



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

ISSN: 2149-0910
VOLUME: 10 ISSUE: 2
YEAR:2024

INTERNATIONAL JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCES



0428 213 17 94

ijpas@munzur.edu.tr

www.munzur.edu.tr

MUNZUR UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES
INTERNATIONAL JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCES
ISSN: 2149-0910

IJPAS is a peer reviewed journal.

Published biannually.

<http://dergipark.gov.tr/ijpas>

Owner

Prof. Dr. Kenan PEKER

Rector

Editors

Prof. Dr. Altuğ KAZAR, Munzur University, Tunceli, Turkey

Institute of Graduate Studies

altugkazar@munzur.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Hilal ARSLANOĞLU IŞIK, Munzur University, Tunceli, Turkey

hilalarсланoglu@munzur.edu.tr

Associate Editor

Assist. Prof. Dr. Bilgin ZENGİN, Munzur University, Tunceli, Turkey

bilginzengin@munzur.edu.tr



This journal is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.
This journal is covered by **TR Index, Eurasian Scientific Journal Index, COSMOS IF, Index Copernicus, Sparc Indexing, Scientific Indexing Services, DOAJ** database systems.

Editorial Board

Prof. Dr. Kenan PEKER	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Ali Fuat GUNERI	Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Hasan AKGUL	Akdeniz University, Antalya, Turkey
Prof. Dr. Mustafa DORUCU	Firat University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Seyit Ahmet OYMAK	Marmara University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Numan YILDIRIM	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Nuran CIKCIKOGLU YILDIRIM	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Timar ADRIAN	University of Oradea, Oradea, Romania
Prof. Dr. Valentim NUNES	Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH	University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco
Prof. Dr. Eren OZCEYLAN	Gaziantep University, Gaziantep, Turkey
Prof. Dr. Muharrem INCE	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Nevin TURAN OZEK	Mus Alparslan University, Mus, Turkey
Prof. Dr. Eren ÖZCEYLAN	Gaziantep University, Gaziantep, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB	University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain
Assoc. Prof. Dr. Ebru KUYUMCU SAVAN	Inonu University, Malatya, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Erkan CELIK	Istanbul University, Istanbul, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Erdem ISIK	Munzur University, Tunceli, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Zeki OMAC	Munzur University, Tunceli, Turkey
Dr. Nuruol Syuhadaa MOHD	Malaya University, Kuala Lumpur, Malaysia

Advisory Board

Prof. Dr. Alev TASKIN GUMUS	Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Hikmet GECKIL	Inonu University, Malatya, Turkey
Prof. Dr. Timar ADRIAN	University of Oradea, Oradea, Romania
Prof. Dr. Vedat UYAK	İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey
Prof. Dr. Valentim NUNES	Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese
Prof. Dr. Yakup DEMIR	Firat University, Elazig, Turkey
Prof. Dr. M. Zafer KOYLU	Dicle University, Diyarbakir, Turkey
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH	University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco
Prof. Dr. Sevcan KURUM	Firat University, Elazig, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB	University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain

CONTENTS

Research Articles

- Changes on the Physical Structure Caused by the Advanced Grinding Process before Direct Reduction of Chalcophyrite Concentrate with Carbon
Kalkopirit Konsantresinin Karbon ile Direkt Redüksiyonundan Önce İleri Öğütme İşleminin Fiziksel Yapıda Oluşturduğu Değişimler
Mustafa BOYRAZLI, Elif ARANCI ÖZTÜRK, Selman YILMAZ, Mustafa SÜNER, Emrah ÇELİK, Güneş BAŞBAĞ 309-324
- MR Görüntülerinden Beyin Tümörünün A-ESA Tabanlı Bir Yaklaşımla Otomatik Sınıflandırılması
Automatic Classification of Brain Tumor from MR Images Using an A-ESA Based Approach
Elif AYDIN, Fatih DEMİR, Abdülkadir ŞENGÜR..... 325-341
- Effect of Cultivar and Sowing Density on Yield and Yield Components of Chickpea (*Cicer arietinum* L.)
Çeşit ve Ekim Sıklığının Nohutta (*Cicer arietinum* L.) Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi
Hasan KILIÇ, Mohammed Hussein AZİZ..... 342-351
- Investigation of a Novel Approach in Free Cooling Degree Hour Calculations for Muğla Province
E Muğla İli Serbest Soğutma Derece Saati Hesaplamalarında Yeni Bir Yaklaşımın İncelenmesi
Hüseyin Salih AKTAY, Mustafa ERTÜRK..... 352-366
- Mimarlık Eğitiminde Bir Stüdyo Çalışması: Tunceli Doğa Kampüsü Projesi
A Studio-Study in Architectural Education: Tunceli Nature Campus Project
Ebru Nalan CEYLAN, Gizem Nur ÖZCAN..... 367-384
- Evaluation of Gamma Irradiation Shielding Performance of Polymer Composites Doped with *Chamelea Gallina* Shells
Chamelea gallina Kabukları Doplu Polimer Kompozitlerin Gama Işınlama Zırhlama Performansının Değerlendirilmesi
Mücahit YILMAZ 385-393
- BR 46 Adsorption Application: In Situ HF Production of $Ti_3C_2T_x$ via LiF/HCl Etching
BR 46 Adsorpsiyon Uygulaması: LiF/HCl Aşındırma Yoluyla $Ti_3C_2T_x$ 'nin Yerinde HF Üretimi
Aytekin ÇELİK, Umay HALISDEMİR, Yusuf KÖSE, Mustafa YEGIN 394-406
- Hardox 500 Çeliğinin Delinmesinde Minimum Miktarda Yağlama Yönteminin Yüzey Pürüzlülüğü ve Kesme Sıcaklığına Olan Etkisinin İncelenmesi
Investigation of the Effect of Minimum Amount of Lubrication Method on Surface Roughness and Cutting Temperature in Drilling Hardox 500 Steel
Aybars MAHMAT..... 407-417

Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Cürufu Esaslı Alkali Aktivasyonlu Kompozitlerin Yüksek Sıcaklık Performanslarının Araştırılması Riski Investigation of High Temperature Performance of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Alkali Activated Composites Servet YILDIZ, Mehmet EMİROĞLU, Edip Furkan ÖZSOY	418-432
Bir Kurşun Madeninde Titreşim ve Gürültü Maruziyetlerinin Araştırılması Investigation of Vibration and Noise Exposures in a Lead Mine Seren TÜRKYILMAZ YAZGI, Sezgin AYGÜN.....	433-445
Effects of <i>Nigella sativa</i> Oil on Immune Mechanisms in Rainbow Trout, <i>Oncorhynchus mykiss</i> <i>Nigella sativa</i> Yağının Gökkuşluğu Alabalığı (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)'nın Bağışıklık Mekanizmaları Üzerindeki Etkileri Unal İSPİR, Mikail OZCAN, Muammer KIRICI.....	446-458
Algorithmic Approaches to Unraveling ESGC Impact on Financial Performance Based on the Ethical Investing in the Energy Sector Enerji Sektöründe Etik Yatırıma Dayalı Finansal Performans Üzerindeki ESGC Etkisini Açığa Çıkarmada Algoritmik Yaklaşımlar Ömür SALTİK	459-517
İklimlendirme Sistemlerinin (VRF-CHILLER KAZAN FCU) Seçimi ve Maliyet Analizi: Otel Örneği Selection and Cost Analysis of Climate Control Systems (VRF-CHILLER BOILER FCU): A Hotel Example Erdem IŞIK, Abdullah BİNGÖL.....	518-532
Otomotivde Kullanılan %25 Geri Dönüştürülmüş Al6016 Serisi Sacların Sürtünme Karıştırma Nokta Kaynağı ile Birleştirilebilirliğini İncelenmesi Investigation of Weldability of 25% Recycled Al6016 Series Sheet Metal Materials Used in Automotive by Friction Stir Spot Welding Cihan YAKUPOĞLU, Halil KIRDEMİR, Ömer ADANUR, Faruk VAROL.....	533-549
Hybrid CNN-LSTM Model for Accurate Long-Term and Short-Term Temperature Prediction: A Case Study for Bingöl and Tunceli S Uzun ve Kısa Vadeli Sıcaklık Tahmini İçin Hibrit CNN-LSTM Modeli: Bingöl ve Tunceli İçin Bir Vaka Çalışması Anıl UTKU.....	550-562
Beyhan Baraj Gölü'nde Yaşayan <i>Capoeta trutta</i> (HECKEL 1843)'nın Büyüme ve Üreme Özellikleri Growth and Reproduction Characteristics of <i>Capoeta trutta</i> (HECKEL 1843) living in Beyhan Dam Lake Songül YÜCE, Ferhat DEMİROL, Abdulselam GÜN, Buse FIDAN ÖZCAN, Fahrettin YÜKSEL, Ahmet ALP.....	563-578
Investigation the Biological Activities of <i>Chenopodium foliosum</i> Methanol Extract <i>Chenopodium foliosum</i> Metanol Ekstraktının Biyolojik Aktivitelerinin Araştırılması Özge VAZGEÇEN, Irmak İÇEN TAŞKIN, Meryem RÜVEYDA SEVER, Pelin Yılmaz SANCAR.....	579-589

Tunceli Yöresindeki At Dışkıları Örneklerinden İzole Edilen Anaerobik Gut Funguslarının (<i>Piromyces</i> spp.) Saf Kültürdeki Fibrolitik Aktiviteleri ve Moleküler Tanımlanması Fibrolitic Activity and Molecular Identification of Anaerobic Gut Fungi (<i>Piromyces</i> spp.) in Pure Culture Samples, Isolated from Local Horse Faeces of Tunceli Bülent KAR	590-603
The Ptdi-C8/P-Si Heterojunction Diode: Its Construction and Electrical Characterization Ptdi-C8/P-Si Heterojunction Diyot: Yapısı ve Elektriksel Karakterizasyonu Murat ERDAL, Cihat ÖZAYDIN	604-622
All Triply Telescopic Numerical Semigroups with Multiplicity 12 Katlılığı 12 Olan Bütün Üçlü Teleskopik Sayısal Yarıgruplar Ahmet ÇELİK	623-631
Investigating Sensor Properties of Plasmonic Gold Nanoparticles Produced By Pulsed Laser Deposition Puls Lazer Depozisyonu Yöntemiyle Üretilen Plazmonik Altın Nanoparça-cıkların Sensör Özelliklerinin Araştırılması İlhan CANDAN, Serap YİĞİT GEZGİN, Hadice BUDAK GÜMGÜM, Hamdi Şükür KILIÇ	632-641
Harmful Dye Adsorption via Chitosan-Lecithin- <i>Pleurotus eryngii</i> Extract Biosorbent: Kinetic Investigations Kitosan-Lesitin- <i>Pleurotus eryngii</i> Özütü Biyosorbent Yoluyla Zararlı Boya Adsorpsiyonu: Kinetik Araştırmalar Ayfer YILDIRIM, Hilal ACAY	642-655

Research Article

Changes on the Physical Structure Caused by the Advanced Grinding Process before Direct Reduction of Chalcopyrite Concentrate with Carbon

Mustafa BOYRAZLI¹ , Elif ARANCI ÖZTÜRK^{2,*} , Selman YILMAZ¹ ,
Mustafa SÜNER¹ , Emrah ÇELİK¹ , Güneş BAŞBAĞ¹ 

Received: 09.05.2024

Accepted: 12.08.2024

¹Firat University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Elazığ, Türkiye, mboyrazli@firat.edu.tr, s_yilmaz230@hotmail.com, msnr023@gmail.com, emrahcelik@firat.edu.tr, gunesbasbag@gmail.com

²Balikesir University, Balikesir Vocational School, Department of Machine and Metal Technologies, Balikesir, Türkiye, elif.ozturk@balikesir.edu.tr

* Corresponding author

Abstract: After selecting the appropriate pyrometallurgical or hydrometallurgical methods according to the type of ore used in copper production, electrometallurgical refining processes are applied to reach the desired purity level. When mechanical activation processes are applied before reduction processes, they have changed the traditional workflow scheme in many processes by both shortening the process and reducing energy consumption. This study constitutes the first stage of the direct reduction of chalcopyrite in the presence of carbon and quicklime. The mixture consisting of biochar, quicklime and concentrated chalcopyrite was mixed in a stoichiometric ratio and over-ground in a spex type mill for different periods of time. Changes in the physical structure of the over-ground mixture were examined by XRD, SEM and EDX images. XRD images showed that there was a large amount of amorphization in the crystal structure as a result of excessive grinding of the material for 60 minutes. According to the DLS analysis results, it was observed that the grain size decreased to 5240 nm due to increasing grinding time.

Keywords: advanced grinding; biocoal; chalcopyrite; direct reduction; spex.

Kalkopirit Konsantresinin Karbon ile Direkt Redüksiyonundan Önce İleri Öğütme İşleminin Fiziksel Yapıda Oluşturduğu Değişimler

Özet: Bakır üretiminde kullanılan cevherin cinsine göre uygun pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemler seçildikten sonra istenilen saflık seviyesine ulaşmak için elektrometalurjik rafinasyon işlemleri uygulanır. Mekanik aktivasyon işlemleri redüksiyon işlemlerinden önce uygulanarak hem süreci kısaltıp hem de enerji tüketimini azaltarak birçok proseste geleneksel iş akış diyagramını değiştirmiştir. Bu çalışma, kalkopiritin karbon ve sönmemiş kireç varlığında doğrudan indirgenmesinin ilk aşamasını oluşturmaktadır. Stokiyometrik oranda karıştırılan biyokömür, kalkopirit konsantresi ve sönmemiş kireç spex tipi bir değirmende farklı sürelerde öğütülmüştür. Aşırı öğütülmüş karışımın fiziksel yapısındaki değişiklikler XRD, SEM ve EDX görüntüleri ile incelenmiştir. XRD görüntülerinde malzemenin 60 dakika boyunca aşırı öğütülmesi sonucu kristal yapısında büyük miktarda amorflaşma

olduğu görülmüştür. DLS analiz sonuçlarına göre artan öğütme süresi ile birlikte tane boyutunun 5240 nm'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: biyokömür; doğrudan indirgeme; ileri ğtme; kalkopirit; spex.

1. Introduction

Copper, one of the few metals in metallic form that can be used directly in nature, was discovered in B.C. It has been used since the 8000s. The oldest known copper remains were found in Çatalhöyük in Central Anatolia, and it was first used alone and later in the form of tin alloy bronze or bronze. The first copper production in Anatolia dates back to B.C. It was started by the Assyrians in 2000 B.C. from the deposits in Elazığ-Maden [1]. Of the minerals used in copper production, approximately 50% is chalcosite (Cu_2S), 25% is chalcopyrite (CuFeS_2), 3% is enargite (Cu_3AsS_4), 1% is other sulfur minerals, 6-7% is native copper and 15% consists of oxide minerals. Copper ores found in nature generally contain gangue minerals. In order to be produced by pyrometallurgical or hydrometallurgical methods, gangue minerals are first removed and the grade of the ores is increased through ore preparation and enrichment processes. Pyrometallurgical methods (Figure 1) are applied to sulfide, oxide and native copper ores, and hydrometallurgical methods (Figure 2) are applied to low grade oxide copper ores. Pre-enrichment processes are similar in both copper production methods [2]. In the final stage, by applying electrometallurgical methods, the impure copper obtained by both methods is subjected to electrolytic refining and converted into pure cathode copper. While 80% of the world copper production is made by pyrometallurgical methods, the remaining part includes hydrometallurgical methods [3].

The conventional methods for the production of non-ferrous metals from mineral sulphides are based on two main pyrometallurgical principles. In one case, the mineral sulphides are dead roasted (i.e. a complete elimination of sulphur from the sulphides by converting them to metallic oxides) and then treated in a furnace to reduce the metal oxides to metal. Alternatively, if the sulphide concentrates are rich and fine, they are directly charged into the Flash Smelting Furnace to produce matte. In particular, the production of sulphurous Cu, Ni, Co and Pb metals by traditional pyrometallurgical methods involves different roasting, melting and conversion steps. The sulphur dioxide gas released during these steps causes major environmental problems. It is imperative to reduce sulphur dioxide emissions generated during pyrometallurgical processing of sulphurous ores [6-14]. Therefore, in recent years, many attempts have been made to develop new processes for the purification of copper sulphide concentrates that do not cause significant air pollution through SO_2 emissions [3, 15-17].

Mechanical activation, defined by Smekal as "a process that increases the ability of the solid to react", is widely used in extractive metallurgy. The advantages of mechanical activation include lowering reaction temperatures, increasing the amount and speed of solubility, formation of water-soluble substances, the need for a simpler and more economical reactor, and shorter reaction times [18].

