliğine, kalitesine ve işleyişine en fazla etkiyi verecek olan hataları öncelikli hale getirir. Bu şekilde, sınırlı kaynaklar daha öncelikli olan ve en büyük etkiyi sağlayan hata türleri üzerinde yoğunlaştırılabilir (Quality Control Circles,1984).

HTEA, olası riskleri önceden tahmin ederek hataları önlemeye odaklanan etkili bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, bir hatanın meydana gelmesi durumunda ortaya çıkacak sorunun, müşteri

gibi etkilenen bir taraf olarak değerlendirilmesine dayanır. HTEA çalışması, belirlenen tüm hatalar için olasılık, etki ve tespit edilebilirlik gibi faktörlerin tahmin edilmesiyle gerçekleştirilir. HTEA, ürün tasarımı ve montaj süreçlerindeki değişkenlikleri kontrol altına almak veya ortadan kaldırmak için güçlü bir kalite aracıdır. FMEA ise, geçmiş deneyimler ve endişeler üzerine inşa edilerek olası hataları analiz etmeye yönelik bir mühendislik düşüncesinin özeti niteliğindedir. HTEA, ürün geliştirme ve imalat planlamasında, kalite güvencede, entegre bir risk analizi ve hata önleme metodudur Amacı ise ürün geliştirme ve imalat planlamada kaliteyi sorgulamak ve geliştirmektir. (Quality Control Circles, 1984; Yılmaz 1997).

Hata Türü, ürün veya hizmetin istenen fonksiyonunu yerine getirememesi veya müşterinin ihtiyaç ve isteklerine uymamasıdır. Hata Nedeni, tasarım veya proses uygulamasında yapılan hatalardan kaynaklanır. Hata Etkisi, müşterinin memnuniyetini veya güvenliğini olumsuz etkileyen durumlardır. FMEA Elemanı, incelenen konuları ifade eder. Ortaya Çıkma (O), hatanın oluşma olasılığıdır ve 1-10 arasında derecelendirilir. Ağırlık (A), hatanın müşteri üzerindeki etkisini değerlendirir ve 1-10 arasında derecelendirilir. Saptama (S), mevcut kontrollerin hatayı tespit etme yeteneğini gösterir ve 1-10 arasında derecelendirilir. Risk Öncelik Sayısı (RÖS), bu üç değerin çarpımından elde edilen bir değerdir (Özcan, 2001; Yılmaz, 1997).

HTEA tekniğinin amaçları, ürün veya proseste oluşabilecek hata türlerini, etkilerini ve kritiklik derecelerini kararlaştırmak, ürün veya proseste oluşabilecek potansiyeli yüksek hataları önceden belirleyerek bu hataların oluşmasını engellemek, nihai ürünün müşteri ihtiyaç ve beklentilerini karşıladığından emin olmak için, planlanan imalat ve montaj prosesleriyle bağlantılı olarak bir ürünün tasarım karakteristiklerini analiz etmek; potansiyel hata türleri belirlendiğinde, onları ortadan kaldırmak için düzeltici önlemleri almak veya sürekli bir şekilde onların oluşma potansiyellerini azaltmak ve böylece ürünün geliştirilmesini sağlamak; montaj veya imalat prosesi için sistemin dayandığı neden ve ilkeleri de dokümante etmek şekilde sıralanabilir (Özcan, 2001).

Riskli durumlarda ya da yüksek maliyetli hatalar söz konusu olduğunda, güvenlikle ilgili parçalarda veya fonksiyonlarda şu durumlarda HTEA uygulanır: yeni ürün veya proses geliştirilirken, yeni teknoloji, malzeme veya prosesler kullanılırken, önemli tasarım veya proses değişiklikleri yapıldığında, mevcut ürünlerin yeni alanlarda kullanıldığında, kalite açısından yüksek risk taşıyan problemli parçalar veya proseslerde uygulanır (Özcan, 2001).

3. Uygulama

3.1. Uygulama Aşamaları

Bu çalışmada cam üretiminde ki kalite sınıflarına değinilmiştir. Kalite sınıflarını belirler iken Kesim Bölüm sorumlusu, Kalite Güvence Sorumlusu, Satış Ve Pazarlama Sorumlusu ve Araştırma Ve İş Geliştirme Mühendisleri görev almıştır. Müşteriden gelen talepleri satış ve pazarlama ekibimiz tarafından detaylandırılıp listelenmiştir. Ve bu listeye göre araştırmalar yapılarak o aylarda kalite sınıfları kesim bölümünde bulunan ISRA cihazı ile detaylandırılarak, mikroskop cihazı ile dahada ölçeklendirilmiştir. Böylelikle belirlenen zaman zarfında oluşan tüm hatalar göz önünde bulundurulmuştur.

Bu hataların nelerden oluştuğunu, boyutlarını, hangi sınıfta yer aldığını, aldığı sınıfın ana nedenlerini ve bu nedenlerin iyileştirme süreçleri incelenmiştir. Genel hatalara önce pareto analizi uygulaması yapılarak bu sonuçlara göre en önemli hatalar belirlenmiştir. Bu hatalara HTEA uygulaması yapılarak hatalar önceliklendirilmiştir. Bu öncelik listesine göre iyileştirmeler yapılmıştır. Bu iyileştirmeler detaylandırılarak RÖS derecesi düşürülmeye çalışılmıştır.

3.2. Uygulamanın Yapıldığı İşletmeninin Tanıtımı

Düzce Cam; cam işleme ve lojistik konusundaki uzun yıllar boyunca edindiği tecrübelerini birleştirerek 2005 yılında Düzce 2. OSB'de kurulmuştur. 2010 yılında ilk float hattını 2016 yılında ise ikinci float hattını devreye alarak düz cam üretimine başlamıştır. Düzce Cam, iki float hattıyla yılda 500.000 ton düz cam üretim kapasitesine sahiptir. Düzce Cam, 3 ile 12 mm arasında düz cam kalınlıklarını üretmektedir. 2012 yılında Ayna ve Lamine Cam hatlarını, 2018 yılında da Kaplamalı Cam hattını devreye almıştır.

Yılda 4.500.000 m² Ayna, 2.500.000 m² Lamine ve 6.000.000 m² Kaplamalı cam üretim kapasitesine sahiptir. Düzce Cam toplam 500 kişiyi istihdam etmektedir.

3.3. Proses Açıklamaları

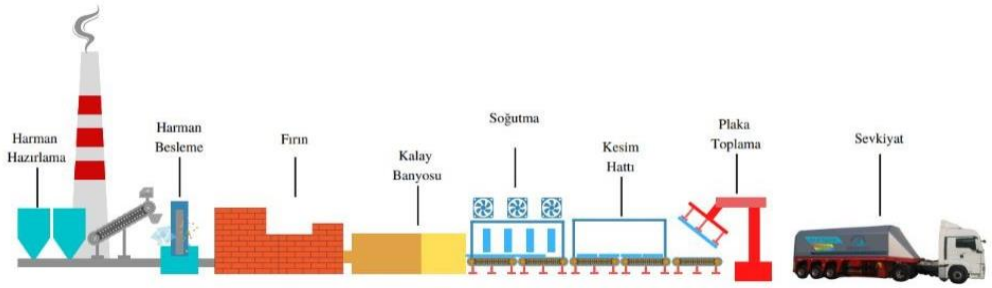
Harman Dairesi: Cam üretiminde kullanılacak olan hammaddeleri stoklandığı ve cam reçetesine göre fırın bölümüne gönderildiği yerdir.

Fırın Bölümü: Düz cam üretiminde işletmenin kalbi olan fırında, harman 1600°C'de ergitilmektedir.

Kalay Banyosu: Fırından kalay banyosuna geçen ergimiş cam, kalay banyosunda yüzdürülerek cam plakalar elde edilmektedir.

Soğutma Bölümü: Kalay banyosundan çıkan cam şerit, özel sıcaklık parametreleri ile soğutularak kesme hattına doğru gönderilen bölümdür.