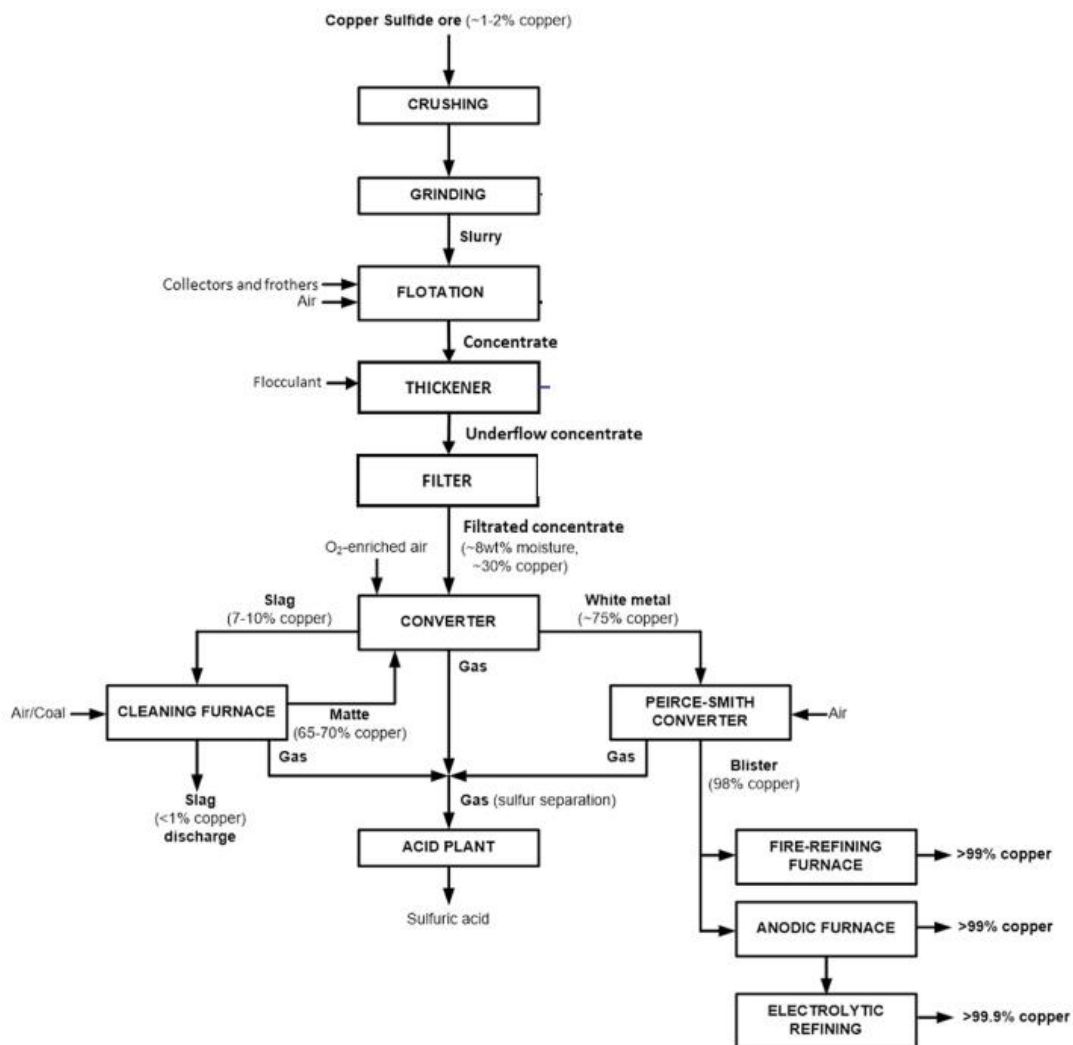


Figure 1. Pyrometallurgical copper production [4].

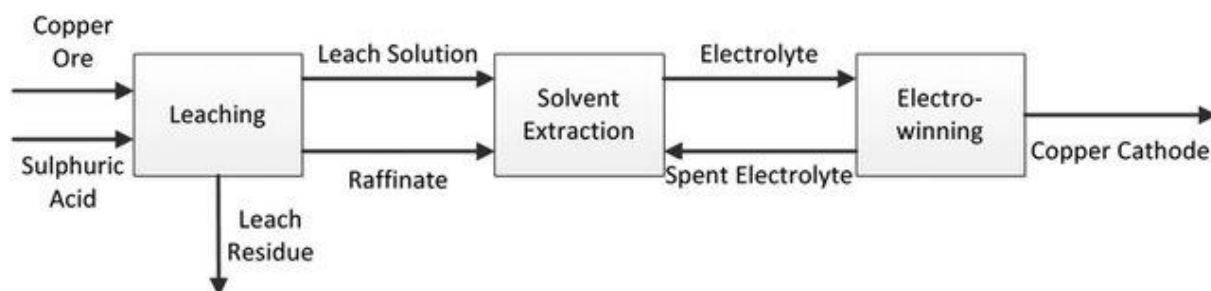


Figure 2. Hydrometallurgical copper production [5].

Mills used for advanced grinding; ball mill, planetary mill, vibrating mill, agitated ball mill (atriator), spindle mill and rolling mill. Mills used for advanced grinding are given schematically in Figure 3 [19].

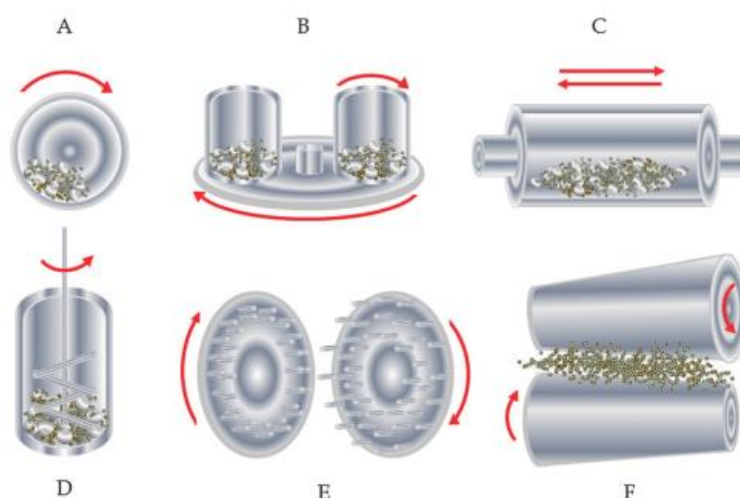


Figure 3. Mill Types Used for Advanced Grinding Process, A-Ball Mill, B-Planetary Mill, C-Vibrating Mill, D-Agitated Ball Mill (Atritor), E-Spindle Mill, F-Rolling Mill [19].

Mechanical activation process is a technique that has been applied at various stages of metal production processes from chrome [20], zinc [21], aluminum [22], manganese [18] and iron [23] ores and positive results have been obtained. The effect of mechanical activation on leaching processes in the production of copper ores by hydrometallurgical methods has been examined by many researchers [24-27].

Biomass is energy obtained from natural substances of plant or animal origin and causes less harm to the environment thanks to its low sulfur content. The ash produced by the combustion of biomass fuels is of a quality that can be used for agricultural purposes [23].

Almond is among the important hard-shelled fruits adapted to Turkey's climate structure. Almonds can be grown in almost every region of our country except the Eastern Black Sea coastal regions and high plateaus [28]. Various studies have been conducted to evaluate almond shells. Generally, studies involve the removal of heavy metals or dyes by producing activated carbon from almond shells [29, 30]. Its use in soilless vegetable cultivation [31], pyrolysis [32] and biochar production [33] are the search for new usage areas that attract attention.

In this article, we examined the effect of advanced grinding process, which is the first stage of our work to obtain directly reduced copper from chalcopyrite, change of the physical structure of mixture consisting of quicklime, chalcopyrite concentrate and biocoal.

2. Experimental Study

2.1. Material

In the studies, chalcopyrite concentrate obtained from Yıldızlar Holding A.Ş., located in Elazığ-Maden district, was used. In addition, purchased calcium oxide and almond shells containing 92.36% C and 0.018% S after at 700 °C for 4 h carbonization were used as biocoal. ICP-MS analysis of the chalcopyrite concentrate used in ARGETEST laboratory is given in Table 1.

Table 1. Chemical analysis of chalcopyrite concentrate

Component	Amount	Component	Amount
Cu	19.03 (%)	Ag	12.06 (ppm)
Fe	33.32 (%)	Al	0.60 (%)
S	26.56 (%)	Co	1159.0 (ppm)

For advanced grinding processes, MTI Corporation SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller brand spex mill, shown in Figure 4 (a), was used. The spex chamber shown in Figure 4 (b), where the advanced grinding process is carried out, is a chamber specially manufactured from tungsten carbide with a depth of 56 mm, an inner diameter of 48 mm and a wall thickness of 7 mm. Steel balls with a diameter of 6 mm were used for advanced grinding.

The advanced grinding process was carried out with a powder/ball ratio of 1/20 so that the stoichiometrically prepared powders would fill one-third of the specimen chamber and 7.5 g of powder material (6,000 g CuFeS₂ ore, 1.35 g CaO, 0.174 g C) and 150 g balls were weighed and placed in the specimen chamber. The advanced grinding process was determined as 15 min, 30 min, and 60 min.

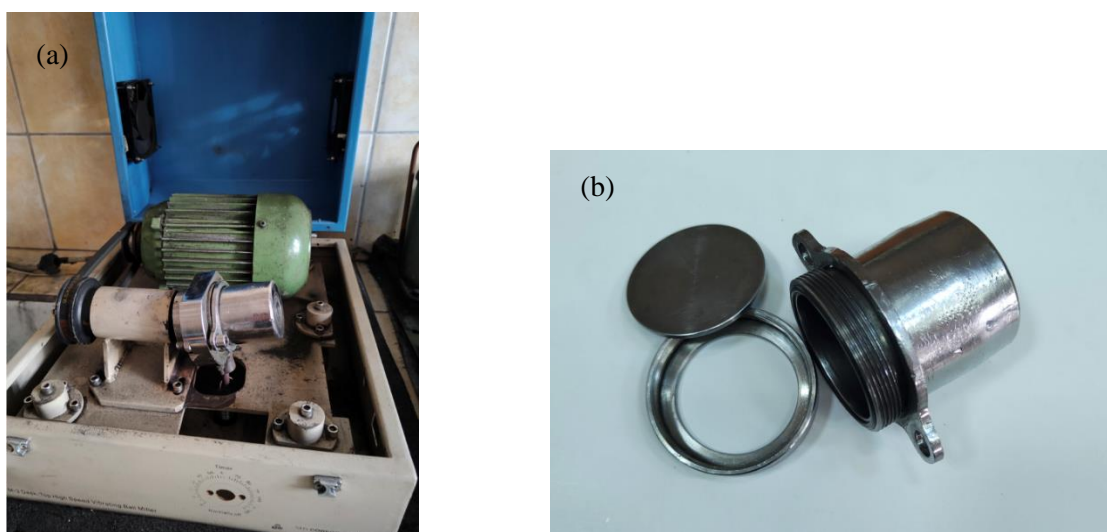


Figure 4. a) Spex mill, b) Spex chamber

After the advanced grinding process, the spex chamber was opened in the glove-box and the operations inside the box were carried out in a nitrogen gas atmosphere. Then the powders ground was taken out from the chamber in the glove-box and placed in zip lock bags. After further grinding, XRD analyses of both the ground samples and the original mixture were performed on a Rigaku Mini Flex 600 brand X-Ray Diffractometer.

After advanced grinding, thermal characterization experiments were carried out on the samples on a Shimadzu brand DTG-60AH model differential thermal analysis (DTA) device. TG/DTA analyses of the samples were performed by heating and cooling between 25-750 °C, at a heating/cooling rate of 20 °C/minute, in an air environment with a constant flow of 100 ml/minute.

Dynamic light scattering was used to determine the size distribution profile of small particles in solution. The Particle Sizing System NICOMP 380, a product of Nicomp, Santa Barbara, California, uses Dynamic Light Scattering (DLS) to obtain the particle size distribution for samples with particles ranging from 2 nm to 10 microns. Through the use of the proprietary Nicomp analysis algorithm, the 380 is able to analyse complex multi-modal distributions with the highest resolution and reproducibility available.

2.2. Method

Before starting the studies, the chalcopyrite concentrate was size analysed and it was determined that it had a grain size of $\sim 200 \mu\text{m}$. Then, biocoal and CaO were pretreated to a size of $\sim 200 \mu\text{m}$ and

experiments were started. In the study, biocoal, chalcopyrite concentrate and quicklime (CaO) were prepared in stoichiometric ratio according to the equation (2.1) given below and further grinding was carried out in the spex mill.

Before the grinding process, the powder mixture/ball ratio was determined as 1/20 and the mixture was prepared to fill one third of the spex chamber. Advanced grinding processes were carried out for 15 min, 30 min and 60 min. The product obtained after grinding was removed from the mill chamber in a glove-box, and the samples were named S-15, S-30 and S-60 depending on the grinding times. XRD, SEM and TG/DTA analyses of the obtained powders were performed.



3. Results and Discussion

3.1. XRD and DLS Analyzes

XRD images of the advanced grinding and original mixture are given in Figure 5. Literature peak data of chalcopyrite are seen in Table 2.

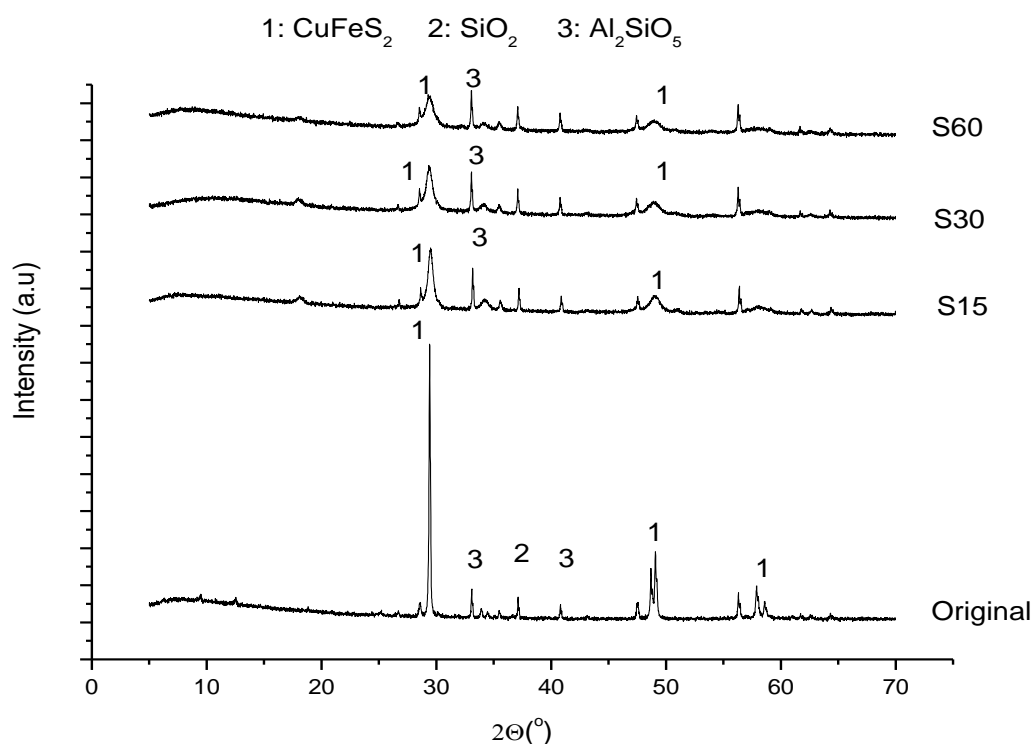
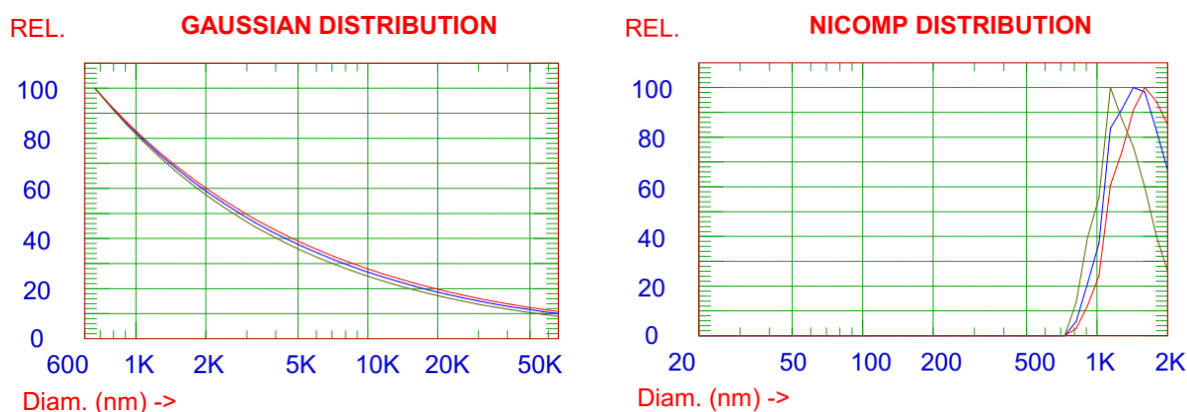


Figure 5. XRD images of the original mixture and the samples subjected to advanced grinding

Table 2. XRD literature peak data of chalcopyrite [34].

2 θ (°)	Intensity (au)	2 θ (°)	Intensity (au)
29.25	100.00	58.30	10.50
33.73	6.06	60.67	1.75
34.26	2.89	70.93	4.56
48.44	18.43	72.18	2.15
48.84	35.88	78.51	3.47
57.60	21.93	79.11	6.77

It can be seen that the dominant peak of chalcopyrite in the original sample decreases depending on the advanced grinding time. It can be said that nanostructures are formed by grinding processes in the mill chamber. Grinding temperature is expected to have a significant effect on the formation of these structures. During grinding, two types of temperature effects are generally taken into account: local temperatures resulting from the collision of the balls with each other and with the powder material, and temperatures created by the balls hitting the walls inside the chamber. It can be said that with the advanced grinding process, the powders in the concentrate are affected by these two temperatures and the crystal structure is deteriorated. However, it appears that the silicate peak is not due to the milling process and remains without amorphization. According to the Mohs hardness scale, the hardness of quartz is 7. However, the hardness of steel balls is around 5.5-6 and that of chalcopyrite is around 3.5-4. Considering the grinding environment and grinding materials selected for the advanced grinding process, the peaks of these minerals should not change after grinding. However, the chalcopyrite peak should be expected to decrease with grinding time. The analyses of Gaussian and Nicomp distributions in the water dispersion of advanced milled material as obtained by the Dynamic Light Scattering Method (DLS) is given Figures 6, 7 and 8.



Intensity Wt: —

Volume Wt: —

Number Wt: —

Cumulative Result:

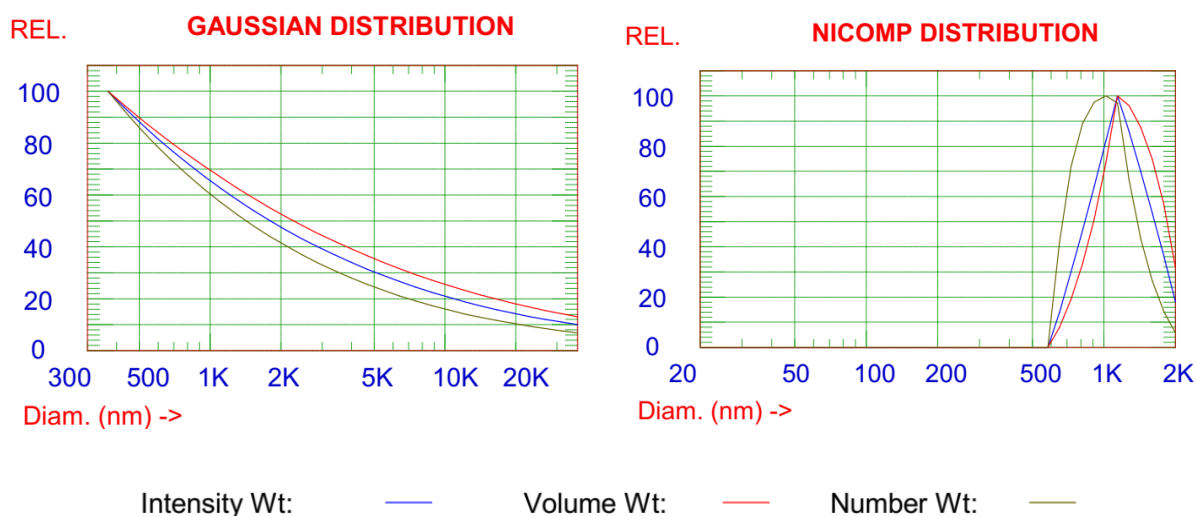
25 % of distribution < 1294.7 nm

50 % of distribution < 2552.8 nm

75 % of distribution < 7104.2 nm

80 % of distribution < 9460.0 nm

Figure 6. DLS analysis of the mixture subjected to 15 minutes of advanced grinding



Cumulative Result:

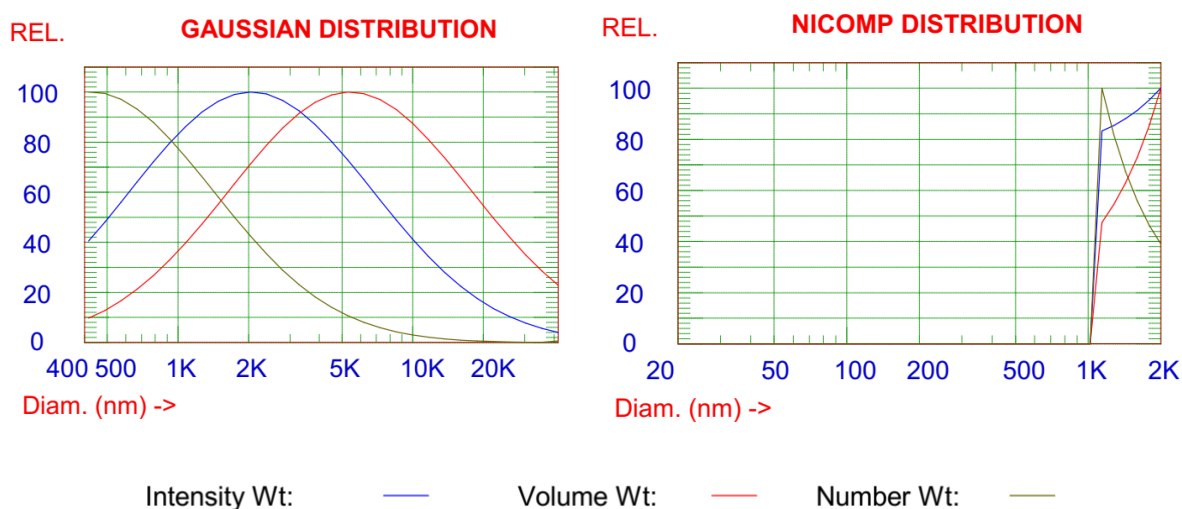
25 % of distribution < 728.2 nm

75 % of distribution < 3961.9 nm

50 % of distribution < 1444.7 nm

80 % of distribution < 5240.2 nm

Figure 7. DLS analysis of the mixture subjected to 30 minutes of advanced grinding



Cumulative Result:

25 % of distribution < 1230.8 nm

75 % of distribution < 5020.4 nm

50 % of distribution < 2410.7 nm

80 % of distribution < 6042.9 nm

Figure 8. DLS analysis of the mixture subjected to 60 minutes of advanced grinding

Size distribution profiles of the advanced milled powder particles were also determined with the use of the DLS method. Particle sizes were measured at 23 °C. Cumulative results are given below each figure. Based on DLS analysis (cumulative results), it can be seen that after 15 minutes of further grinding, more than 80% of the material is below 9460 nm, after 30 minutes of grinding is 5240.2 nm,

and after 60 minutes of grinding is 6024.9 nm. It can be seen that the results obtained from SEM analysis and the DLS method are comparable.

3.2. SEM/EDX Analyses

SEM images of the samples were taken after the advanced grinding process. According to the image in Figure 9 (a), most of the material has been ground down to sub-micron and has even started to clump. However, it is noteworthy that there are some grains that are not coarsely ground and whose crystal structure is not amorphous. It can be said that these grains are quartzite grains.

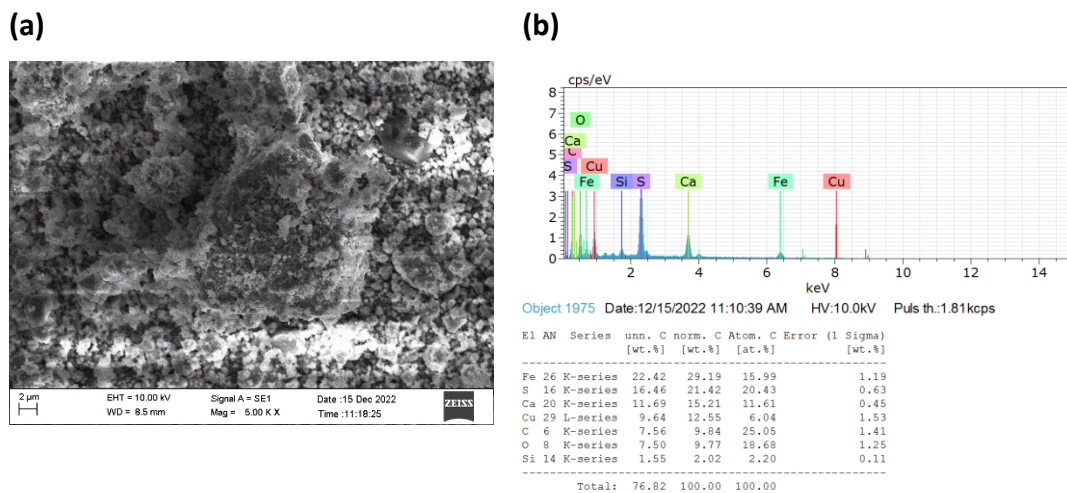


Figure 9. (a) SEM (x5000) and (b) EDX images of the sample subjected to 15 minutes of grinding

Figure 10 (a) and (b) and Figure 11 (a) and (b) show the SEM and EDX images of the samples that were subjected to advanced grinding for 30 minutes and 60 minutes, respectively.

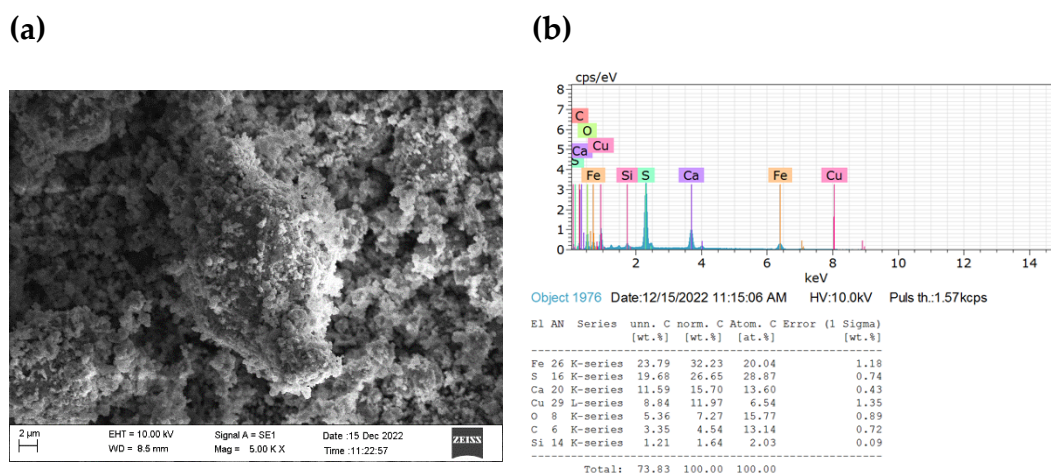


Figure 10. (a) SEM (x5000) and (b) EDX images of the sample subjected to 30 minutes of grinding

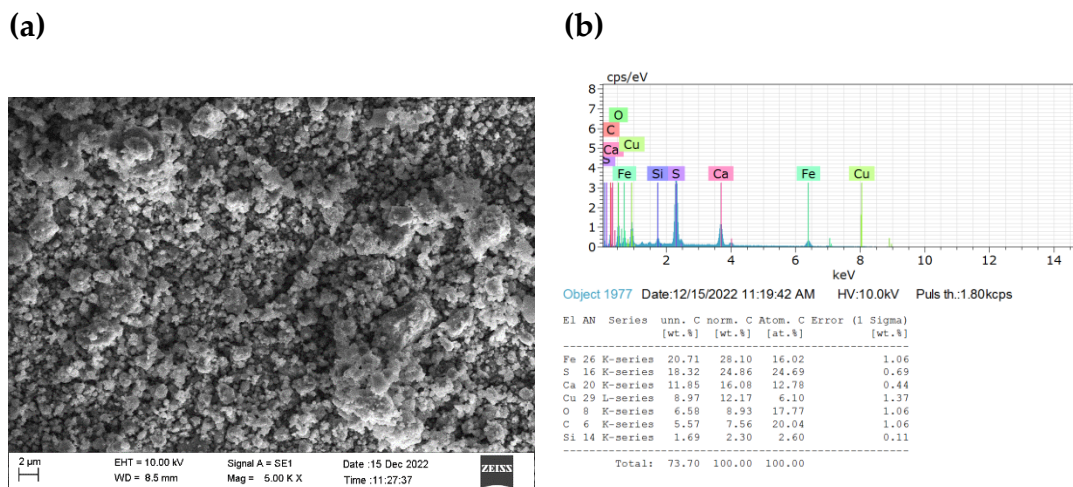


Figure 11. (a) SEM (x5000) and (b) EDX images of the sample subjected to 60 minutes of grinding

When Figure 10 (a) and (b) and Figure 11 (a) and (b) are examined, it is understood that most of the material has gone below micron, and the grains that started to clump after 15 minutes of grinding are dispersed again.

3.3. TG/DTA Analyses

Thermo-gravimetric analysis (TG) is a technique that records the change in mass of the sample as a function of temperature. In the differential thermal analysis (DTA) method, the same temperature program is applied to the sample and a thermally inert reference material, and the difference between the two is measured as a function of temperature. These two substances are heated together by increasing the temperature smoothly. Dehydration, decomposition, melting, evaporation and sublimation events are endothermic, while amorphization, crystallization from amorphous state, solidification, formation of a new crystal structure from the crystal structure are exothermic [23].

TG/DTA curves characterizing the behavior of the original mixture against thermal effect are given in Figure 12.

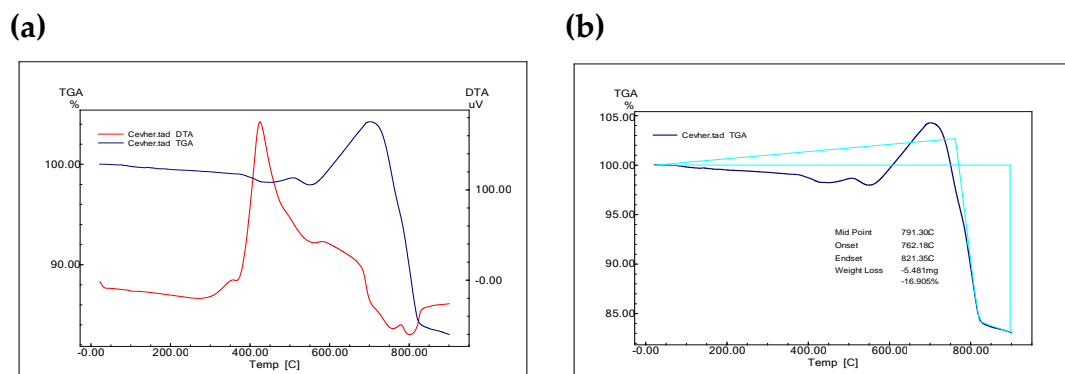


Figure 12. a) TG/DTA analysis, b) TGA analysis peak values of the original sample (taken in air)

In the TG/DTA images given in Figure 12 (a), it is seen that endothermic reactions occur in the mixture, starting at 380 °C and continuing up to 700 °C, and exothermic reactions begin and continue after 700 °C. These analyses performed in the atmospheric environment show that the oxygen in the air reacts with the sulphur in the chalcopyrite, therefore, first there is an increase in weight and endothermic reactions take place until the ignition temperature of the sulphur, and then exothermic reactions begin as a result of the burning of the sulphur. At a temperature of approximately 400 °C, the burning of carbon begins. When the TGA values given in Figure 12 (b) are examined, it is seen that the sample has lost approximately 16.905% weight.

For the temperatures at which TG/DTA analyses were taken, it is stated in the literature that the reactions and fundamental changes occurring can be explained by the following reactions. Pyrite decomposes according to the reaction (3.1) around 200-300 °C.



Thermal decomposition of chalcopyrite occurs according to equation (3.2) and yields elemental sulphur.



Covellin (CuS), on the other hand, breaks down at 358 °C, releasing sulphur, according to equation (3.3).



All of these reactions are endothermic and require external energy. After these reactions, oxidation reactions begin to occur, and sulphur elimination reactions begin, all of which are exothermic [35]. According to TG/DTA analyses of the original sample in air, these endothermic reactions appear to occur between approximately 300-700 °C. The increase in weight after 400 °C can be said that iron sulphide and copper sulphide compounds reacting with the oxygen of the air are oxidized, first causing an increase in weight, and then with the start of exothermic reactions, these oxidized structures move away from the body, causing a decrease in weight. In the literature, it is stated that sulphation reactions occur directly between sulphur and oxygen, not through oxides, and that copper sulphate formation starts at 350 °C and is maximum at 550 °C, and that CuSO₄ and CuO can combine to form basic sulphate (CuO.CuSO₄) around 500 °C. It is claimed that sulphate will decompose into basic sulphate at 650 °C, and will turn into CuO and SO₃ at 700 °C with the increase in temperature [35].

According to reactions (3.4) and (3.5), sulphates break down and cause the formation of ferrites. Copper ferrite formation begins at 600 °C. Further increase in temperature causes the formation of Cu₂O.Fe₂O₃, which is a stable compound above 1100 °C.