Kesim Bölümü: Soğutma bölümünden çıkan cam şeridinin otomatik olarak istenilen ebatlarda kesilmesi sağlanan bölümdür. Toplanan plakalar doğrudan kullanılabildiği gibi kaplama, lamine, ayna gibi ikincil işlemlerle nihai mamul haline de getirilmektedir. Şekil 1'de düz cam üretim proseslerinin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Düz cam üretim akış şeması

3.4. Düzce Cam Fabrikasında Pareto Analizi Uygulaması

Düzce Cam fabrikasında düz cam üretiminde camda oluşan hatalar üretim kaybına neden olmaktadır. Bu hataların hepsi aniden ortadan kaldırılamaz. Bundan dolayı hata türlerine öncelik vermek gereklidir. Hangi hatalara öncelik verilmesi gerektiğinin tespiti için pareto tekniğinden faydalanılır. Bu teknik sayesinde hatalar sınıflandırılarak hatalar üzerinde çalışmalara ağırlık verilir.

Düzce Cam Fabrikasında son 3 ayda meydana gelen hata grupları ve hata yüzdeleri Tablo 1'deki gibi olduğu tespit edilmiştir.

Cam genel olarak 5 hata grubuna sahiptir. Bunlar:

A1 Kalite Cam: 3 adet 1. sınıf hata içeren camdır. Ayna camı olarak kullanılır.

A2 Kalite Cam: 5 adet 1. sınıf hata, 2 adet 2. sınıf hata içeren camdır. Otomotiv camı için kullanılır.

A3 Kalite Cam: 8 adet 1. sınıf hata, 6 adet 2. sınıf hata, 1 adet 3. sınıf hata içeren camdır. İhracat edilen camlar için kullanılır. Lamine cam yapımında kullanılır.

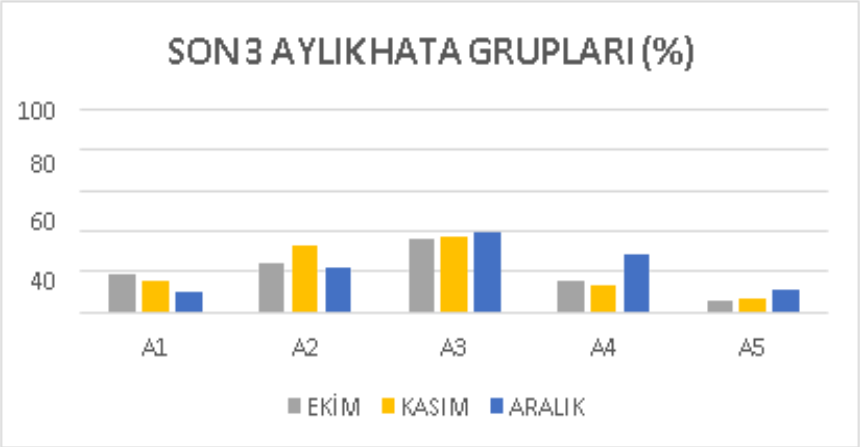
A4 Kalite Cam: 16 adet 1. sınıf hata, 10 adet 2. sınıf hata, 10 adet 3. sınıf hata içeren camdır. İç piyasada kullanılan camdır. Pencere yapımında kullanılan camlardır.

A5 Kalite Cam: 16 adet 1. sınıf hatadan, 10 adet 2. sınıf hatadan ve 10 adet 3. sınıf hatadan daha fazla hata içeren camdır. Sera camı olarak kullanılır.

Tablo 1. Fabrikadaki Son 3 Aylık Hata Gruplarının Gösterildiği Tablo

Hata Grupları /Aylar	A1	A2	A3	A4	A5
Ekim.22	18,5	24,4	35,5	15,8	5,80
Kas.22	15,4	32,7	37,6	13,4	7,20
Ara.22	9,70	21,9	39,6	28,3	10,5

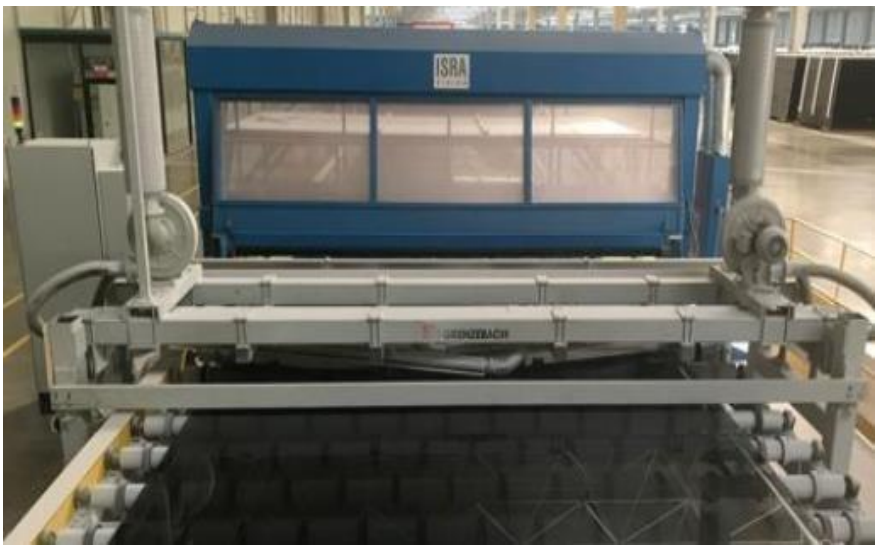
Hata gruplarını sütun grafiğine dönüştürdüğümüz zaman görsel olarak da en çok hata A3 hata grubunda görüldüğü görülmektedir. Sonra sırasıyla A2, A4, A1 ve A5 hata grupları takip etmektedir. Bu grafiği Şekil 2'de görülebilmektedir.



Şekil 2. Fabrikadaki Son 3 Aylık Hata Gruplarının Gösterimi

Proseste kaynaklanan hata grupların analizini daha iyi yapabilmek için Tablo 1'deki verilerin alınması teknik açıdan daha doğru sonuç vereceği için veriler Şekil 2'deki gibi sütun grafiğine çevrilmiştir.

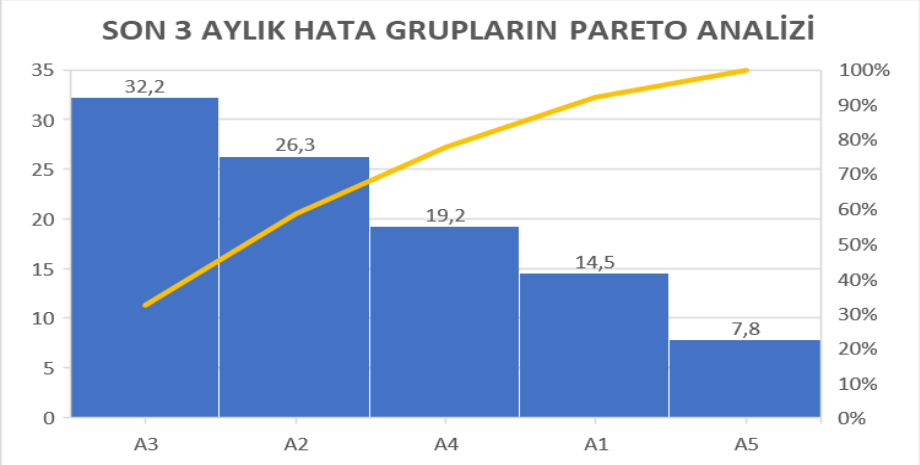
Cam yüzeyindeki hataların sınıfını, boyutunu ve yerini optimizasyon bilgisayarına bilgi veren cihaz ISRA' dır. Şekil 3'te gösterilen ISRA cihazında hatanın şiddeti ve büyüklüğü belirlenmektedir. Sonrasında camın kalitesi (A1, A2, A3, A4, A5) belirlenmektedir. Hata sınıflarının boyutları Tablo 2'de verilmiştir