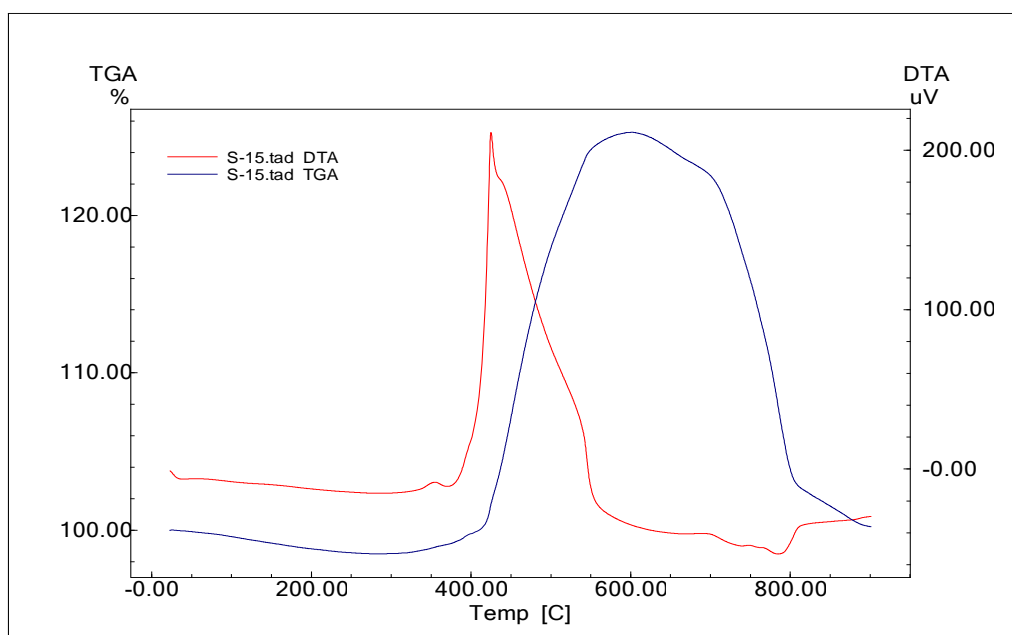
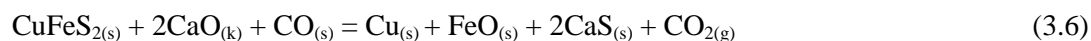


Figure 13. TG/DTA analysis of the sample subjected to advanced grinding for 15 minutes

TG/DTA analysis of the sample subjected to 15 minutes of advanced grinding is given in Figure 13. When chalcopyrite is mixed with calcium oxide and carbon and then subjected to heat treatment, the sulphur of chalcopyrite will combine with calcium according to reaction (2.1), and calcium sulphide, iron oxide, carbon monoxide and metallic copper will be released. When the released carbon monoxide molecules collide with the chalcopyrite particles in the medium without coming into contact with the oxygen of the air, the reaction (3.6) may also partially occur.



In this case, we can say that the reactions that sulphur gave in the original sample (Figure 12 (a) and (b)) did not occur here. Here, sulphur is held by CaO and CO₂ or CO gas is released into the environment. Therefore, weight loss will remain low depending on the amount of carbon added in stoichiometric ratio.

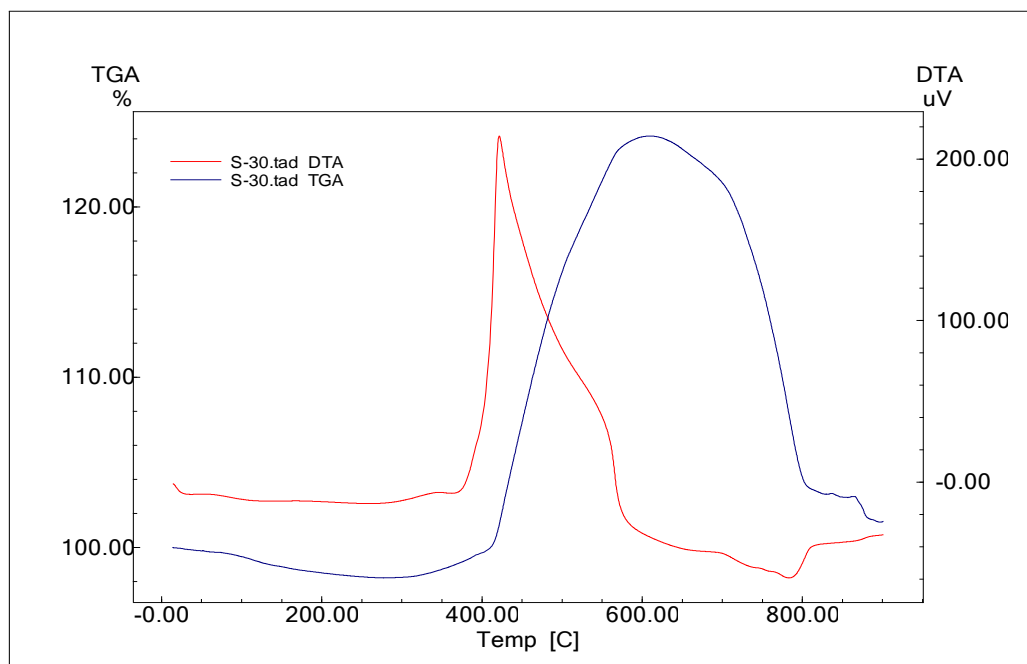


Figure 14. TG/DTA analysis of the sample subjected to advanced grinding for 30 minutes

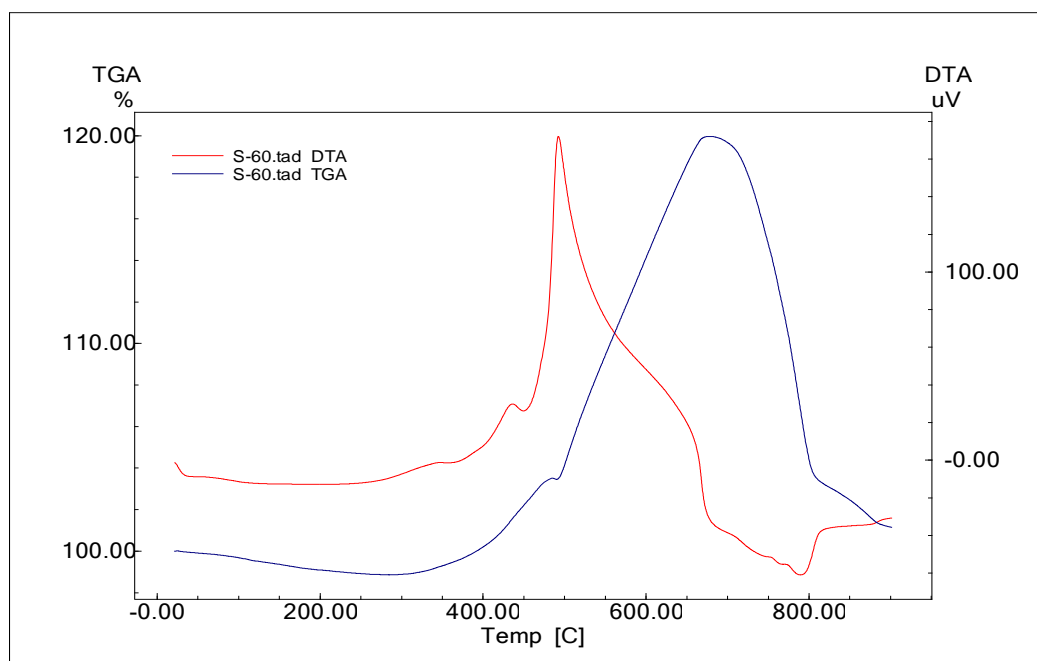


Figure 15. TG/DTA analysis of the sample subjected to advanced grinding for 60 minutes

Figure 14 and Figure 15 show the TG/DTA analyses of the samples that were subjected to advanced grinding for 30 minutes and 60 minutes, respectively. When the images are examined, it can be said that after an almost 20% weight increase that started with endothermic reactions, an exothermic reaction started (~620 °C) and a tendency to decrease in weight started from this temperature. Howev-

er, the total weight loss was not as in the original sample and remained lower. We can attribute the low weight loss to equation (2.1) above.

4. Conclusion

In this study, the changes in the physical structure of a mixture consisting of biocoal-chalcopryrite concentrate and quicklime, prepared for the direct reduction of chalcopryrite, were examined as a result of subjecting it to the advanced grinding process.

Biocoal, chalcopryrite concentrate and quicklime (CaO) were blended in a stoichiometric ratio and subjected to further grinding in a spex mill. With the further grinding process, it was observed that the dominant peak of chalcopryrite in the original sample decreased depending on the further grinding time. It was concluded that the formation of nanostructures through grinding processes triggered this. Especially after 30 minutes of grinding, it is seen that 80% of the material falls below 5 μm . It was concluded that the powders in the concentrate were affected by these temperature increases as a result of both the local temperatures resulting from the collision of the balls with each other and the powder material during grinding, and the temperatures created by the balls hitting the walls in the chamber, and the crystal structure was deteriorated. However, it was observed that the silicate structure remained intact.

When TG/DTA analyses were examined, it was seen that after an almost 20% weight increase that started with endothermic reactions, an exothermic reaction started (~ 620 °C) and a tendency to decrease in weight began from this temperature. However, the total weight loss was not as in the original sample and remained lower.

This study constitutes the first part of the studies on the direct reduction of chalcopryrite with carbon. In the ongoing part of the study, a study investigating the effect of advanced grinding processes on the direct reduction of chalcopryrite concentrate with carbon and quicklime will be presented.

Acknowledgments

This study was covered from “Effect of Mechanical Activation on the Direct Reduction of Chalcopryrite Concentrate with Carbon” titled the master’s thesis.

Conflict of Interest

Authors approve that to the best of their knowledge, there is not any conflict of interest or common interest with an institution/organization or a person that may affect the review process of the paper.

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Habashi, F. (1978). Chalcopryrite: Its Chemistry and Metallurgy. New York (McGraw Hill), ISBN 0-07-025383-8.
- [2] Boyrazlı, M. (2001). Bakır Konverter Cürufunun Dikromatlı Ortamda Liçinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [3] Özboz, F., Kartal, M., Alp, A. (2016). Karadeniz Rize Bölgesi Bakır Sülfür Cevherlerinin Anodik Oksidasyon Prosesi ile Liçi ve Çevre Açısından Önemi, ISEM2016, 3rd International Symposium on Environment and Morality, 4-6 November 2016, Alanya-Antalya/Turkey

- [4] Santoro, S., Estay, H., Avci, A. H., Pugliese, L., Ruby-Figueroa, R., Garcia, A., Aquino, M., Nasirov, S., Straface, S., Curcio, E. (2021). Membrane technology for a sustainable copper mining industry: The Chilean paradigm. *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 100091.
- [5] Hawker, W., Vaughan, J., Jak, E., Hayes, P.C. (2017). The Synergistic Copper Process concept, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy IMM Transactions Section C*
- [6] Jha, A., Grieveson, P., Jeffes, JHE. (1989) An investigation on the carbothermic reduction of copper sulfide minerals-kinetic and thermodynamic considerations. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 18.1, 31-45.
- [7] Moinpour, M., Rao, YK. (1985) Direct reduction of copper sulfide with carbon in the presence of lime, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1985: Vol. 24, No. 1, pp. 69-81.
- [8] Machingawuta, N., Jha, A., Grieveson, P. (1989) Mechanism of carbothermic reduction of nickel sulfide minerals in the presence of lime, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 18, pp. 81-88.
- [9] El-Rahaiby, S.K., Rao, Y.K. (1984) Cell measurements of the reduction potentials of gas-phase emanating from PbS/CaO/C at elevated temperatures, *Metall. Trans.* 15B, 19.
- [10] Bronson, M.C., Sohn H.Y. (1983) The carbothermic reduction of nickel sulfide in the presence of lime, *Metallurgical Transaction B*, Vol. 14B, December, pp. 605-615.
- [11] Terry, B.S., Riveros, G., Sanchez, M., Jeffes, J.H.E. (1984) Lime-concentrate process for roasting of copper-bearing sulphides-part 1 : analysis of optimum roasting conditions, *Trans. Instn Min. Metall.* (Sec. C: Mineral process, Extr. Metall.), 103, C193-200.
- [12] Terry, B.S., Riveros, G., Sanchez, M., Jeffes, J.H.E. (1984) Lime-concentrate process for roasting of copper-bearing sulphides-part 2: effect of sulfide: lime ratio, air flow rate, pellet size and porosity on reaction kinetics, *Trans. Instn Min. Metall.* (Sec. C: Mineral process, Extr. Metall.), 103, C201-209.
- [13] Terry, B.S., Riveros, G., Sanchez, M., Jeffes, J.H.E. (1984) Lime-concentrate process for roasting of copper-bearing sulphides-part 3: mechanism of roasting reactions, *Trans. Instn Min. Metall.* (Sec. C: Mineral process, Extr. Metall.), 103, C210-216.
- [14] Vahdati Khaki, J., Hadji Soleimani, S., Moosavi Nejad M. (2007) Direct Reduction of Sarcheshme Copper Sulfide Concentrate with Carbon in The Presence of Lime, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 4, Numbers 1 and 2, winter and spring 2007
- [15] Yılmaz, T., Alp, İ., Devenci, H., Duran, C., Celep, O. (2007). Kayabaşı Masif Bakır Cevherinin Ferrik Sülfat Liçi, İstanbul Üniversitesi, *Yerbilimleri Dergisi*, 2007;20:63-69.
- [16] Xiao, L., Fang, Z., Qiu, G.Z., Wang, S.F., Wang, C-X. (2010). Mechanism of Electro-Generative-Leaching of Chalcopyrite-MnO₂ in Presence of Acidithiobacillus Ferrooxidans, *Trans.Nonferrous Met. Soc. China* 2010;20:15-20.
- [17] Eghbalnia, M., Dixon, D.G. (2011) Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid-Paraffin-Based Carbon Paste Electrodes, *Hydrometallurgy*, 2011;110:1–12.
- [18] Arancı, E. (2014) Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş demirli mangan oksit cevherinden karbotermik yöntemle ferromangan üretimine karbonize çay atıklarının etkisi, Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

- [19] Baláž, P., et al. (2013) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews* 42.18 pp. 7571-7637.
- [20] Apaydin, F., Atasoy, A., Yildiz, K. (2011). Mekanik Aktive Edilmiş Kromitin Grafitle Karbo-termal Redüksiyon Kinetiği, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 15. Cilt, 1. Sayı, s.17-22.
- [21] Demir, F., Algül, H., Gül, H., Akçil, M., Alp, A. (2021). Mekanik Aktivasyon Yapılmış Çinko Konsantrelerinde Kavurma Sıcaklığının Redüksiyonuna Etkisinin Termal Analiz Yöntemleri ile İncelenmesi, *Academic Platform Journal of Engineering and Science* 9-2, 324-331.
- [22] Uysal, T., Erdemoğlu, M., Birinci, M. (2019). Pirofillit Cevherinden Asit Liçi Yöntemiyle Alüminyum Kazanımına Aktivasyonun Etkisi, *Madencilik*, 2019, 58(2), 111-120.
- [23] Arancı, E.Ö. (2018). Manyetit Cevheri Konsantresinin Karbonize Çay Tesis Atıkları ile Mikrodalga Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması. Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [24] Perek, K.T., Arslan, F. (2010). Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Ore, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, No. 31, 2010, s. 191-200, ISSN: 0882-7508, Taylor&Francis
- [25] Baláž, P. (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing* 72.1-4 pp. 341-354
- [26] Çakır, M. (2010). Bakır Atıklarından Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [27] Demirel, S. (2011). Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [28] Türkiye İstatistik Kurumu Verileri, <https://biruni.tuik.gov.tr/>
- [29] Bulut, Y., Tez Z. (2007). Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J. Hazard. Mater.*, 149, 35-41, 2007
- [30] Hasar, H., Cuci, Y. (2000). Removal of Cr(VI), Cd(II), and Cu(II) by Activated Carbon Prepared from Almond Husk”, *Environmental Technology*, Vol. 21, No. 12, pp. 1337-1342(6), 1 December 2000
- [31] Urrestarazu, M., Salas, M.C., Matarin, A., Martinez, G., Segure, M.L. (2004). Almond Waste: A New Ecology-Friendly Alternative Substrate in Tomato Culture. *Acta Hort.* (ISHS) 638:285-288.
- [32] Özsin, G. (2018). Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımı ile biyokütle pirolizinin incelenmesi. *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 20(2), 315-329.
- [33] Boyrazlı, M., Arancı, E.Ö., Şengül, N., Çelik, T., Abo, A. (2019). Badem Kabuklarının Karbonizasyonu, MAS European International Congress On Mathematics-Engineering-Natural & Medical Sciences-VIII, October 11-13, 2019, Diyarbakır, Turkey.
- [34] <https://rruff.info/chalcopryrite/display=default/>
- [35] Bor, F.Y. (1989) Ekstraktif Metalurji Prensipleri-Kısım:2. İTÜ Matbaası, 1989.