Şekil 3. ISRA Cihazı

Tablo 2. Hata sınıflarının boyutları

0. Sınıf	0,0-0,7 mm
1. Sınıf	0,7-1,2 mm
2. Sınıf	1,2-1,7 mm
3. Sınıf	1,7-4,0 mm
4. Sınıf	4,0-8,0 mm
5. Sınıf	8,0-… mm



Şekil 4. Son 3 Aylık Hata Grupların Pareto Analizi

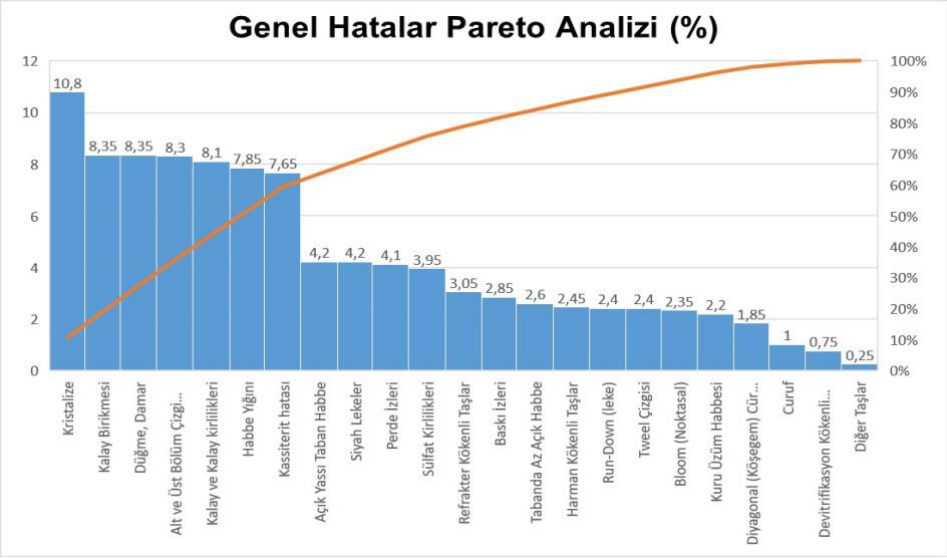
Son 3 aylık hata gruplarına pareto analizi uygulanmış hali Şekil 4'teki gibidir. Şekil 4'te görüldüğü üzere düz cam üretiminde camda oluşan en çok hata %32,2 ile A3 grubu hatadır. A3, A2 ve A4 hata gruplarının toplamı ise %77,7'dir. Bu durumda A3, A2 ve A4 hata gruplarının incelenmesi gerekmektedir.

Düzce Cam Fabrikasında son 3 ayda ISRA cihazında oluşan hatalar ve hata yüzdeleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Genel Hata Türleri ve Yüzdeleri

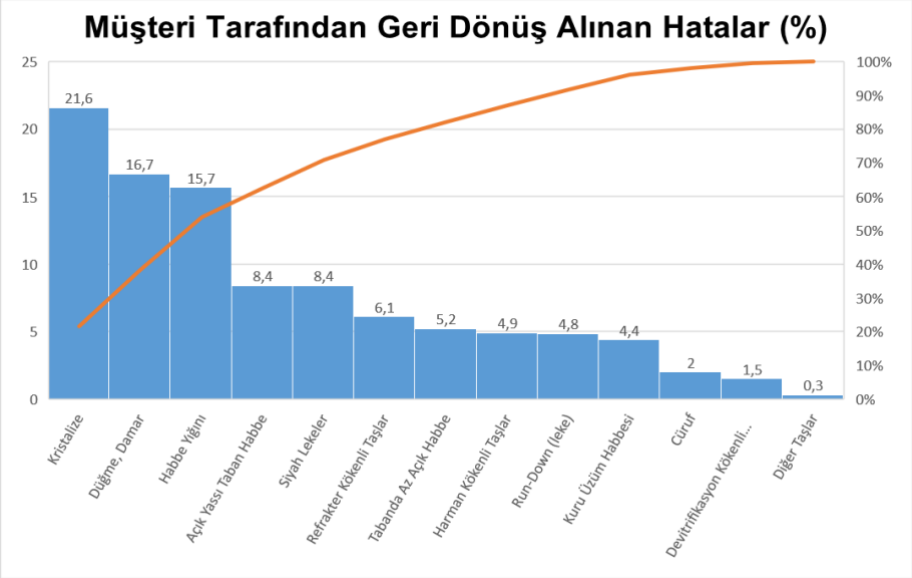
Genel Hata Türleri	%
Kristalize	10,8
Kalay Birikmesi	8,35
Düğme, Damar	8,35
Alt ve Üst Bölüm Çizgi Hatası	8,30
Kalay ve Kalay kirlilikleri	8,10
Habbe Yığını	7,85
Kassiterit hatası	7,65
Açık Yassı Taban Habbe	4,20
Siyah Lekeler	4,20
Perde İzleri	4,10
Sülfat Kirlilikleri	3,95
Refrakter Kökenli Taşlar	3,05
Baskı İzleri	2,85
Tabanda Az Açık Habbe	2,60
Harman Kökenli Taşlar	2,45
Run-Down	2,40
Tweel Çizgisi	2,40
Bloom (Noktasal)	2,35
Kuru Üzüm Habbesi	2,20
Diyagonal (Köşegen) Cüruf Hatası	1,85
Cüruf	1,00
Devitrifikasyon Kökenli Taşlar	0,75
Diğer Taşlar	0,25

Düzce Cam Fabrikasında son 3 ayda ISRA cihazından alınan hataların pareto analizi Şekil 5'te verilmiştir



Şekil 5. Genel Hatalar Pareto Analizi

Müşteri geri bildirimleri incelendiğinde hataların pareto analizi Şekil 6'daki gibidir.



Şekil 6. Müşteri Tarafından Geri Dönüş Alınan Hatalar

Grafik yorumu; müşteri tarafından geri dönüş yapılan hataları pareto analizine göre incelediğimizde kristalize, düğme damar, habbe yığını, açık yassı taban habbe, siyah lekeler ve refrakter kökenli taşların tüm hatalara oranı %76,9 oranı elde edilmiştir. Odaklanılacak hata türleri bunlardır. Bu hataların kısa tanımları aşağıdaki gibidir.

3.5. HTEA Uygulaması

HTEA uygulaması genellikle 5 aşamadan oluşmaktadır:

• İşletmenin genel yapısının, ürünün özelliklerinin ve üretim süreçlerinin kapsamlı bir analizini içerir. Burada, süreçlerin ve ürünün özelliklerinin tam bir anlayışını geliştirmek amaçlanır.

• Süreçte ortaya çıkan hataların, bu hataların nedenlerinin, etkilerinin ve mevcut kontrol mekanizmalarının belirlenmesi: Bu aşama, süreç içerisindeki hataların detaylı bir şekilde incelenmesini içerir. Hangi hataların, ne tür koşullarda, hangi nedenlerle ortaya çıktığı ve bu hataların süreci veya ürünü nasıl etkilediği gibi unsurların tespiti ve analizi yapılır.

• Hataların ortaya çıkma sıklığı, tespit edilme zorluğu ve etki derecesine göre değerlendirilerek Risk Öncelik Sayısı' nın (RÖS) hesaplanması: Bu aşama, hataların ortaya çıkma sıklığı, bu hataların ne kadar kolay tespit edilebildiği ve bu hataların süreç veya ürün üzerindeki etkisi gibi kriterlere dayalı olarak Risk Öncelik Sayısı' nın belirlenmesini içerir.

• Hataların RÖS' e göre önceliklendirilmesi ve hangi hataların ne tür önlemler gerektirdiğinin belirlenmesi: Burada, belirlenen RÖS değerlerine dayanarak hangi hataların öncelikli olarak ele alınması gerektiği ve bu hataların nasıl önlemler gerektirdiği detaylı bir şekilde incelenir.

• Önerilen önlemlerin uygulanmasından sonra yeniden ortaya çıkma sıklığı, tespit edilme zorluğu ve etki derecesinin yeniden değerlendirilmesi ve yeni RÖS değerlerinin hesaplanması: Bu aşama, önerilen önlemlerin uygulanmasından sonra süreçte meydana gelen değişikliklerin, hataların tekrar ortaya çıkma olasılığı, tespit edilme zorluğu ve etki derecesi gibi kriterler üzerinden yeniden değerlendirilmesini içerir. Bu değerlendirme, yeni RÖS değerlerinin hesaplanmasıyla sonuçlanır ve süreçteki iyileşmelerin etkinliğini gözlemlemek için kullanılır (Zebedin, 1998).

3.5.1. Başlangıç Çalışmaları

HTEA kapsamında cam imalatının tamamı belirlenmiştir. Cam üretiminde ürettiği ürünlerde yakalayacağı kalite ve üretim verimliliği ile rekabet gücünü arttırmayı hedeflemektedir.

Cam üretiminde aranan özellik; dayanıklılık ve dünya standartlarına uygun olan bir üretim kalitesidir. Bundan dolayı firma, üretimde kaliteye ulaşmak ve oluşturulan kalite yönetim sisteminin işleyecek halde olmasını sağlamak için gerekli çalışmaları yapmaktadır.

Daha önce de bahsedildiği üzere HTEA bir ortak ekip çalışmasıdır. Araştırmaya konu olan firmada gerçekleştirilen çalışmanın ekip üyeleri şunlardır:

- HTEA Ekip Üyeleri,
- Kalite Güvence Sorumlusu,
- Kesim Sorumlusu
- Satış ve Pazarlama Sorumlusu,

3.5.2. Olasılık Puanı (Ortaya Çıkma Sayısı) Hesabı

Ortaya çıkma sayısını belirlemek için 10'luk derecelendirme skalası kullanılmıştır. Değerler belirlenirken mümkün olduğu kadar geçmiş verilerden destek alınmaya çalışılmış, ortaya çıkma sayısı ağırlık değerleri ekipteki üyeler tarafından belirlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Olasılık Puanı (Ortaya Çıkma Sayısı) (Derecelendirme: 1-10) 1: Çok Düşük, 10: Çok Yüksek

Hatalar	Derecelendirme
Kristalize	8
Habbe Yığını	6
Düğme Damar	5
Açık Yassı Taban Habbe	4
Refrakter Kökenli Taşlar	2
Siyah Leke	3

3.5.3. Saptanabilirlik Puanı Hesabı

Saptanabilirliği belirlemek üzere 10'luk derecelendirme skalası kullanılmıştır. Değerler belirlenirken olabildiğince geçmiş verilerden yararlanılmaya çalışılmış, saptana bilirlik değerleri ekipteki üyeleri tarafından belirlenmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Saptanabilirlik Puanı (Derecelendirme: 1-10) 1: Çok Düşük 10: Çok Yüksek

Hatalar	Derecelendirme
Kristalize	4
Habbe Yığını	9
Düğme Damar	6
Açık Yassı Taban Habbe	8
Refrakter Kökenli Taşlar	5
Siyah Leke	3

3.5.4. Şiddet Puanı Hesabı

Şiddet puanını saptayabilmek üzere 10'luk derecelendirme skalası kullanılmıştır. Değerler belirlenirken olabildiğince geçmiş verilerden yararlanılmaya çalışılmış, şiddet puanı değerleri ekipteki üyeleri tarafından belirlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Şiddet Puanı (Derecelendirme: 1-10) 1: Çok Düşük 10: Çok Yüksek

Hatalar	Derecelendirme
Kristalize	6
Habbe Yığını	4
Düğme Damar	5
Açık Yassı Taban Habbe	3
Refrakter Kökenli Taşlar	7
Siyah Leke	9

3.5.5. Risk Öncelik Sayısı Hesabı

Ekip üyeleri tarafından ortaya çıkma, saptama ve ağırlık değerleri belirlenen hatalar RÖS (Risk Öncelik Sayısı) değerlerine göre aşağıda tabloda sıralanmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere ilk üç sırada bulunan hatalar diğerlerinden bariz bir şekilde ayrılmaktadır. Öncelikli olarak bu hatalar için önlemler belirlenmelidir. RÖS değeri hesaplanırken Denklem (1) "Çarpma ile RÖS Hesabı" kullanılmıştır. (Tablo 7)

RÖS = Olasılık Puanı X Saptanabilirlik Puanı X Şiddet Puanı (1)

HTEA genel uygulama, RÖS ≥ 100 olan hatalar için öncelikli olarak önlem almaktır.

Tablo 7. RÖS

Sıra No	Hatalar	RÖS
1	Kristalize	216
2	Habbe Yığını	192
3	Düğme Damar	150
4	Açık Yassı Taban Habbe	96
5	Refrakter Kökenli Taşlar	81
6	Siyah Leke	70

Bu sonuçlara göre, önlem saptamak ve önlemleri uygulamak için hazırlanan plan şu şekildedir:

1. Aşamada Önlem Uygulanacak Hatalar:

- Habbe Yığını
- Kristalize
- Düğme – Damar

2. Aşamada Önlem Uygulanacak Hatalar:

- Açık Yassı Taban Habbe
- Siyah Leke
- Refrakter Kökenli Taşlar

Yukarıda verilmiş olan hatalar için belirlenen önlemler uygulanmaya alındıktan sonra bu önlemler RÖS üzerinde beklenilen oranda düşme sağlanacaktır. Amaç, sürekli iyileştirme ile istenilen kalite seviyesine ulaşmaktır. Birinci aşamada ele alınması gereken hatalar için öngörülen önlemler aşağıda açıklanmıştır.

Habbe Yığını; yapılan FMEA analizi sonucunda RÖS değeri fazlasıyla yüksek olan habbe yığını hatasının ve habbe yığınından oluşan hatanın RÖS değerini düşürmek için, saptama olasılığını düşürmek hedeflenir. Fırın kaynaklı bubbling denilen yani camın bünyesinde gözle görülmeyen küçük habbecikler var ise bunlar parlayan yıldız gibi görünürler. Yani afinasyonla alakalı gaz habbecikleri cam eriğinin içerisinden atılması lazım, eğer atılmaz ise bu şekilde habbecikler meydana gelir ve gerekli homojenizasyonu sağlayamaz. Bazı habbelerin gözle bile fark edilmesi çok zordur. Habbeler kenar aydınlatma dediğiniz karanlık oda testlerinden biriyle fark edilir. Mevcut hat üstü gözlemleri ve laboratuvar kontrollerinde tespit edilmesi zor olan ve aynı zamanda gözle görülemeyecek hataların tespiti için kullanılır. Düzgün ince bir ışık demeti (20 watt gücünde florasan ampul) cam numunenin (80x40) her iki kenarında geçirilerek yandan aydınlatma yapılır ve laboratuvar ışıkları kapatılır. Yanlardan sızan ışık demeti ile bütün hatalar parlar ve daha çabuk tespit edilir. Daha iyi sonuç alabilmek için florasan ampul gücünü 40 watt kadar yükselterek ışığı yansıtıcı yeşil bir zemin kullanıldı. Böylelikle habbe yığını hatası azaltılarak cam kalitesi artacak ve bu konudaki müşteri şikayetlerinin ortadan kalmasına yardımcı olacaktır.

Kristalize; bu hatanın tespit edilememesi sonucunda cam kalitesinin düşmesi nedeniyle olasılığı yüksektir. Ayrıca bu hatadan kaynaklı firma sık sık sorun yaşamış ve müşteri şikayetleri ile karşı karşıya kalmıştır. Bu hata kuru üzüm veya kuru üzüm görünüşe sahiptir. Bu hemen hemen donmuş gibidir ve yüzey buruşuk gözükebilir. Buruşukluğun sebebi, habbedeki gazın normalden farklı kompozisyonlara sahip olmasındandır. Bu da habbe yüzeyinin buruşuk olmasına neden olur. Ayrıca habbenin şekillenmesi için ani soğutma oranına ihtiyacı vardır. Bu yüzden fırının arayüzündeki olağandışı hareketi bu hatanın oluşmasına neden olabilir. RÖS puanını düşürmek için olasılık puanını düşürmemiz gerekmektedir. Bunu göz önüne alarak fırın arayüzünde bulunan fanlara ekleme yaparak habbe gaz sıcaklığı daha kontrollü tutuldu. Bu sayede hatanın RÖS değeri düşürüldü.

Düğme Damar; FMEA analizi sonucundan sonra RÖS değeri fazla yüksek bulunan düğme damar hatasının ve düğme damardan oluşan hatanın RÖS değerini düşürebilmek için, saptama olasılığını düşürmek amaçlanmıştır. Homojenite yetersizliği ile ortaya çıkarlar. Cam harmanını oluşturan bileşimlerin yetersiz ve düzensiz sıcaklıklar nedeniyle ergiyememesi ve tam bir karışımın sağlanamamasından meydana gelirler. Araştırma merkezi tarafından yapılan araştırmada çoğunluğunun Alümina içeren refrakterlerin korozyonundan oluştuğu belirtilmiştir. Taştan düğmeye düğmeden de damara dönüştüğü saptanmıştır. Fırında 1. Porttan 6. porta kadar alevli bölge bulunur. 5. porta kadar 3'er enjektör 6. portta 1 tane enjektör vardır. Enjektörlerden püskürtülen yakıt, portların bağlı bulunduğu rejeneratörlerden gelen yakma havası ile karışmaktadır ve yanma olayı gerçekleşmektedir. RÖS değerini düşürmek için bu yakma havasını taşıyan sistemde iyileştirme yapılarak giriş-çıkış sıcaklıkları sabit tutulmuştur.