Araştırma Makalesi

MR Görüntülerinden Beyin Tümörünün A-ESA Tabanlı Bir Yaklaşımla Otomatik Sınıflandırılması

Elif AYDIN* , Fatih DEMİR , Abdülkadir ŞENGÜR 

Gönderim: 30.11.2023

Kabul: 22.06.2024

Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği
Bölümü, Elazığ, Türkiye, elifyildiz94@outlook.com,
fatihdemir@firat.edu.tr, ksengur@firat.edu.tr

* Sorumlu yazar

Özet: Beyin tümörleri dünya çapında önemli bir patolojik durumu temsil etmektedir. Beyin içindeki dokunun anormal büyümesiyle karakterize edilen bu tümörler, sağlıklı beyin dokularını yerinden ederek ve kafa içi basıncını yükselterek ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Zamanında müdahale edilmediği takdirde bu durumun sonuçları ölümcül olabilir. Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG), özellikle yumuşak dokuları incelemek için çok uygun olan güvenilir bir tanı yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu makale, Manyetik Rezonans (MR) görüntülerini kullanarak beyin kanserlerinin otomatik tespiti için yenilikçi bir derin öğrenme tabanlı yaklaşım sunmaktadır. Önerilen metodoloji, MR görüntülerinden derin özellikler çıkarmak için yeni bir Residual-ESA modelinin (A-ESA, yani Residual Convolutional Neural Network) sıfırdan eğitilmesini içermektedir. Önerilen yaklaşım, 2 sınıf (sağlıklı ve tümör) ve 4 sınıf (glioma tümörü, meningioma tümörü, hipofiz tümörü ve tümörsüz) veri setlerinden oluşan iki ayrı veri seti üzerinde değerlendirilmiştir. 2 sınıflı ve 4 sınıflı veri kümeleri için en iyi sınıflandırma doğruluğu sırasıyla %88.23 ve %77.14 olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Beyin tümörü; MRG; derin öğrenme; sınıflandırma

Automatic Classification of Brain Tumor from MR Images Using an A-ESA Based Approach

Abstract: Brain tumors represent a significant pathological condition globally. Characterized by the aberrant growth of tissue within the brain, they pose a severe threat by displacing healthy brain tissues and elevating intracranial pressure. Without timely intervention, the implications of this condition can be fatal. Magnetic Resonance Imaging (MRI) stands as a dependable diagnostic modality, particularly well-suited for examining soft tissues. This paper introduces an innovative deep learning-based approach for the automatic detection of brain cancers utilizing Magnetic Resonance (MR) images. The proposed methodology involves the training of a novel Residual-ESA model (A-ESA, i.e., Residual Convolutional Neural Network) from the ground up to extract profound features from MR images. The proposed approach was evaluated on two separate data sets consisting of 2 classes (healthy and tumor) and 4 classes (glioma tumor, meningioma tumor, pituitary tumor and tumor-free) data sets. The best classification accuracy for the 2-class and 4-class datasets was 88.23% and 77.14%, respectively.

Keywords: Brain tumor; MRI; deep learning; classification

1. Giriş

Beyin vücudun en karmaşık kısımlarından biridir. Beyinde kontrolsüz olarak büyüyen ve çoğalan doku kitlesine beyin tümörü adı verilmektedir [1]. Amerikan Klinik Onkoloji Derneği'ne göre beyin tümörlerinin %85.0 ve %90.0'ı merkezi sinir sistemi tümörleridir [2]. Merkezi sinir sistemi tümörleri, özellikle beyin tümörleri, diğer tümör türlerine göre daha az görülmekle birlikte, beyin tümörlerinin ölüm oranı yüksektir. Bu nedenle beyin tümörlerinin erken tespiti, ölümlerin önlenmesinde ve tedavi başarısında kritik bir role sahiptir [3].

MR tekniğinin bilgisayarlı tomografi (BT) ve pozitron emisyon tomografisi (PET) gibi diğer görüntüleme tekniklerine göre birçok avantajı vardır. Beyin tümörlerinin tespiti için manyetik rezonans görüntüleme (MRI) teknolojileri, araştırmacılara gelişmiş kontrasta sahip yüksek kaliteli beyin görüntüleri sağlar. Ayrıca MR noninvazif bir tekniktir ve insan vücuduna zararsızdır. Üstelik manyetik rezonans (MR) yönteminin uygulanması hızlı olduğundan işlemler daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu nedenle MR, klinik uygulamada beyin tümörü tespitinde en çok kullanılan teknik olmuştur.

Beyin tümörlerinin erken teşhisinde klinik veriler, deneyimli radyolog ve uzmanlar önemli faktörlerdir. Sağlık hizmetlerinde uzman ekip azlığı nedeniyle beyin tümörlerinin tespitine ilişkin karar verme prosedürleri zaman kaybına neden olabilmektedir. Yapay zekâ tabanlı bilgisayar destekli sistemler hem uzmanların iş yükünü azaltabilir hem de uzmanların karar verme sürecine yardımcı olabilir [4].

Önerilen yaklaşımın ana fikri, derin öğrenme yaklaşımını temel alan sağlam ve etkili bir mimari ile beyin tümörlerini MR görüntülerinden otomatik olarak sınıflandırmaktır. Önerilen yaklaşım da, otomatik sınıflandırma için sıfırdan tasarlanan ve eğitilen artık evrişimli sinir ağı (A-ESA) yapısı kullanılmaktadır. Önerilen artık yapıyla, önerilen yaklaşımın başarımı artırılmaya çalışılmıştır. Önerilen yaklaşım 2 sınıflı ve 4 sınıflı olmak üzere iki ayrı veri seti üzerinde değerlendirilmektedir.

1.1. İlgili Çalışmalar

Araştırma topluluğunda beyin tümörlerinin makine öğrenmesi teknikleriyle otomatik olarak tespit edilmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda geleneksel ve derin öğrenme yöntemlerine dayalı iki ana yaklaşım benimsenmiştir. Geleneksel yöntemler, elle hazırlanmış özellik çıkarma ve tahmin süreçlerinden oluşmaktadır. Örneğin İslam ve ark. [5] beyin tümörlerini saptamak için çok düzeyli bir yaklaşım önerdiler. Ön işleme ve görüntü iyileştirme için medyan filtresi kullanıldı. Daha sonra özellik çıkarımı için süperpiksel ve temel bileşen analizi (TBA) tekniklerinden yararlanılmıştır. Beyin tümörlerinin segmentasyonu ve tespiti, bir şablon şemasına dayalı bir K-ortalama kümeleme algoritması ile gerçekleştirildi. Bu şablon şemasıyla algoritmanın yürütme süresi azaltıldı ve sınıflandırma performansı iyileştirildi. Ayrıca Usman ve Rajpoot [6], otomatik beyin tümörü tespiti için sağlam ve etkili bir yaklaşımı tercih etti. İlk olarak MR görüntüleri histogram eşleştirme ve sınırlayıcı kutu algoritmaları ile işlendi. İkinci olarak özellikler yoğunluk, yoğunluk farklılıkları, komşuluk bilgisi ve dalgacık teknikleriyle çıkarıldı. Son olarak, beyin tümörü örneklerini sınıflandırmak için rastgele bir orman sınıflandırıcısı kullanıldı. %88.0 doğruluk elde eden yöntem, tümörün tamamını, aktif tümörü ve gelişen tümör sınıflarını içeren 3 sınıflı bir veri seti üzerinde değerlendirildi. Ayrıca, Othman ve Basri [7] beyin tümörlerinin tespiti için TBA ve olasılıksal sinir ağına (OSA) dayalı bir

yaklaşım sundular. Özellik çıkarma ve sınıflandırma için sırasıyla TBA ve OSA algoritmaları kullanıldı. Spread değerlerine göre sınıflandırma performansı %73.0 ila %100.0 aralığında iyileştirildi.

Her bir veri yapısı için uygun özelliklerin çıkarılması gerektiğinden, geleneksel yöntemler bir veri seti için iyi performans gösterebilir ancak diğer bir veri seti için kötü performans gösterebilir. Derin öğrenme mimarileri, yapılarındaki evrişim filtreleri nedeniyle el yapımı özellik çıkarma ihtiyacını ortadan kaldırır. Bu nedenle, derin öğrenmeye dayalı çalışmalar birçok tıbbi görüntü sınıflandırma görevinde yüksek performans sağlamıştır [8-12].

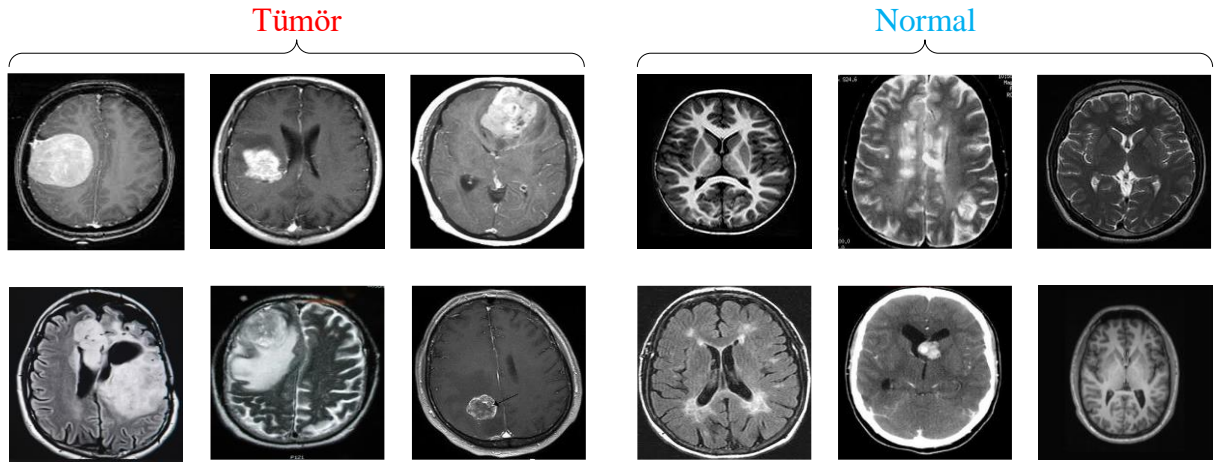
Lu ve ark. [13] MR görüntülerinden beyin tümörlerini tespit etmek için önceden eğitilmiş CNN tabanlı bir model kullandılar. MobileNetV2 modelinden derin özellikler çıkarıldı. Sınıflandırma aşamasında rastgele vektör fonksiyonel bağlantı ağı algoritması %96.0 doğruluğa ulaştı. Talo ve ark. [14] MR görüntülerinden otomatik beyin tümörü tespiti için ResNet modeline dayalı bir transfer öğrenme yaklaşımı önerdiler. İkili sınıflandırma için sınıflandırma doğruluğu %95.0'ın üzerindedir. Talo ve ark. [15] beyin MRG sınıflandırması için AlexNet, VGG16, ResNet (18.34 ve 50) modellerini içeren önceden eğitilmiş beş ESA ağını çalıştırdı. En iyi doğruluk ResNet50 ile %95.23 idi. Kumar ve Mankame [16] beyin MRI sınıflandırması için çoklu süreçleri içeren yeni bir yaklaşım sundular. Segmentasyon işleminde sinüs kosinüs algoritmasına sahip karışım bulanık yapısı kullanılmıştır. Parçalara ayrılmış görüntülerden özellikleri çıkarmak için yerel ikili model ve istatistiksel bir teknik kullanıldı. Sınıflandırma sürecinde sıfırdan eğitilmiş derin bir ESA modeli çalıştırılmıştır. Bu yaklaşımla en iyi doğruluk %96.23 oldu. Raja ve Siva [17], beyin tümörü sınıflarını (düşük ve yüksek dereceli gliomalar) saptamak için derin bir otomatik kodlayıcı modeline dayalı bir mimari oluşturdular. İlk olarak MR görüntüleri medyan filtre ile ön işleme tabi tutuldu. İkinci olarak segmentasyon için Bayesian kümeleme algoritması kullanıldı. Son olarak MR görüntü örnekleri, uçtan uca öğrenmeye sahip derin bir otomatik kodlayıcı modeliyle sınıflandırıldı. Yöntemin doğruluğu %98.5'tir. Devi ve Gomathi [18] otomatik beyin tümörü tespiti için özel bir ESA modelini tercih etti. Ön işleme için Canny kenar algılama algoritmasından yararlanılmıştır. Daha sonra MR örneklerinin belirginlik haritası temsilleri oluşturuldu. Tahmin işlemi için %91.0 doğruluğa ulaşan 5 evrişim katmanına sahip bir ESA modeli çalıştırılmıştır. Alhassan ve Zainon [19] 3 sınıflı (glioma, menenjiyom ve hipofiz tümörü) beyin MRG sınıflandırması için sert swish tabanlı ReLU aktivasyon fonksiyonuna dayalı derin bir ESA yapısı önerdiler. Sert swish tabanlı ReLU aktivasyon fonksiyonu, sınıflandırma performansını %3.5 doğrulukla artırdı ve en iyi doğruluk %98.26 oldu. Kumar ve ark. [20] glioma, menenjiyom ve hipofiz sınıflarından oluşan beyin tümörü sınıflandırması için ResNet50 tabanlı bir tekniği tercih etti. Veri büyütme ve veri büyütmesiz doğruluk sonuçları sırasıyla %97.48 ve %97.08 idi. Kokkalla ve ark. [21] 3 sınıflı beyin tümörü sınıflandırması için yeni bir yaklaşım geliştirdiler. Glioma, menenjiyom ve hipofiz örneklerini tanımak için derin, yoğun bir başlangıç kalıntı ağı eğitildi. Model ortalama %99.26 doğruluğa ulaştı. Mesut ve ark. [41] 2 sınıflı beyin MR görüntüsü sınıflandırması için yeni bir yaklaşım önerdiler. Bu yaklaşımda, derin özellik çıkarımı için VGG16 ve AlexNet içeren önceden eğitilmiş iki ESA modeli kullanıldı. Ayrıca ESA modellerinin tüm evrişimsel katmanlarına Hypercolumn tekniği uygulanmıştır. Böylece derin özellik setine yerel ayırt edici özellikler de eklenmiştir. Özyinelemeli özellik algoritması ile çıkarılan 2000 özellik arasından temsil gücü yüksek 200 özellik seçilmiştir. En iyi doğruluk oranı SVM sınıflandırıcısında %96.77 idi. Kang ve ark. [42] 4 sınıflı beyin MR görüntülerinin sınıflandırılması için derin özellik çıkarımına dayalı bir yaklaşım önerdiler. Derin özellikler,

ResNet, DenseNet-169, VGGNet, AlexNet, Inceptionv3, ResNeXt, ShuffleNet, MobileNetV2 ve MnasNet'i içeren popüler önceden eğitilmiş ESA modellerinden çıkarıldı. En iyi özellik performansı DenseNet-169, ShuffleNet ve MnasNet modellerinin birleşimiyle elde edildi. Sınıflandırma aşamasında Adaboost, Gaussian Naïve Bayes, KNN, Random Forest ve DVM gibi birçok sınıflandırıcı algoritma kullanılmış ve en iyi sınıflandırma performansı DVM sınıflandırıcısı ile gerçekleştirilmiştir. En iyi doğruluk %93.72 olmuştur. Reyes ve ark. [44] beyin MR Görüntüsünde tümörleri sınıflandırmak için transfer öğrenmesi tabanlı bir yaklaşım benimsemişlerdir. MobileNet, ResNet ve VGGNet gibi modelleri denemişlerdir. Toplam 3 sınıflı bir veri seti üzerinde çalışılmıştır. Em iyi performans EfficientB3 modeli ile %98.3 olarak elde edilmiştir. Sharif ve ark. [45] Beyin tümörlerini sınıflandırmak için ESA tabanlı bir yaklaşım kullanmıştır. Sıfırdan eğitilmiş ESA modeli ile derin öznitelik çıkarmıştır. Bu öznitelikler kullanılarak DVM algoritması ile sınıflandırma yapılmıştır. Bu yaklaşım BRATS veri setlerinin dört farklı versiyonu üzerinde denenmiştir. Bütün veri setleri üzerinde %90 üzerinde sınıflandırma başarımları elde edilmiştir.

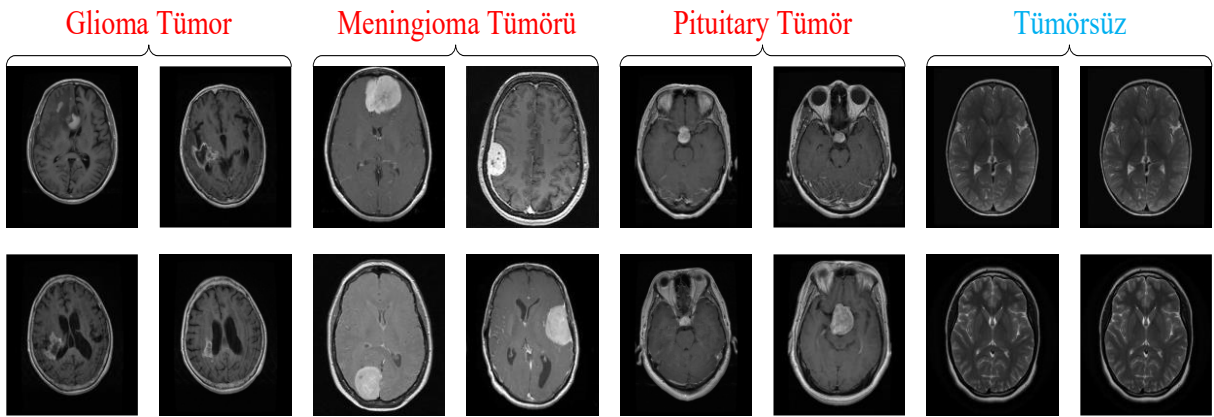
Literatüre genel olarak bakıldığında beyin tümörü ile yapılan çalışmaların çoğu hem 2 sınıflı hem de 4 sınıflı olarak değerlendirilmemiştir. Ayrıca bu çalışmaların çoğunda uçtan uca bir derin öğrenme modeli kullanmak yerine veri setine göre ayarlanmış öznitelikler ve makine öğrenmesi tabanlı sınıflandırıcılar kullanılmıştır. Dolayısıyla bu durum da model karmaşıklığını artırmaktadır. Önerilen yaklaşım sıfırdan eğitilmiş ve uçtan uca bir ESA tabanlı modeldir. Ayrıca model hafif ağırlıklı olarak ayarlanmıştır. Böylece gerçek zamanlı uygulama modellerine daha uyumlu hale getirilmiştir.