4.. Bulgular ve Tartışma

Quality Control Circles başlıklı seminer notları, kalite kontrol çemberlerinin organizasyonel gelişim ve kalite yönetimi süreçlerinde nasıl kullanılabileceğini anlatır. Bu seminerde, kalite kontrol çemberlerinin temel kavramları, işleyiş yöntemleri ve şirket içindeki problemlerin çözümünde nasıl etkili olabilecekleri üzerine bilgiler sunulur. Kalite kontrol çemberlerinin, çalışanların katılımını teşvik ederek kalite sorunlarını tanımlama, çözme ve sürekli iyileştirme sağlama yolları tartışılır. Ayrıca, bu çemberlerin işletmelerde kalite kültürünü nasıl geliştirebileceği ve örnek uygulamalarla bu süreçlerin nasıl yönetilebileceği ele alınır. Musubeyli Erginel, N. çalışması ürün üzerinde ortaya çıkmış olan veya çıkması muhtemel olan hataların daha önceden belirlenmiş olması ve hataların ortaya çıkma olasılığını, şiddetini ve tespit edilebilirliğini göz önünde bulunduran risklerinin hesaplanması, Hata Türü ve Etkileri Analizine göre belirlenmiştir. Hatalara karşılık olarak gelen kalite karakteristikleri belirlenmiştir. Kalite Evi Metodu kullanılmış olup hatalar ile kalite karakterleri arasındaki ilişki dereceleri belirlenmiş, kalite karakterlerinin ağırlıklı önem dereceleri hesaplanmıştır.

Kalite karakterleri birbirleri arasında olan etkileri, rakiplerin hatalar ile ilgili durumları ve ağırlıklı önem dereceleri göz önüne alınarak önemli kalite karakterlerinin belirlenmesi, bu sistematik çerçevede ele alınmıştır.

Zebedin, H. çalışmasında HTEA'nın karmaşık otomotiv uygulamalarında etkili bir şekilde konuşlandırılması, analiz edilen sistemin karmaşıklığı, sistem hiyerarşisi içinde farklı seviyelerde ve doğası gereği birbirine bağlı mühendislik disiplinleri arasında bir dizi uyumlu bağlantılı olduğunu anlatmıştır. Bu zorlukları ele almak için bu belgede sunulan yaklaşım, entegre bir Sistem Mühendisliği yaklaşımı içinde HTEA'ların gelişimini destekleyen yapılandırılmış bir Hata Modundan Kaçınma (FMA) çerçevesine dayanmaktadır. Çerçevenin etkinliği, bir dizel egzoz son işlem sisteminin geliştirilmesine odaklanan bir vaka çalışması aracılığıyla gösterilmektedir. Bu örnek olay incelemesi, işlev analizi için yapılandırılmış FMA çerçevesinin, fonksiyonel gereksinimlerin ve kritik parametreler kademesinin net dikey entegrasyonu ile birbirini izleyen sistem seviyelerinde geliştirilen bir dizi kapsanabilir, yapılandırılmış. DFMEA aracılığıyla DFMEA dağıtımını kolaylaştıran karmaşık disiplinler arası sistemlerin etkili bir şekilde ayrışmasını desteklediğini göstermektedir. Makalede ayrıca, yaklaşımın mühendislik disiplinleri ve etki alanlarında dağıtımı nasıl desteklediği, tasarım ve üretim faaliyetleri arasındaki bilgi akışının bütünlüğünü sağlama yöntemi tartışılmaktadır.

Goicoechea ve Fenollera'nın 2012 tarihli makalesi, otomotiv endüstrisinde kalite yönetim sistemlerinin uygulanmasını ve bu sistemlerin sektördeki etkilerini inceler. Makalede, otomotiv sektöründe kaliteyi sağlamak için kullanılan çeşitli kalite yönetim yöntemleri, standartlar ve iyileştirme teknikleri detaylandırılır; özellikle ISO 9001 gibi kalite standartlarının sektördeki rolü ve bu standartların nasıl uygulandığı örneklerle açıklanır. Kalite yönetim sistemlerinin, üretim süreçlerinin iyileştirilmesi, müşteri memnuniyetinin artırılması ve genel iş performansının yükseltilmesindeki önemi vurgulanır. Çalışmada kalite yönetimdeki ürün ve hizmetlerin kalitesinden ve her zaman toplam iş sürecinin her aşamasında ki faaliyetlerin birleşik sonucundan bahsetmektedir. Yanı sıra ilişkilerin ve karşılıklı bağımlılıkların, uygunsuzlukların oluşmasını önlemek için uygun önlemlerin belirlenmesi için planlama ve önleme faaliyetlerine öncelik verilmesini anlatmaktadır.

Akın'ın (2005) "Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) ve Bir Uygulama" başlıklı makalesi, FMEA yöntemini ve bu yöntemin bir uygulamasını ele almaktadır. Makale, FMEA'nın teorik temellerini, adım adım nasıl uygulanacağını ve bir örnek uygulama ile pratikte nasıl kullanıldığını açıklamaktadır. Bu analiz yöntemi ile hataların belirlenmesi, değerlendirilmesi ve önlenmesi süreçleri detaylandırılmakta ve FMEA'nın kalite iyileştirme çalışmalarındaki rolü vurgulanmaktadır. Çalışmada, ürün ve süreçte var olan ve olabilecek hatalara karşı önlem almak için yapılan bir yöntem olarak HTEA çalışmıştır. Bu yöntem, sürecin eylemi ve emniyeti açısından hataların etkisini ve

bunları önlemenin safhalarını saptamaya yarayan sistematik bir yaklaşımdır. Hataların ürüne yansımadan önlem alınmasını sağlamayı amaçlar.

HTEA, hataların etkisi görmeden önce tespit edip zararları daha aza indirmeye yardımcı olan bir kalite iyileştirme tekniğidir. Çok sayıda faydası olması nedeniyle günümüzün modernleşmiş işletmeleri tarafından yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Quality Control Circles, 1984). Bu çalışmada otomotiv sektöründe üretim yapan ve metal işleme işleri ile uğraşan bir firmada yapılan HTEA çalışması verilmiştir. Uygulama olarak pul, yay vb. ürünlerin üretim prosesinin alt prosesleri olan hammadde ve yardımcı malzeme kabulü, giriş kalite kontrol, stoklama ve ara sevkiyatlar ile ambalajlama süreçlerini kapsamaktadır. Uygulama sonucunda, olası hata türleri ve etkilerini önlemeye dönük aksiyon önlemleri belirlenmiş ve böylece hammadde ve yardımcı malzeme kabulü, giriş kalite kontrol, stoklama ve ara sevkiyatlar süreçlerinde %.52,6'lık ambalajlama sürecinde ise % 54,3'lük bir kalite iyileştirilmesi sağlanmıştır. Çalışmanın hata ile karşılaşan veya aktif hatalara karşı önlemler almayı amaçlayan işletmelere ve çalışanlara yürütecekleri çalışma sırasında katkı sağlanması beklenmektedir.

Huang, Shi ve Mak'ın (2000) "Failure mode and effect analysis (FMEA) over the WWW" başlıklı makalesi, Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) yönteminin internet üzerinden nasıl uygulanabileceğini ele almaktadır. Makale, FMEA'nın çevrimiçi platformlarda kullanımının nasıl yapılacağını, bu yaklaşımın avantajlarını ve üretim süreçlerinde hata tespit ve önleme konusundaki etkinliğini incelemektedir. Ayrıca, FMEA'nın web tabanlı uygulamalarının işletmelere nasıl katkı sağladığını ve bu metodun dijitalleşme sürecindeki rolünü tartışmaktadır. Çalışmada hata modu ve etki analizi (HTEA) etkili ürün geliştirme için resmi tekniklerden birisi olarak bahsetmiştir. Temel amacı, tasarım ve geliştirmenin ilk aşamalarında bunları tanımlayarak ve uygun önlemleri alarak mümkün olduğunca çok olası başarısızlıktan kaçınmaktır. Bağımsız HTEA yazılım paketleri piyasada ticari olarak mevcuttur. Ekip çalışması için sınırlı destek sunarlar. Bu makale, internet / intranetlerde HTEA hizmetleri sağlamak için World Wide Web (WWW) teknolojisini kullanmayı önermektedir. Sonuçta ortaya çıkan web tabanlı HTEA sistemleri kurulum veya bakım gerektirmez, ancak uzaktan ve eşzamanlı erişim ve dolayısıyla daha iyi ekip çalışması sunar.

Düzgüner'in (2002) "Ürün geliştirme sürecinde önleyici kalite güvence: FMEA metodu ve bu metodun bir sanayi işletmesindeki uygulaması" başlıklı yayımlanmamış yüksek lisans tezi, ürün geliştirme sürecinde kullanılan önleyici kalite güvence yöntemlerinden biri olan Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) metodunu ele almaktadır. Tez, FMEA'nın teorik temellerini, uygulama adımlarını ve bu metodun bir sanayi işletmesindeki pratik uygulamasını inceleyerek, ürün kalitesini artırma ve hataları önleme süreçlerini detaylandırmaktadır. Çalışmada kalite iyileştirme sürecinde HTEA tekniği incelenmiştir. Bu tez, ortaya çıkabilecek HTEA konusunu anlatmak ve bu tekniğin bir Otomotiv sektöründe uygulaması hakkında detaylı bilgi vermek amacıyla yazılmıştır. Yapılmış olan

uygulamada hedeflenen bu tekniğin sektöre uygunluğu ve kazandırdığı, uygulama sırasında eksik olan hususların incelenmesi ve yapılması gerekenlerin ortaya çıkmasıdır.

Bir HTEA analiz çalışması, şu hususları yapmak için başlanmış bir ekip çalışması olarak tanımlanır. Ürünün tasarım ve üretimiyle ilgili olarak oluşabilecek hata türleri ve etkilerinin tanınması ve değerlendirilmesi, çıkabilecek hatanın meydana gelme olasılığını azaltacak veya ortadan kaldıracak eylemlerin belirlenmesi ve bu işlemlerin yazılı hale getirilmesini esas almıştır.

Çevik, O., & Gamze, A. R. A. N. (2009) tarafından yapılan bu çalışmada kalite iyileştirme sürecinde HTEA tekniği incelenmiştir. HTEA tekniği; sistem, tasarım, proses ve teknik servis konularında hataların sonuçları ortaya çıkamadan tanımlamayı ve gidermeyi veya en azından kullanıcıdaki etkisini ortadan kaldırmayı amaçlayan bir mühendislik tekniğidir. Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) yönteminin kalite iyileştirme süreçlerinde nasıl kullanıldığını ve bu yöntemin piston üretiminde nasıl uygulandığını incelemektedir.

Makale, FMEA'nın teorik temellerini, uygulama adımlarını ve bu analiz sayesinde elde edilen sonuçları detaylı bir şekilde ele alarak, piston üretimindeki hata türlerinin belirlenmesi ve önlenmesi sürecini anlatmaktadır.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma, cam sanayisinde kalite yönetimi süreçlerinin müşteri odaklılığı artırmak ve ürün veya hizmet kalitesini iyileştirmek amacıyla nasıl uygulandığını incelemiştir. Çalışma kapsamında kullanılan pareto analizi ve Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) gibi teknikler, kalite iyileştirme süreçlerinde etkili araçlar olarak belirlenmiştir. Öncelikle, müşteri geri bildirimleri ve formları incelenmiş ve bu veriler üzerinden ürün veya hizmetlerdeki kalite sorunları belirlenmiştir. Pareto analizi kullanılarak, en yaygın ve en büyük etkiye sahip hataların belirlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra, HTEA teknikleriyle bu hataların kök nedenleri ve etkileri detaylı olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak, belirlenen kritik hataların çözümü için iyileştirme önlemleri alınmıştır. Örneğin, fırın kaynaklı bubbling ile ilgili olarak, gaz habbeciklerinin cam erginden uzaklaştırılması için laboratuvar testleri ve gözlem yöntemleri geliştirilmiştir. Benzer şekilde, kristalize veya düğme damar gibi hatalar için de fırın kontrolleri ve sıcaklık düzenlemeleri gibi teknik iyileştirmeler yapılmıştır. Pareto yönetimi ile genel hatalar üzerinde fırın hatalarının oranlar belirlenerek çalışmalar sonucunda 6 adet kısıt belirlenmiştir. Bu 6 adet kısıta HTEA uygulaması yapılarak RÖS değeri hesaplanmıştır. Bu RÖS değerlerini düşürmek için işletmede iyileştirmeler yapılmıştır. Böylelikle yaptığımız iyileştirmeler sonucunda son 3 aydan sonraki ay değerlendirmeler incelenmiş olup hataların gelme oranları ve müşteri şikayetleri dikkate alınmıştır. Kesim bölüm sorumlusu ve kalite

güvence sorumlusunun çıktılarına göre şikayetlerin ve hataların yaklaşık olarak %8,7 azaldığı gözlenmiştir.

Bu çalışma, kalite iyileştirme süreçlerinde kullanılan analiz tekniklerinin etkinliğini göstererek, cam sanayisindeki firmaların rekabet gücünü artırmaya ve müşteri memnuniyetini yükseltmeye yönelik önemli bir adım olmuştur. İlerleyen süreçlerde, bu analizlerin düzenli olarak tekrarlanması ve sürekli iyileştirme çabalarının sürdürülmesi, şirketlerin kalite standartlarını sürekli olarak yükseltmelerine olanak sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmada veriler konusunda desteklerini hiç esirgemeyen Düzce Cam San. ve Tic. A.Ş. firmasına ve anketime katılan çalışanlarına teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar bu çalışmaya eşit miktarda katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Akın, H. B. (2005). Hata türü ve etkileri analizi (FMEA) ve bir uygulama. *Öneri Dergisi, 6(24), 271-278. https://doi.org/10.14783/maruoneri.680987*

Çevik, O., ve Aran, G. (2009). Kalite iyileştirme sürecinde hata türü etkileri analizi (FMEA) ve piston üretiminde bir uygulama. *Sosyal Ekonomik Araştırmalar Dergisi, 8(16), 241-265.*

Düzgüner, E. (2002). *Ürün geliştirme sürecinde önleyici kalite güvence: FMEA metodu ve bu metodun bir sanayi işletmesindeki uygulaması* (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi). Kayseri: Erciyes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.

Filiz, A. (2023, January 25). Hata türü ve etkileri analizi. www.bilgiyonetimi.org/cm/

Goicoechea, I., ve Fenollera, M. (2012). Quality management in the automotive industry. *DAAAM International Scientific Book, 51(1), 619-632.*

Huang, G. Q., Shi, J., ve Mak, K. L. (2000). Failure mode and effect analysis (FMEA). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 16(8), 603-608.*

Musubeyli Erginel, N. (1999). *Ürünün önemli kalite karakteristiklerinin belirlenmesinde tasarım hata türü ve etkileri analizi ile kalite evinin birlikte kullanılması. Endüstriyel Kalite Kontrolu. İstanbul*: İstanbul Üniversitesi Yayınları No:3425.

Quality Control Circles. (1984). Yönetim Geliştirme Merkezi Seminer Notları. İstanbul www.bilgiyonetimi.org/cm/pages/mklgos.php?nt=654

Özcan, S. (2001). İstatistiksel proses kontrol tekniklerinden pareto analizi ve çimento sanayiinde bir uygulama. *CÜ İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 2(2), 151-174.*

Yılmaz, A. (1997). *Hata türü ve etkileri analizi (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi).* İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zebedin, H. (1998). FMEA from the standpoint of an engine developer: The practical application of a design-related FMEA and evaluation in an FMEA database. *Qualität und Zuverlässigkeit, 43(7), 826-828.*

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
YAZIM KURALLARI

Özet kısmında çalışmanın yenilikleri ve temel bulguları vurgulanmalıdır. Türkçe ve İngilizce özet kısımları Times New Roman yazı tipi ile yazılmalıdır ve 10 punto büyüklüğü seçilmelidir. Özet kısmının yazımında tek satır aralığı seçilmelidir. Makale özetinin en fazla 200 kelime olmasına dikkat edilmelidir. Türkçe ve İngilizce özetlerin 1 (bir) sayfayı geçmemesi önerilmektedir. Anahtar kelime sayısı en az 3 en fazla 6 olmalıdır.