2. Veri Kümesi

Önerilen yaklaşım, alenen iki farklı veri seti üzerinde değerlendirilmiştir. İlk veri seti sağlıklı sınıfları ve beyin tümörü sınıflarını içeren MR görüntülerinden oluşuyordu [22]. 155 beyin tümörü vakasından ve 98 sağlıklı vakadan toplam 253 MR görüntüsü toplandı. MR görüntüleri farklı boyut ve dpi değerlerinde ve JPEG formatında kaydedildi. İkinci veri seti "glioma" tümör sınıflarını, "meningioma" tümör sınıflarını, "pituitary" tümörü sınıflarını ve sağlıklı sınıfları içeren MR görüntülerinden oluşmaktadır [23]. 926 "glioma" tümörlü vaka, 937 "meningioma" tümörlü vaka, 901 "pituitary" tümörlü vaka ve 500 sağlıklı vakadan toplam 3262 MR görüntüsü toplandı. MR görüntüleri JPEG formatında ve standart boyutlarda (512×512) 96 dpi çözünürlükte kaydedildi. Etiketlenen tüm işlemler uzman radyologlar tarafından gerçekleştirildi. 2 sınıflı ve 4 sınıflı veri kümeleri için her sınıftaki bazı örnekler Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Bununla birlikte model ağırlık parametrelerinin fazla olmaması için veri seti boyutu 224×224 boyutunda olacak şekilde yeniden boyutlandırılmıştır.



Şekil 1. 2 sınıflı veri setindeki her sınıf için bazı örnekler



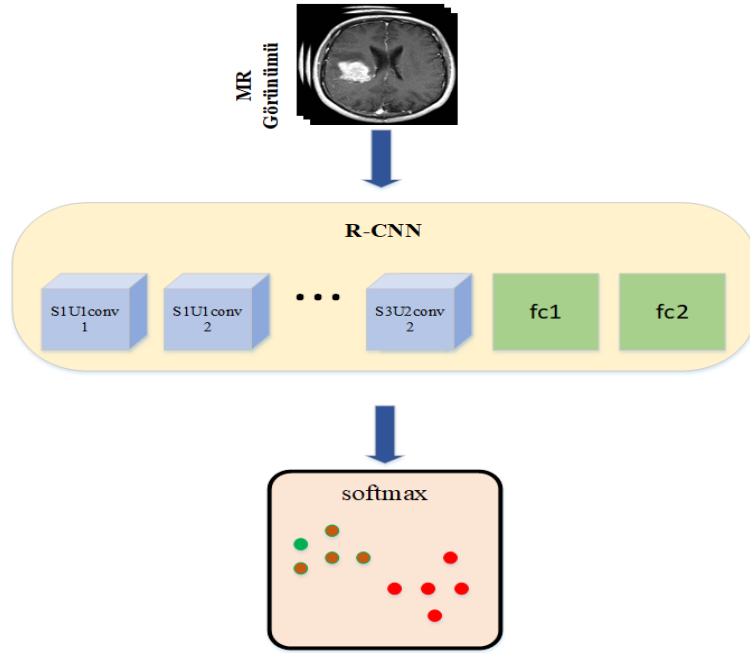
Şekil 2. 4 sınıflı veri setindeki her sınıf için bazı örnekler

3. Metodoloji

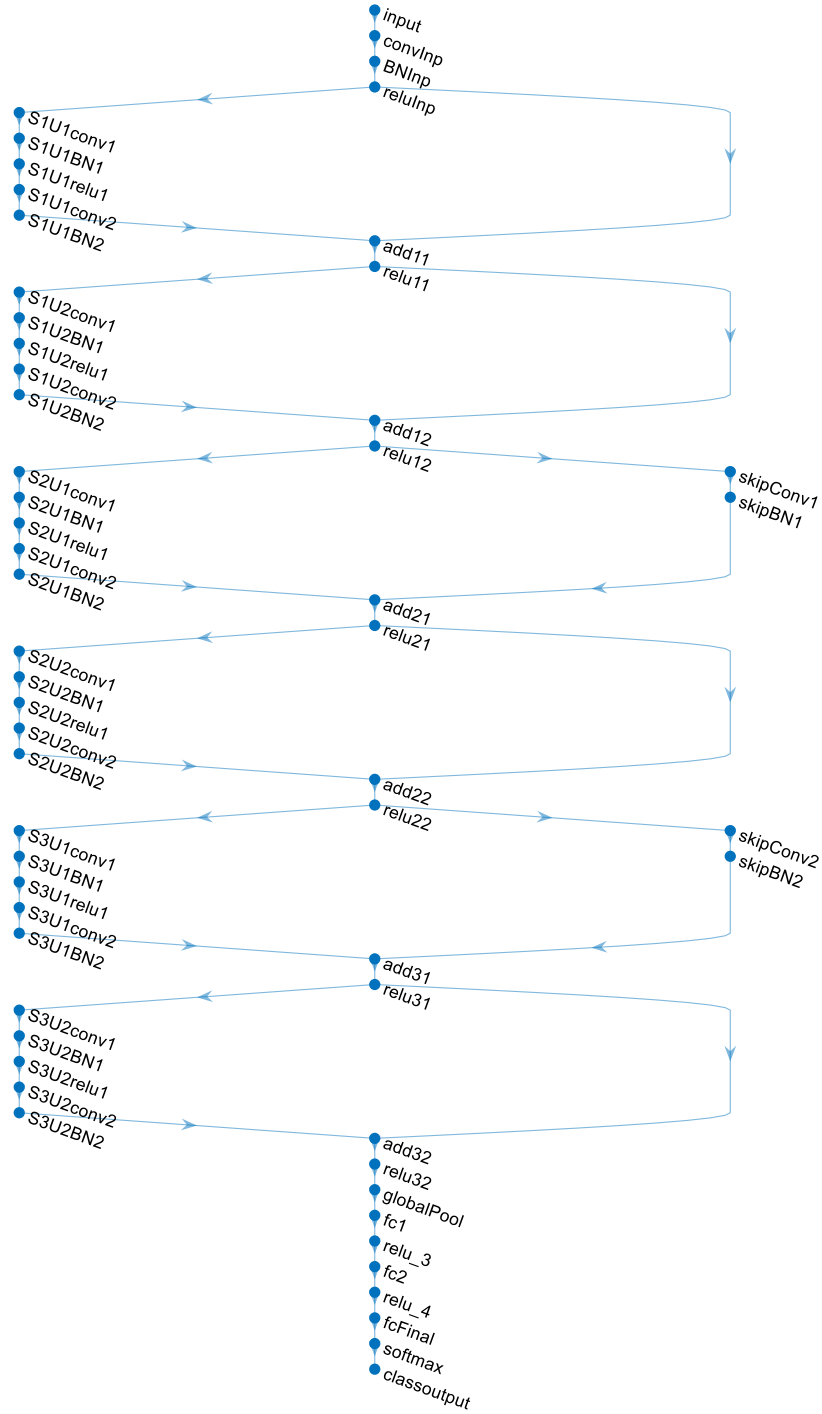
3.1. Önerilen Yaklaşım

Bu çalışmada MR görüntüleri kullanılarak beyin tümörünün tespitine yönelik yeni bir yaklaşım sunulmaktadır. Önerilen yaklaşımın çerçevesi Şekil 3'te verilmektedir. Önerilen yaklaşım iki farklı veri seti üzerinde değerlendirilmektedir. Derin öğrenme modeli olarak sıfırdan eğitilmiş yeni bir A-ESA (ing. R-CNN) mimarisi kullanılmıştır. Artık yapılar ESA modellerinde popüler bir uygulamadır. Artık yapıların kullanılması mimari boyunca gradyan akışını geliştirir ve daha derin modellerin öğrenilmesini sağlar.

Altı artık blok içeren A-ESA'nın sıralı gösterimi Şekil 4'te gösterilmektedir. Bir artık blok, iki evrişimli katmandan, iki toplu normalizasyon (BN) katmanından, bir düzeltilmiş doğrusal birim (ReLU) katmanından oluşur. Şekil 4'den de görüldüğü gibi 6 adet artık blok gözükmemektedir.



Şekil 3. Önerilen Yaklaşımın Çerçevesi



Şekil 4. Önerilen A-ESA Modelinin Mimarisi

3.2. Derin Öğrenme Teknikleri

ESA tabanlı derin öğrenme modellerindeki evrişim katmanı, genel matris çarpımlarından farklı olarak bir evrişim işlemi (*) kullanan çekirdek bloktur [24-26]. Evrişim filtresi ağırlıkları çekirdek adı verilen bir haritaya atanır. Evrişim filtresinin temel amacı, örneklerin yerel alanlarından önemli bilgiler çıkarmak ve en uygun özellik haritasını oluşturmaktır [27,28]. Ayrık değerler için 2 boyutlu evrişim fonksiyonu denklem 3.1'deki gibi ifade edilir.

$$(X * F)(i, j) = \sum_m \sum_n K(m, n) F(i - m, j - n) \quad (3.1)$$

Burada X ve F sırasıyla 2B verileri ve 2B filtre matrisini (çekirdek) temsil eder.

Toplu normalizasyon (BN) katmanı iki ana amaç için kullanılır. Bunlardan biri ağız öğrenme süresini azaltmak, diğeri ise model başlatma başarısını arttırmaktır [29]. Ayrıca, bu katman gradyan kaybolmasını azaltmak için kullanılır. BN katmanı değişkenleri aşağıdaki şekilde denklem 3.2-3.5 arasında hesaplanır.

$$\mathbf{m}_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{x}_i \quad (3.2)$$

$$\mathbf{v}_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_i - \mathbf{m}_b)^2 \quad (3.3)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{m}_b}{\sqrt{\mathbf{v}_b + \epsilon}} \quad (3.4)$$

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{c} \hat{\mathbf{x}}_i + \mathbf{d} \quad (3.5)$$

Burada, \mathbf{m}_b ve \mathbf{v}_b sırasıyla mini yığının ortalama değerlerini ve mini yığının varyans değerlerini temsil etmektedir. Normalleştirilmiş aktivasyon $\hat{\mathbf{x}}_i$ Eşitlik 4'te verildiği gibi hesaplanır. Sabit ϵ , \mathbf{v}_b çok küçükse sonucun çok büyük olmasını önler [30]. Denge faktörü c ve ölçek değeri d öğrenilebilir parametrelerdir ve öğrenme sırasında BN katmanının optimum çıktısını (\mathbf{y}_i) aramak için tekrarlanarak optimize edilirler [31-33].

Derin öğrenme ağlarında, evrişim katmanının çıktısı, doğrusal olmama özelliği için bir aktivasyon katmanına iletilir [34]. Derin öğrenme ağlarının gradyan patlaması ve gradyan kaybolma problemlerini ortadan kaldırmak için sigmoid ve teğet fonksiyonu yerine, aktivasyon fonksiyonu olarak düzeltilmiş doğrusal aktivasyon (ReLU) fonksiyonu kullanılmıştır. ReLU katmanı negatif girişleri sıfıra dönüştürür ve pozitif girişleri değiştirmez. Bu ifade denklem 3.6 ile ifade edilebilir.

$$f(x) = \max(0, x) \quad (3.6)$$

Maksimum ve ortalama gibi operatörlerin bulunduğu havuzlama katmanları alt örnekleme işlemini gerçekleştirir. Böylece ESA ağlarında aşırı uyumun önüne geçilmiş olur.

Tam bağlı katman, kendisinden önceki ve sonraki tüm ağırlıkları yapısındaki nöronlarla ilişkilendirir. Her nöron hangi sınıfla ne ölçüde eşleştiğine dair ipuçları verir [35]. Softmax katmanı, derin öğrenme ağlarında örnekler için tüm sınıfların olasılık puanlarını hesaplamak ve örnekleri bir sınıf etiketine atamak için kullanılır. Uçtan uca öğrenme özelliğine sahip ESA ağlarında yalnızca softmax katmanı kullanılır. Softmax aktivasyon fonksiyonu denklem 3.7'de belirtilmiştir.

$$O^k = \frac{e^{x^k}}{\sum_{i=1}^n e^{x^i}}$$

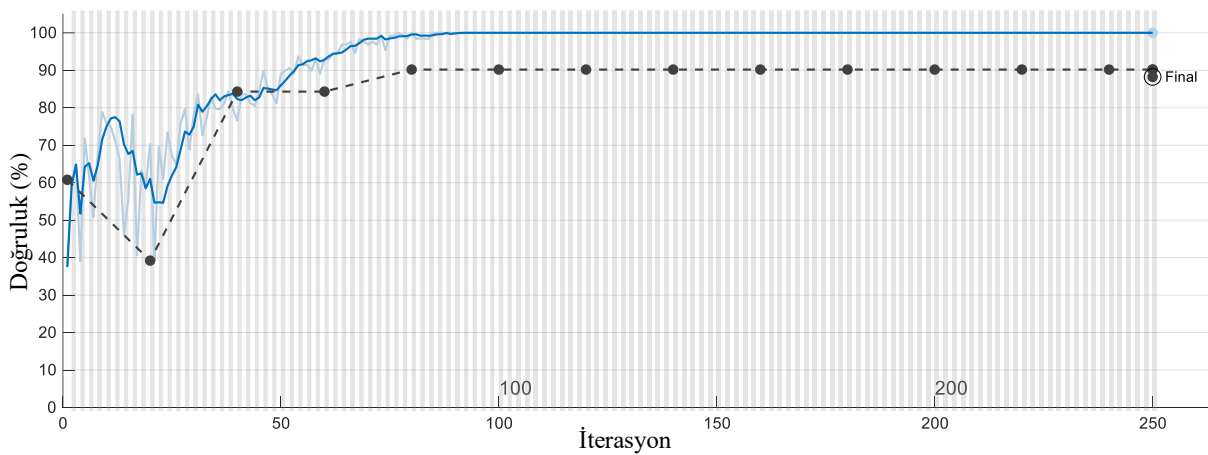
(3.7)

Burada, x ve O sırasıyla giriş ve çıkış vektörleridir. Softmax fonksiyonunda, tüm çıktılarının toplamı birdir [36].

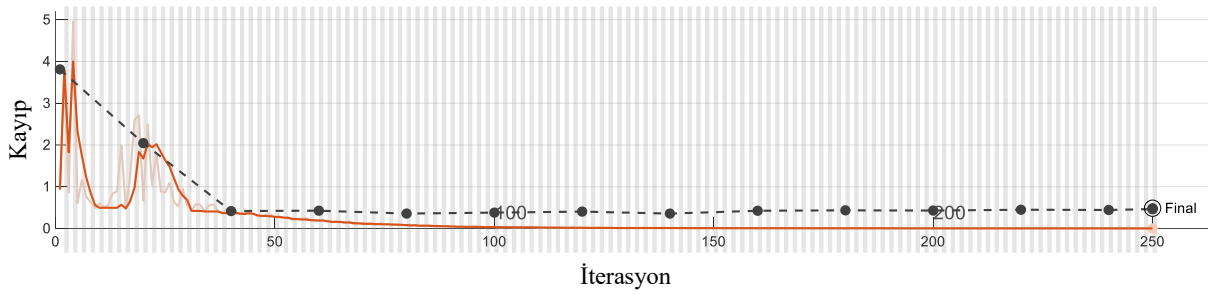
4. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada kodlamalar MATLAB'da gerçekleştirilmiştir. Tüm kodlamayı yürütmek ve donanım gereksinimini azaltmak için, veri kümesindeki görüntüler 224×224 piksel olarak yeniden boyutlandırılmıştır. A-ESA (Adaptif Eşik Seçici Algoritma) modelinin eğitim parametreleri olarak 250 Epoch, 128 mini parti boyutu ve 0.001 başlangıç öğrenme oranı seçilmiştir. Mini Parti boyutu ekran kartının (NVIDIA RTX 4090) izin verdiği en yüksek limit olduğundan bu sayı seçilmiştir. Başlangıç öğrenme oranı lokal minimum noktalardan kaçınmak için küçük ayarlanmıştır. Epoch sayıları, kararlı duruma ulaşma durumlarına göre yaklaşık olarak deneme yanılma yöntemiyle belirlenmiştir. Optimizasyon çözümleyicisi olarak momentumlu stokastik gradyan inişi (MSGİ) seçilmiştir. MSGİ, hızlı olduğu ve literatürde en çok kullanılan yöntemlerden biri olduğu için tercih edilmiştir. Kayıp hesaplaması için çapraz entropi fonksiyonu kullanılmıştır.

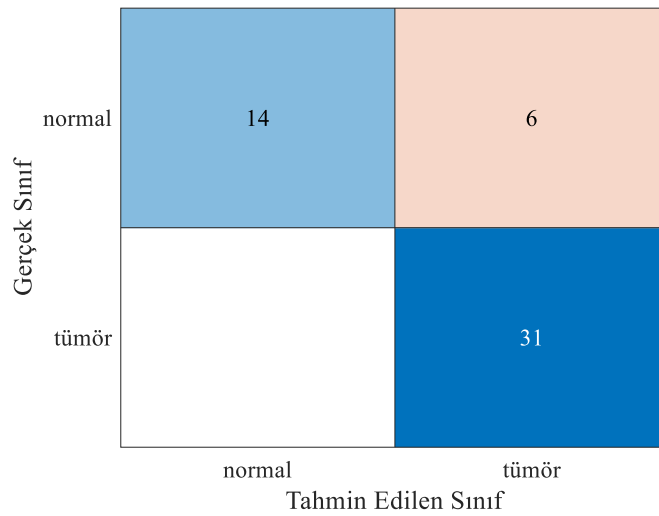
A-ESA modelinin eğitimi sırasında, 2 sınıflı veri kümesi için eğitim-doğrulama doğrulukları ve eğitim-doğrulama kayıp değerleri Şekil 5 ve 6'da verilmiştir. Her iki veri seti için eğitim ve doğrulama oranları sırasıyla %80 ve %20 oranında ayarlanmıştır. Bu oranlar, modelin genel geçerliliğini korumak için tercih edilmiştir. Daha yüksek oranlarda, 250 iterasyon sonunda 2 sınıflı sınıflandırma problemi için doğrulama kaybı ve doğruluk değerleri 0.0025 ve %100, doğrulama kaybı ve doğruluk değerleri ise 0.4858 ve %88.23 olarak gerçekleşmiştir. Doğrulama verileri için elde edilen karmaşıklık matrisi sonuçları Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 5. İki sınıflı veri seti için A-ESA modelinin eğitim ve doğrulama için doğruluk değişim grafiği (sürekli çizgi → eğitim değişimi, kesikli çizgi doğrulama değişimi)



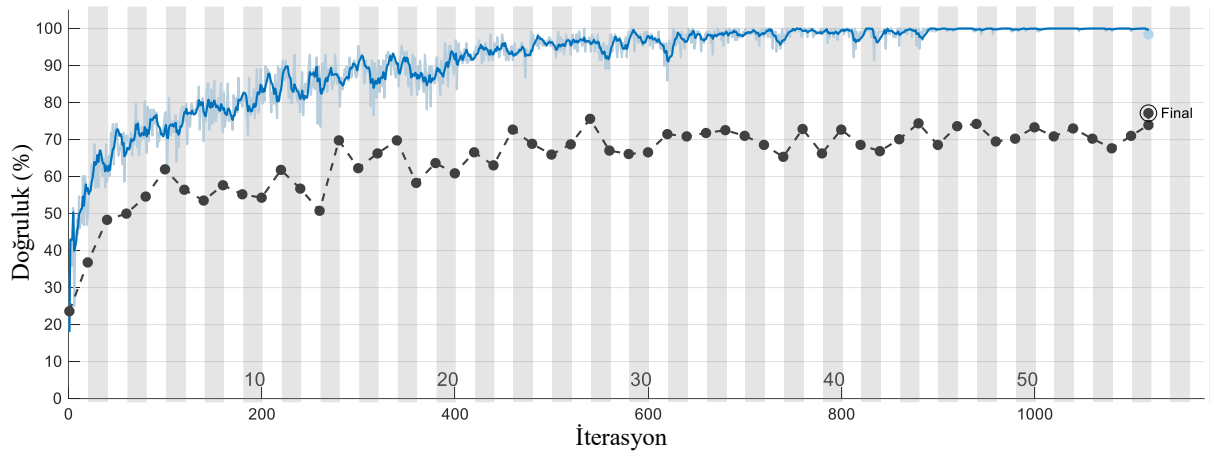
Şekil 6. İki sınıflı veri seti için A-ESA modelinin eğitim ve doğrulama için kayıp değişim grafiği (sürekli çizgi → eğitim değişimi, kesikli çizgi doğrulama değişimi)



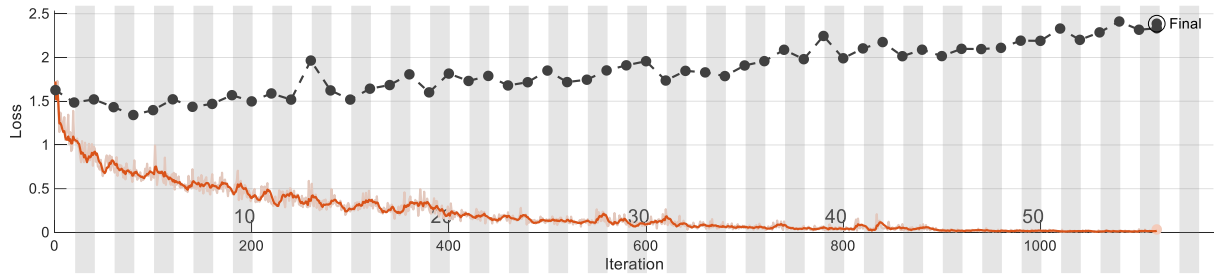
Şekil 7. İki sınıflı veri seti için A-ESA modelinin karmaşıklık matrisi

R-CNN modelinin eğitimi sırasında 4 sınıflı veri kümesi için eğitim-doğrulama doğrulukları ve eğitim-doğrulama kayıp değerleri Şekil 8 ve 9'da verilmiştir. 1138 iterasyon sonunda 4-sınıflı sınıflandırma problemi için doğrulama kaybı ve doğruluk değerleri 0.0341 ve %100, doğrulama kaybı ve doğruluk değerleri ise 2.38 ve %77.14 olarak gerçekleşmiştir. Doğrulama verileri için elde edilen karmaşıklık matrisi sonuçları Şekil 10'da verilmiştir.

İki sınıflı ve dört sınıflı veri seti için bakıldığında başarımlar üst düzeyde olmamıştır. Bunun en büyük nedenlerinden biri uçtan uca bir model kullanılmasıdır. Diğer nedeni ise hafif ağırlıklı bir yaklaşım kullanılmasıdır. Bu seçimde gerçek zamanlı uygulamalar için tercih edilmiştir.



Şekil 8. Dört sınıflı veri seti için A-ESA modelinin eğitim ve doğrulama için doğruluk değişim grafiği (sürekli çizgi → eğitim değişimi, kesikli çizgi doğrulama değişimi)



Şekil 9. Dört sınıflı veri seti için A-ESA modelinin eğitim ve doğrulama için kayıp değişim grafiği (sürekli çizgi → eğitim değişimi, kesikli çizgi doğrulama değişimi)

Gerçek Sınıf \ Tahmin Edilen Sınıf	glioma_tumor	meningioma_tumor	no_tumor	pituitary_tumor
glioma_tumor	96	36	38	15
meningioma_tumor	30	152	1	4
no_tumor		8	86	6
pituitary_tumor		9	2	169

Şekil 10. Dört sınıflı veri seti için A-ESA modelinin karmaşıklık matrisi

5. Tartışma

Tablo 1'e bakıldığında çalışmada kullanılan aynı veri seti ile yapılan makine öğrenmesi tabanlı diğer çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir. Mesut ve ark. [41] AlexNet ve VGG16 mimarileri ile öz nitelik çıkarımı yapmış Hypercolumn yöntemi ile de öz nitelik temsil gücü artırılmıştır. En son olarak da öz nitelik seçimi için RFE algoritmasını kullanılmış ve 200 adet öz nitelik seçilmiştir. Bundan sonraki adımda DVM algoritması ile sınıflandırma işlemi yapılmış ve %96.77 sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Fatih ve ark. [42] R-CNN işlemi ile öz nitelik çıkarma işlemi yapmış sonraki adımda LINSR algoritması ile 100 adet öz nitelik çıkarmıştır. İkili sınıflandırma için %98.80 ve dörtlü sınıf sınıflandırması için %96.60 doğruluk değerine ulaşılmıştır. Kang ve ark. [43] DenseNet-169, Shufflenet, Mnas-Net isimli üç farklı ön eğitilmiş modelden 3024 adet öz nitelik çıkarmıştır. DVM algoritması ile %93.72 doğruluk değeri elde edilmiştir. Genel olarak bakıldığında varolan tüm yöntemler önerilen yöntemden daha iyi başarımlar sağlamıştır. Fakat bu yöntemler incelendiğinde bu yöntemlerin hiçbiri uçtan uca yöntemler değildir. Dolayısıyla gerçek dünya uygulamalarına uyarlanmaları zordur. Önerilen yöntem uçtan uca bir strateji içermektedir ve gerçek zamanlı sistemlere %100 uyumludur.

Tablo 1. Mevcut yöntemlerin performansı

Yazar	Sınıfların		Öz nitelik			
	Sayısı	Öz nitelik Çıkarma	Seçme	Öz nitelik Sayısı	Sınıflandırıcı	Doğruluk (%)
Önerilem Model	2,4	-	-	-	-	88.23, 77.14
Mesut ve ark. [41]	2	AlexNet + VGG16 + Hypercolumn	RFE	200	DVM	96.77
Fatih ve ark. [42]	2	R-CNN DenseNet-169 + Shufflenet +	LINSR	100	DVM	98.80
Kang ve ark. [43]	4	MnasNet	-	3024	DVM	93.72
Fatih ve ark. [42]	4	R-CNN	LINSR	100	DVM	96.60

Tablo 2'de Tablo 1'de verilen yöntemler ile test performansları süre kriteri açısından karşılaştırılmıştır. Bu test işlemi gerçekçi olması açısından NVIDIA Jetson Orin Nano geliştirme kartı ile yapılmıştır. Ayrıca mevcut diğer yöntemlerde oluşturulmuş ve bu karta ağırlıkları kaydedilmiştir. Tablo 2'den de görüldüğü gibi gerçek zamanlı test işleminin yapılma sürelerinde diğer yöntemler ile ciddi derecede farklılıklar bulunmaktadır. Bunun nedeni mevcut yöntemlerde kullanılan modellerde hiperparametre ve işlem sayısının çok olmasıdır. Ayrıca gerçek zamanlı çalışan modüllerin işlem gücünün fazla olmaması da bu test sürelerinin elde edilmesinde önemli bir faktör olmuştur.

Tablo 2. *Mevcut yöntemler ile test sürelerinin karşılaştırılması*

Yazar	Sınıfların		Öznitelik			Test Süresi (saniye (sn))
	Sayısı	Model	Seçme	Öznitelik Sayısı	Sınıflandırıcı	
Mesut ve ark. [41]	2	AlexNet + VGG16 + Hypercolumn	RFE	200	DVM	385
Fatih ve ark. [42]	2	R-CNN	LINSR	100	DVM	180
Kang ve ark. [43]	4	DenseNet-169 + Shufflenet + MnasNet	-	3024	DVM	494
Fatih ve ark. [42]	4	R-CNN	LINSR	100	DVM	182
Önerilen Yaklaşım	2,4	Uçtan uca R-CNN	-	-	-	2

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, otomatik beyin tümörü tespiti için etkili ve sağlam bir derin öğrenme modeline dayanan yeni bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımda artık stratejisi içeren A-ESA modeli sıfırdan eğitilecek biçimde tasarlanmıştır. Artık stratejisi ile klasik bir ESA modeli ilk katman değerleri sonraki katmanlara aktarılmıştır ve sınıflandırma başarımı artırılmıştır. Sınıflandırma başarımını ölçmek için hem 2 sınıflı hem de 4 sınıflı veri setleri üzerinde önerilen model değerlendirilmiştir. 2 sınıflı model için doğrulama başarımı %88.23 olmuştur. 4 sınıflı model için ise sınıflandırma başarımı %77.14 olmuştur. Her iki veri kümesi içinde belirli oranlarda aşırı öğrenme problemine rastlanmıştır. Bu problemi önlemek için residual katmanlarda ve normal katmanlarda havuzlama katmanlarının ve “dropout” katmanlarının olacağı yeni bir tasarım modeli eklenecektir. Ayrıca artık katmanlarla paralel çalışabilen “attention” katmanları da model yapısında bulunacaktır.

Sonuç olarak bakıldığında önerilen yaklaşım sınıflandırma başarımı açısından var olan çalışmaların üzerinde bir performans sergilememiştir. Bununla birlikte gerçek zamanlı uygulamalar için idealdir. Gelişen donanım teknolojisi ile birlikte daha derin katmanlara sahip modeller daha hızlı sonuçlar verecektir. Böylece sınıflandırma başarımı yüksek modeller gerçek dünya uygulamalarına uygun hale gelecektir.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Abdulkadir Şengür’e ve değerli hocam Doç. Dr. Fatih Demir’e teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Havaei, M., vd. (2017). Brain tumor segmentation with Deep Neural Networks. *Medical Image Analysis*, 35, 18–31.
- [2] American Society of Clinical Oncology. (2021).

- [3] Petruzzi, A., Finocchiaro, C. Y., Lamperti, E., & Salmaggi, A. (2013). Living with a brain tumor. *Supportive Care in Cancer*, 21(4), 1105–1111.
- [4] Mohammed, M., Nalluru, S. S., Tadi, S., & Samineni, R. (2019). Brain tumor image classification using convolutional neural networks. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29(5), 928–934.
- [5] Islam, K., Ali, S., Miah, S., Rahman, M., Alam, S., & Hossain, M. A. (2021). Brain tumor detection in MR image using superpixels, principal component analysis and template-based K-means clustering algorithm. *Machine Learning with Applications*, 5, 100044.
- [6] Usman, K., & Rajpoot, K. (2017). Brain tumor classification from multi-modality MRI using wavelets and machine learning. *Pattern Analysis and Applications*, 20(3), 871–881.
- [7] Othman, M. F., & Basri, M. A. M. (2011). Probabilistic Neural Network for brain tumor classification. *Proceedings - 2011 2nd International Conference on Intelligent Systems, Modelling and Simulation*, 136–138.
- [8] Toğaçar, M., Cömert, Z., & Ergen, B. (2021). Intelligent skin cancer detection applying autoencoder, MobileNetV2 and spiking neural networks. *Chaos, Solitons & Fractals*, 144, 110714.
- [9] Loh, H. W., Ooi, C. P., Aydemir, E., Tuncer, T., Dogan, S., & Acharya, U. R. (2021). Decision support system for major depression detection using spectrogram and convolutional neural network with EEG signals. *Expert Systems*, e12773.
- [10] Karadal, C. H., Kaya, M. C., Tuncer, T., Dogan, S., & Acharya, U. R. (2021). Automated classification of remote sensing images using multileveled MobileNetV2 and DWT techniques. *Expert Systems with Applications*, 185, 115659.
- [11] Demir, F. (2021). DeepCoroNet: A deep LSTM approach for automated detection of COVID-19 cases from chest X-ray images. *Applied Soft Computing*, 103, 107160.
- [12] Demir, F. (2021). DeepBreastNet: A novel and robust approach for automated breast cancer detection from histopathological images. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 41(3), 1123–1139.
- [13] Lu, S. Y., Wang, S. H., & Zhang, Y. D. (2020). A classification method for brain MRI via MobileNet and feedforward network with random weights. *Pattern Recognition Letters*, 140, 252–260.
- [14] Taló, M., Baloglu, U. B., Yildirim, O., & Acharya, U. R. (2019). Application of deep transfer learning for automated brain abnormality classification using MR images. *Cognitive Systems Research*, 54, 176–188.

- [15] Talo, M., Yildirim, O., Baloglu, U. B., Aydin, G., & Acharya, U. R. (2019). Convolutional neural networks for multi-class brain disease detection using MRI images. *Computerized Medical Imaging and Graphics*, 78, 101673.
- [16] Kumar, S., & Mankame, D. P. (2020). Optimization driven Deep Convolution Neural Network for brain tumor classification. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 40(3), 1190–1204.
- [17] Raja, P. M. S., & Rani, A. V. (2020). Brain tumor classification using a hybrid deep autoencoder with Bayesian fuzzy clustering-based segmentation approach. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 40(1), 440–453.
- [18] Devi, K. U., & Gomathi, R. (2020). Brain tumour classification using saliency driven nonlinear diffusion and deep learning with convolutional neural networks (CNN). *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, 12(6), 6263–6273.
- [19] Alhassan, A. M., & Zainon, W. M. N. W. (2021). Brain tumor classification in magnetic resonance image using hard swish-based RELU activation function-convolutional neural network. *Neural Computing and Applications*, 33(15), 9075–9087.
- [20] Kumar, R. L., Kakarla, J., Isunuri, B. V., & Singh, M. (2021). Multi-class brain tumor classification using residual network and global average pooling. *Multimedia Tools and Applications*, 80(9), 13429–13438.
- [21] Kokkalla, S., Kakarla, J., Venkateswarlu, I. B., & Singh, M. (2021). Three-class brain tumor classification using deep dense inception residual network. *Soft Computing*, 25(13), 8721–8729.
- [22] Toğaçar, M., Cömert, Z., & Ergen, B. (2020). Classification of brain MRI using hyper column technique with convolutional neural network and feature selection method. *Expert Systems with Applications*, 149, 113274.
- [23] Kang, J., Ullah, Z., & Gwak, J. (2021). MRI-based brain tumor classification using ensemble of deep features and machine learning classifiers. *Sensors*, 21(6), 2222.
- [24] Chakrabarty, N. Brain MRI images for brain tumor detection.
- [25] Bhuvaji, S., Kadam, A., Bhumkar, P., Dedge, S., & Kanchan, S. Brain Tumor Classification (MRI).
- [26] Krizhevsky, A., Sutskever, I., & Hinton, G. E. (2012). Imagenet classification with deep convolutional neural networks. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 1097–1105.
- [27] Simonyan, K., & Zisserman, A. (2014). Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *arXiv Preprint arXiv:1409.1556*.