Makalenin sayfa yapısı A4 kağıt boyutuna ve tüm kenar boşlukları 2 cm olmalıdır. Hem Türkçe hem de İngilizce başlıklar makale konusuna uygun, amacı ve sonucu anlatan, kısa ve yalın olmalıdır. Makale başlığı koyu, ilk harfleri büyük ve ortalanarak 14 punto Times New Roman fontu ile yazılmalıdır. Türkçe makalelerde İngilizce başlık, İngilizce özetten önce verilmelidir. Yazar isimleri kısaltılmadan soy isimler büyük harfle başlığın altına yan yana ortalanarak yazılır. Adreslerde kısaltma kullanılmamalıdır. Farklı adreslere sahip yazarlar için rakamlı üst indis kullanılmalıdır. İsimler Times New Roman 12 punto, düz; adresler ise Times New Roman 10 punto, düz olmalıdır. İsimlerden önce Ünvan yazılmamalıdır. Ayrıca sorumlu yazarın e-posta adresi 10 punto Times New Roman fontunda Sorumlu Yazar kısmına yazılmalıdır.

Ana metin 12 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile 1,5 satır aralığında ve her iki yana yaslı şekilde yazılmalıdır. Ana bölüm başlıkları numaralandırılmalı, kelimelerin ilk harfleri büyük olmalı ve **koyu (bold)** karakterde yazılmalıdır. Ana bölüm başlığından sonra 1,5 satır aralıklı bir satır boşluk bırakılarak metne geçilmelidir. Başlıkla üst metin arasında da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar 1 cm içeriden başlamalıdır. Paragraflar arasında boşluk bırakılmamalıdır.

Bu bölümde çalışmayla ilgili yeterli literatür taraması verilmeli, çalışmanın amaçları ve literatürdeki yeri vurgulanmalıdır. Detaylı literatür incelemesinden ve sonuçların özetinin verilmesinden kaçınılmalıdır.

Materyal ve Metot bölümünde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı ve açık bir şekilde anlatılmalıdır.

Şekiller grafik, diyagram fotoğraf, resim, harita olabilir. Şekil yazısı şeklin alt kısmına yazılmalıdır. Hem şekil hem de şekil yazısı sayfaya ortalanmalıdır. Şekil yazılar okunaklı olmalıdır. Şekil ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı ile alt metin arasında da 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı 11 punto ve tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Şekil yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar açık çerçeveli tercih edilebilir. Tablo yazısı tablonun üst kısmına yazılmalıdır. Hem tablo hem de tablo yazısı sayfanın soluna hizalanmalıdır. Tablo yazısı ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo ile alt metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo yazıları tercihen

11 punto ile ya da 10 punto ile yazılmalıdır ve tek satır aralığı seçilmelidir. Tablo yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Denklem ekleme ihtiyacı duyulduğunda denklemler sırasıyla 1'den başlanarak numaralandırılmalıdır. Denklem paragraftan başlanarak yazılır. Denklem numarası sağ kenara yerleştirilmelidir. Denklem ile metin arasında üstten ve alttan bir satır boşluk bırakılır. Denklemler resim formatında olmamalıdır.

Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmelidir. Elde edilen bulgular ile ilgili literatür çalışmaları yapılarak karşılaştırmalar yapılabilir.

Sonuçlar ve Öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmelidir. Okuyucular için öneriler ve görüşler belirtilebilir.

Teşekkür kısmında çalışmada yardımları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.), (Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.), (Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.)

Kaynaklar 11 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile tek satır aralığında yazılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadına göre (alfabetik sıralama) dizini hazırlanmalıdır ve sayfanın sol kenar boşluğu hizasından başlanarak yazılmalıdır. Metin içindeki literatür açıklamaları soyadı ve tarih verilmek suretiyle (Soyadı, 2017), (Soyadı ve Soyadı, 2017) şeklinde düzenlenmelidir. İkiden fazla yazar olması durumunda birinci yazardan sonra "ark." kısaltılması yapılmalıdır (Soyadı ve ark., 2017). Birden fazla kaynak belirtilmek istendiğinde bunlar noktalı virgül ile ayrılmalıdır (Soyadı, 2017; Soyadı ve Soyadı, 2017). Kaynaklar APA formatından esinlenerek hazırlanmıştır.

Periyodik yayınlar:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017). Yayınlanan Makalenin Adı. *Makalenin Yayınlandığı Dergi Adı,* 7(1), 1-12.

Kitaplar:

Soyadı, A. A., (2017). *Kitap adı.* Kitabın basıldığı yer: Yayınevi.

Sempozyum, Kongre, Bildiri:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017, Ay). Yayınlanan Bildirinin Adı. *Bildirinin Yayınlandığı Sempozyum, Kongre, Toplantı ya da Konferans Adı* (s. 1-12). Şehir: Varsa Üniversite veya Kuruluş.

Tez:

Soyadı, A. A., (2017). *Yüksek Lisans veya Doktora Tezinin Adı*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

Diğer Kaynaklar:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html

URL-1: http://www.giresun.edu.tr, (Erişim Tarihi: 22 Mart 2017).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES
AUTHOR GUIDELINES

The abstract section should highlight the research in question's novelties and fundamental findings. Both the Turkish and English versions of the abstracts should be single spaced, and should be written in Times New Roman with a 10 pt font size. Abstracts should be no more than 200 words in length. Both versions of the abstract together should not exceed one (1) page in length. Number of keywords should be no less than 3, and no more than 6.

The page structure of the paper should be A4 size (210x297mm) and all margins should be 2 cm. Both Turkish and English titles should be appropriate for the topic of the paper, should describe the purpose of the paper and its conclusion and should be short and simple. The title of the paper should be in bold, with initials large and centered and 14 pt Times New Roman font. The Turkish title in the English papers should be given before the Turkish abstract. Author names are written side by side under the heading, without abbreviation (surnames in capital letters). Abbreviations should not be used in addresses. Numerical overhead indices should be used for authors with different addresses. Names of the authors should be Times New Roman 12 pt. and addresses should be Times New Roman 10 pt and flat. Appellations should not be written before names. In addition, the corresponding author's e-mail address should be written in 10 pt Times New Roman font in Corresponding Author.

The main text should be typed in Times New Roman font with a font size of 12 pt and lines spacing of 1.5. Main headings should be numbered and written in bold, and the initial letter of each word within the heading should be capitalized. A single 1.5-sized line spacing should be left underneath each main heading. A single line spacing should also be left between the heading and the text preceding it. Paragraphs should be indented by 1 cm. Spacing should not be left between paragraphs.

An adequate number of academic/scientific literature relating to the research in question, as well the overall aims of the research should be provided and emphasized within this section. Here, one should avoid detailed examining the literature as well as should avoid summarizing any results.

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section.

Figures can entail graphics, diagrams, photographs, illustrations, and/or maps. Figure descriptions should be written at the bottom of or below the figure(s), and should be legible. A single line space should be left between the figure and the text preceding it. Figure descriptions should be typed in a point-size of 11, as well as should be referenced.

Tables preferably should be open framed. Table descriptions should be written at the top of or above table. Both the table and the table description should be aligned on the left of the page. A single line space should be left between the table and the text preceding it. Table descriptions preferably should be single-spaced and written in either 11 or 10 pt. font, as well as should be referenced.

Equations—where needed—should be numbered from 1 and onwards. Equations are written starting with/following the paragraph. The equation number should be placed on the right edge. A single line spacing should be left between the equation and both the preceding as well as subsequent text. Equations should not be presented in the format of an image.

In Findings and Discussion Section, the results of as well as the findings obtained from the research in question are provided in this section. Here, one can compare and contrast the obtained findings with other relevant academic/scientific literature.

The conclusions of the results obtained from the research in question are given in this section. Here, one can provide readers with suggestions and personal comments.

Acknowledgements section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.), (There is no conflict of interest between the authors.), (The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.)

The references should be typed in Times New Roman font with a size of 11 pt font in single line spacing. Bibliographic resources should be arranged in alphabetical order according to the surname(s) of the author(s), and should be written starting from the left corner margin of the page. References to citations within the text should include the author's surname and the year of publication in parenthesis: (Surname, 2017), (Surname and Surname, 2017). In situations whereby a citation reference involves more than two authors, the abbreviation "et al." is to be written after the first author's surname: (Surname et al., 2017). In case of citing more than one resource, surnames and dates are to be separated using semicolons: (Surname, 2017; Surname and Surname, 2017). References should be prepared according to APA (American Psychological Association) Style format.

Periodicals:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017). Title of the Published Paper. *Name of the Journal that the Paper is Featured/Published in,* 7(1), 1-12.

Books:

Surname, A. A., (2017). *Book title.* Location of where the book was published: Publisher.

Symposiums, Congresses, Presentations:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017, Month). Title of the Published Presentation. *Name of the Symphosium, Congress, Meeting or Conference that the Presentation was delivered at.* (pp. 1-12). City: University or Institution (If available).

Theses and Dissertations:

Surname, A. A., (2017). *Title of the Graduate or Doctoral Thesis/Dissertations*. Graduate Thesis, Giresun University, Institute of Natural Sciences, Giresun.

Other Resources:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html

URL-1: http://www.giresun.edu.tr, (Date Accessed: 22 Mart 2017).

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)
The Black Sea Journal of Sciences

Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güre Kampüsü, GİRESUN
Telefon: 0 454 310 10 87-88 **Faks:** 0 454 310 10 89 **E-posta:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) http://dergipark.gov.tr/kfbd

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ

Makale Adı :

Makalenin yazarları :

Sorumlu Yazar;

Adı Soyadı :

Adresi :

T.C. Kimlik No :

E-posta :

Telefon :

Sunulan makalenin sorumlu yazarı tüm yazarlar adına aşağıdaki konuları taahhüt eder:

- Bu makale tarafım(ız)dan yapılmış özgün bir çalışmadır ve makalede intihal yapılmamıştır.
- Bu çalışma için yazar(lar) her türlü sorumluluğa ortaktır.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamıştır ve yayınlanmak üzere sunulmamıştır.
- Yazar(lar) makaleyi görmüş ve onaylamıştır.
- Makalede bulunan materyaller, diğer şahısların telif haklarını ihlal etmemektedir.
- Makale etik kurallara uygundur ve belirtilen materyaller ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacaktır.
- Telif hakkı ihlali durumunda tüm sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Yazar(lar) makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederler. Makalenin telif hakkı Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devredilmiştir.
Makalenin tüm yazarlarından makale ile ilgili tüm mali hakları Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devretme hususunda yetki aldığımı ve bu nedenle doğabilecek tüm uyuşmazlıklardan sorumlu olacağımı taahhüt ederim.
Makaleye ait tüm materyaller, bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir. Bu belge sorumlu yazar tarafından ıslak imza ile imzalanmalıdır.

Sorumlu Yazar Adı Soyadı:

İmza / Tarih:

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)
The Black Sea Journal of Sciences

Giresun University Institute of Natural Sciences Güre Campus, GİRESUN
Phone: 0 454 310 10 87-88 **Fax:** 0 454 310 10 89 **E-mail:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) http://dergipark.gov.tr/kfbd

AGREEMENT FOR THE TRANSFER OF COPYRIGHT

Title of Paper :

Authors' Names :

Corresponding Author;

Full Name :

Address :

Identity Number :

E-mail :

Telephone :

The corresponding author of the submitted manuscript undertakes on behalf of all authors for following issues:

- This manuscript is an original work done by us and is not plagiarized.
- The author(s) are responsible for all kinds of responsibilities for this study.
- This article has not been previously published and is not under consideration by another journal.
- The author(s) has seen and confirmed the article.
- The material contained in the article does not infringe the copyrights of other persons.
- The article is suitable for ethical rules. The use of the specified materials and methods will not cause any damage or injury.
- In the event of copyright infringement, all responsibility belongs to the author(s).

The authors agrees to disclaim the copyright of the article. The copyright of the manuscript has been transferred to The Black Sea Journal of Sciences.
I undertake to authorize from all authors of the article to transfer all financial rights related to the study to The Black Sea Journal of Sciences, and to be liable for all incidences arising from this.
All materials belonging to the study will be kept for one year at the time of the science and publishing committee and will be destroyed later. This document must be signed by the corresponding author with a wet signature.

Corresponding Author Full Name:

Signature / Date:

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Etik İlkeler ve Yayın Politikası

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Mart, Haziran, Eylül ve Aralık aylarında olmak üzere yılda dört kez yayımlanan hakemli akademik bir dergidir.

Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır.

Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yazarlar ve hakemler, kimliklerinin gizli kalması için gayret göstermelidir. Bu amaçla sisteme dosya gönderen yazar, editör, hakem gibi kişilerin metin ve dosyaları sisteme yüklerken dikkat etmeleri gerekir.

Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir.

Yayınlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir.

Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir.

Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, hakemli ve açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir. Bu bağlamda, Budapeşte Açık Erişim Hareketine (BOAI) taraftır. BOAI'ye göre Açık Erişim, "hakem değerlendirmesinden geçmiş bilimsel literatürün, internet aracılığıyla; finansal, yasal ve teknik engeller olmaksızın, serbestçe erişilebilir, okunabilir, indirilebilir, kopyalanabilir, dağıtılabilir, basılabilir, taranabilir, tam metinlere bağlantı verilebilir, dizinlenebilir, yazılıma veri olarak aktarılabilir ve her türlü yasal amaç için kullanılabilir olması"dır.

Dergimize gönderilen akademik çalışmalardaki intihalleri tespit etmek amacıyla İntihal Tespit Programları kullanılır. Dergimize makale gönderen yazarlar etik ihlal yapmadıklarını beyan etmiş sayılırlar. İntihal yaptığı tespit edilen yazarların eserlerine dergimizde yer verilmez. Bu konuyla ilgili rapor yazara gönderilir.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi yazarlardan makale değerlendirme ve yayın süreci için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Bu dergi, iştirak eden kütüphanelerin dağıtılan arşivleme sistemi yaratması amaçlı, kütüphanelerin koruma ve restorasyon amaçlı kalıcı arşivler yaratmasına izin vermek için LOCKSS sistemi kullanmaktadır.

Bu dergide makalelerini yayımlayan yazarlar aşağıdaki şartları kabul etmiş bulunmaktadır:

Yazar makale telif hakkını elinde tutar ve ilk yayımlama hakkını dergiye verir. Makale, yazarının belirtilmesi ve ilk yayımının bu dergide yapılması koşuluyla diğerleri tarafından paylaşılmasına olanak veren Creative Commons Attribution lisansı altında lisanslanır.

Yazar, makalenin dergide yayımlanmış versiyonunun tam yetki vermeden dağıtımı (örneğin, kurumsal bir veri bankasına gönderilmesi ya da bir kitapta yayımlanması) için ayrı sözleşme düzenlemeleri yapabilir.

Yazarların makalelerini dergiye göndermeden önce ya da gönderi süreci devam ederken internet üzerinden (örneğin, kurumsal veri tabanında ya da kendi web sitelerinde) paylaşmaları teşvik edilir; bu, hem verimli fikir alışverişlerine hem de makalenin daha erken ve daha çok atıf almasına yol açabilir (bakınız Açık Erişimin Etkisi).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Ethical Principles and Publication Policy

The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published four times a year in March, June, September and December.

Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research.

Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidentialed from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. With this objective in mind, parties submitting the file in question to the system such as the author, editor, and/or reviewer must handle the uploading of those files to the system with utmost care and attention.

The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor.

Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content.

Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

The Black Sea Journal of Sciences is an open access journal which means that all content is freely available without charge to the user or his/her institution. Users are allowed to read, download, copy, distribute, print, search, or link to the full texts of the articles in this journal without asking prior permission from the publisher or the author. This is in accordance with the BOAI definition of open access.

Academic research submitted to our journal is run through plagiarism detection software in order to check for any possible plagiarized content. Authors are expected as they declare that their work do not include any plagiarism. A report regarding this issue is sent to the authors.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

This journal makes use of the LOCKSS system, which allows participating libraries to create a distributed digital archiving system, as well as allowing libraries to develop permanent archives for the purposes of protection and restoration.

An author's paper is entitled to copyright protection, and is to give her/his copyright to the journal upon its first initial publishing. One's paper is licensed under the Creative Commons Attribution License, which enables it to be shared by others via permission from the author as well according to the terms and conditions laid out by this journal upon (the paper's) first initial publishing.

The author is entitled to have a separate contract drawn up in which allows for her/his paper as it is published in our journal to be distributed without providing full authorisation (e.g., a paper's being sent to the databank of an institution, or for its being published in a book, etc.)

Authors are encouraged to share their share their papers via the internet either before they submit their work to our journal or as they wait through the submission process (e.g., to an institutional database or via their own personal websites, etc.). In doing so, this allows both for a fruitful exchange of ideas and feedback, as well as allows for the paper to be earlier as well as more widely referenced (see: The Effects of Open Access).