- [28] Demir, F., Abdullah, D. A., & Sengur, A. (2020). A new deep CNN model for environmental sound classification. *IEEE Access*, 8, 66529–66537.
- [29] Petmezas, G., vd. (2021). Automated atrial fibrillation detection using a hybrid CNN-LSTM network on imbalanced ECG datasets. *Biomedical Signal Processing and Control*, 63, 102194.
- [30] Kucharski, A., & Fabijańska, A. (2021). CNN-watershed: A watershed transform with predicted markers for corneal endothelium image segmentation. *Biomedical Signal Processing and Control*, 68, 102805.
- [31] Hashemzahi, R., Mahdavi, S. J. S., Kheirabadi, M., & Kamel, S. R. (2020). Detection of brain tumors from MRI images base on deep learning using hybrid model CNN and NADE. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 40(3), 1225–1232.
- [32] Shahabi, M. S., Shalbaf, A., & Maghsoudi, A. (2021). Prediction of drug response in major depressive disorder using ensemble of transfer learning with convolutional neural network based on EEG. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 41(3), 946–959.
- [33] Li, T., Qing, C., & Tian, X. (2018). Classification of heart sounds based on convolutional neural network. *Communications in Computer and Information Science*, 819, 252–259.
- [34] Ioffe, S., & Szegedy, C. (2015). Batch normalization: Accelerating deep network training by reducing internal covariate shift. *32nd International Conference on Machine Learning (ICML)*, 1, 448–456.
- [35] Demir, F., Ismael, A. M., & Sengur, A. (2020). Classification of lung sounds with CNN model using parallel pooling structure. *IEEE Access*, 8, 105376–105383.
- [36] Demir, F., Demir, K., & Sengur, A. (2022). DeepCov19Net: Automated COVID-19 disease detection with a robust and effective technique deep learning approach. *New Generation Computing*, 1–23.
- [37] Demir, F., Akbulut, Y., Taşcı, B., & Demir, K. (2023). Improving brain tumor classification performance with an effective approach based on new deep learning model named 3ACL from 3D MRI data. *Biomedical Signal Processing and Control*, 81, 104424.
- [38] Demir, F., Siddique, K., Alswaitti, M., Demir, K., & Sengur, A. (2022). A simple and effective approach based on a multi-level feature selection for automated Parkinson's disease detection. *Journal of Personalized Medicine*, 12(1), 55.
- [39] Demir, K., Berna, A. R. I., & Demir, F. (2020). Detection of brain tumor with a pre-trained deep learning model based on feature selection using MR images. *Firat University Journal of Experimental and Computational Engineering*, 2(1), 23–31.

- [40] Demir, K., Ay, M., Cavas, M., & Demir, F. (2023). Automated steel surface defect detection and classification using a new deep learning-based approach. *Neural Computing and Applications*, 35(11), 8389–8406.
- [41] Toğaçar, M., Cömert, Z., & Ergen, B. (2020). Classification of brain MRI using hyper column technique with convolutional neural network and feature selection method. *Expert Systems with Applications*, 149, 113274.
- [42] Demir, F., & Akbulut, Y. (2022). A new deep technique using R-CNN model and L1NSR feature selection for brain MRI classification. *Biomedical Signal Processing and Control*, 75, 103625.
- [43] Kang, J., Ullah, Z., & Gwak, J. (2021). MRI-based brain tumor classification using ensemble of deep features and machine learning classifiers. *Sensors*, 21(6), 2222.
- [44] Reyes, D., & Sánchez, J. (2024). Performance of convolutional neural networks for the classification of brain tumors using magnetic resonance imaging. *Heliyon*, 10(3).
- [45] Sharif, M. I., Li, J. P., Khan, M. A., Kadry, S., & Tariq, U. (2024). M3BTCNet: Multi-model brain tumor classification using metaheuristic deep neural network features optimization. *Neural Computing and Applications*, 36(1), 95–110.

Research Article

Effect of Cultivar and Sowing Density on Yield and Yield Components of Chickpea (*Cicer arietinum* L.)

Hasan KILIÇ^{1,*} , Mohammed Hussein AZİZ² 

Received: 23.12.2023

Accepted: 15.08.2024

^{1*}Bingöl University, Faculty of Agriculture Department of Field Crops, Bingöl, Türkiye; hkilic@bingol.edu.tr

²Predatory School of Education Ministry, Halebjja, Iraq; mhamadhusen18@yahoo.com

* Corresponding author

Abstract: The goal of this study was to determine the effects of cultivars in different sowing densities on yield, yield components and some morphological traits of chickpea (*Cicer arietinum* L.). Field experiment was carried out in experimental area at the Agriculture Faculty of Bingöl (Türkiye) in 2016 spring season. A complete blocks design in two cultivar Güneysarı and Arda were in main plots, whereas five sowing densities (20, 30, 40, 50 and 60 seed m⁻²) were in sub plots. The results showed that sowing densities significantly affected emergence rate, days to flowering, biological and grain yield, while plant height, number of pods, first pod height, number of branches per plant, harvest index and thousand grain weights were not affected significantly. The cultivar x sowing density interaction was found to be insignificant except for grain yield. The highest grain yield, 86.26 kg da⁻¹, was obtained from the 60 seeds m⁻² sowing density of the Güneysarı cultivar, and the regression equation was determined as linear. Moreover, 9 mm⁻¹ sieve analysis was found to be significant in terms of both sowing density and cultivar.

Keywords: Chickpea; cultivar; sieve; sowing density; yield and yield component.

Çeşit ve Ekim Sıklığının Nohutta (*Cicer arietinum* L.) Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi

Özet: Bu çalışma Arda ve Güneysarı nohut çeşitlerinde farklı ekim sıklıklarının verim ve verim unsurlarına etkisini tespit etmek amacıyla 2016 bahar döneminde Bingöl Üniversitesi uygulama araştırma merkezi arazisinde yürütülmüştür. Tarla çalışması, tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak kurulmuştur. Denemede çeşitler ana parseli ekim sıklıkları ise (20, 30, 40, 50 ve 60 tohum/m²) alt parselleri oluşturmuştur. Çalışmada çıkış oranı, çiçeklenme gün sayısı, bitki boyu, bitkide anadal ve bakla adedi, ilk baklanın yerden yüksekliği, biyolojik verim, hasat indeksi, tane verimi ve elek analiz test değerleri incelenmiştir. Çalışmada ekim sıklığı uygulamalarının çıkış oranı, çiçeklenme gün sayısı, biyolojik verim ve tane verimi dışında geri kalan diğer özellikler üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkisi görülmemiştir. Çeşit x ekim sıklığı interaksyonunu ise tane verimi dışında önemli bulunmamıştır. Tane verimi bakımından en yüksek değer 86.26 kg/da ile Güneysarı çeşidinin 60 tohum/m² ekim sıklığından elde edilmiş olup, regresyon eşitliği de linear olarak önemli bulunmuştur. Elek analizi testlerinde de çeşitler arasında önemli farklılıklar bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ekim sıklığı; elek analizi; nohut; tane verimi, verim unsurları.

1. Introduction

Unbalanced and one-sided nutrition can cause many diseases in human health. The importance of legumes cannot be ignored, especially in Asian societies where a grain-based diet prevails. Due to its importance in terms of nutrition, developing and introducing chickpea varieties that can adapt to the climate and soil characteristics of the regions where they are grown, have high yields and are better in terms of technological features, is of great importance for the nutrition of our country's people.

Consumption of protein foods, which play an important role in human body and intelligence development, is insufficient [1]. Chickpea, one of the edible legumes, is rich in protein and minerals required by humans. Edible legumes are a healthy food group and contain proteins similar to animal proteins [2, 3]. The adaptation and healthy development of human beings, who are created in different geographies, can be achieved by consuming local products of the region in a balanced way and by lifestyle appropriate to nature. It is accepted as a place with a radius of 160-400 km in defining local or local agricultural products. The benefits of local geographical agricultural products to human and environmental health have been confirmed by research. In this context, the demand for local foods has increased rapidly recently [4]. Because they contain rich dietary fiber, they have recently been recommended by nutritionists as a protector against diabetes, cardiovascular diseases, colon cancer, obesity and some other diseases [5].

Two types of chickpea are cultivated in the world, Desi and Kabuli types [6]. In our country, the white-flowered macrosperm called Kabuli type is grown [7,8]. Türkiye is among the leading countries in the world in terms of chickpea covered area and production. According to 2020 data, with 511.000 ha. it ranks 4th after India, Pakistan and Australia in terms of covered area, and 2nd in production with 630.000 tons [9]. After the recent increase in the use of chickpeas as raw material in roasted chickpea, the cultivation areas have increased rapidly. The fact that it is the most drought-resistant species among the edible legumes has increased its preference. Chickpea, which is generally preferred by producers in places where irrigation is not possible, requires adaptation based on the selection of appropriate varieties and determination of planting frequency and timing for high yields. In addition to this, technological properties of chickpea and chemical composition depends on the genotype, the ecological variability depending on conditions and cultivation technique shows [(10)]. For this purpose, it was tried to determine the effect of different cultivar and sowing densities on the yield and yield components of chickpea in the Bingöl ecological conditions.

2. Materials and Methods

The research was carried out 2016 at the Agricultural application and research centre area of Bingöl university, Bingöl, Türkiye ($38^{\circ} 48' N$; $40^{\circ} 32' E$, 1090 m above sea level) (Figure 1.).

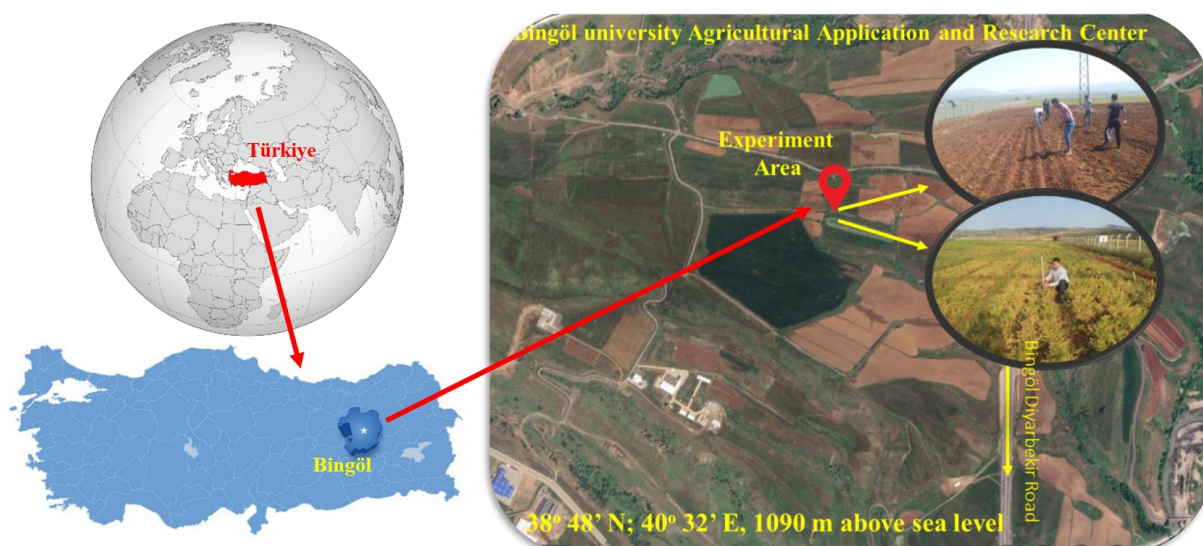


Figure 1. Experimental area location map

Climatic conditions for Bingöl were given Table 1. Long term annual total precipitation was 918 mm⁻¹ and it was 800 mm⁻¹ in the 2015-2016 growing season. However, Total of rainfall during the chickpea growing period is 96 mm. The soil of experimental area is loamy, with low in organic matter (1.9%), salt content (0.032 %), pH 6.57, P₂O₅ (7.91 kg da⁻¹) and K₂O (24.51 kg da⁻¹). Average Fe, Zn and Na microelement concentrations in the experiment soil are 14.15 ppm⁻¹, 0.33 ppm⁻¹ and 0.78 ppm⁻¹, respectively [11].

The experiment was designed in randomized complete block design as split plot with three replications. Two registered cultivars (Arda and Güneysarı) were in main plots, while sowing densities (20, 30, 40, 50, 60 seed m⁻²) were sub plots. The plots were planted in 4 rows with 30 cm row spacing and 5 m length. The seeds were drilled by hand in opened lines on 05 April 2016.

Table 1. Long-term and monthly averages of some climate data of Bingöl central district.

Bingöl	Mean max. temperature (°C)		Mean min. temperature (°C)		Precipitation mm ⁻¹	
	Long term	2015-2016	Long term	2015-2016	Long term	2015-2016
Months						
September	30.0	32.6	14.0	15.7	17.0	0.8
2015						
October 2015	22	20.6	8.6	10	65.8	220.9
November 2015	13.1	14.5	2.1	2.2	88.4	18.9
December	5.5	7.9	-3.0	-3.3	134.2	45.1
January 2016	2.1	3.2	-6.1	-5.7	133.7	148.2
February 2016	3.5	6.5	-5.3	-1.6	132.0	115.8
March 2016	9.2	11.0	-0.4	1.1	125.9	154.4
Total					697	704.1
Climate data for the chickpea growing season 2016						
April 2016	16.4	16.6	5.7	5.6	119.6	66.7
May 2016	22.8	23.9	10.1	9.8	75.0	21.2
June 2016	29.3	30.4	14.6	14.6	20.7	8.1
July 2016	34.5	35.8	18.9	19.4	5.7	0.0-
Average/Total	25.6	26.7	12.3	12.4	221	96

In this study, half of dose of nitrogen (5 kg N da⁻¹) with whole dose of P (6 kg P da⁻¹) were broadcasted at planting time. The remaining nitrogen (5 kg N da⁻¹) was top-dressed as Ammonium Nitrate (%33) with flowering time on 26 July 2016 due to the absence of Rhizobium bacteria. Weeds were kept under control by plucking them by hand.

Harvest was done by hand on 7 July 2016. All plants forming two rows from each plot were harvested to measure the emergence rate (ER), days to flowering (DF), number of brunches per plant (NB), number of pods per plant (NP), plant height (PH) first pod height (FPH), biological yield (BY), harvest index (HI), thousand grain weight (TGW), grain yield (GY) and sieve test.

2.1 Statistical Data Analysis

The statistical analysis for all variables were carried out using the JMP 7 statistical package program and the LSD at P≤0.05 multiple comparison test was applied [12]. Data from sieve test (9 mm) was not distributed normally, therefore transformed as square root ($\sqrt{+1}$) before data analysis.

3. Results and Discussion

In this study, significant differences were detected among the cultivar in terms of emergence percentage, days to flowering, number of pods, first pod height, harvest index, grain yield and grain sieve test (9 mm⁻¹, 8 mm⁻¹, 7 mm⁻¹ and 6 mm⁻¹).

Table 2. Values of variance of emergence rate (ER: number of plants emerged per hundred viable seeds planted), days to flowering (DF), plant height (PH), number of branches per plant (NBP), number of pods per plant (NP), first pod height (FPH), biological yield (BY), harvest index (HI), thousand grain weight (TGW) and grain yield (GY) of different chickpea cultivars and densities.

Sources	DF	Mean Squares									
		ER	DF	PH	NB	NP	FPH	HI	BY	TGW	GY
Replication	2	196.26	2.63	1.73	0.32	0.421	5.75	48.69	418.519	1373.3	15.26
Cultivar	1	1344.1*	396.03*	3.89ns	2.52ns	90.13*	163.8*	1752.5*	7634.13ns	1763.3ns	8768 *
Error 1	2	26.46	4.63	10.19	0.33	3.40	4.190	50.35	1780.46	813.3	90.04
Density	4	133.93*	2.22**	9.49ns	0.29ns	11.19ns	1.244ns	18.36ns	5608.57*	1146.7ns	958.6**
Cultivar*density	4	46.31ns	0.62ns	2.57ns	0.12ns	4.17ns	0.857ns	152.3ns	733.86ns	1246.7ns	407.1**
Error-2	16	43.11	0.22	8.39	0.17	4.50	1.962	299.49	840.91	676.7	61.24

*: Significance at $\leq 5\%$ probability, **Significance at $\leq 1\%$ probability, ns = non-significant

Among the sowing densities, differences were found to be significant in terms of three factors: emergence rate, days to flowering and grain yield (Table 2 and Table 3).

Table 3. Analysis of rate of sieve 9 mm>, sieve > 6 mm, sieve 7 mm>, sieve 6 mm> of different chickpea cultivars and sowing densities

Sources	DF	Mean Squares			
		Sieve 9 mm ⁻¹	Sieve 8 mm ⁻¹	Sieve 7 mm ⁻¹	Sieve 6 mm ⁻¹
Replication	2	0.264	44.82	74.89	7.89
Cultivar	1	7.104 *	3783.39 **	1723.69 *	813.28 *
Error 1	2	0.264	0.259	21.25	7.49
Density	4	0.327 *	27.81 ns	25.82ns	15.41 ns
Cultivar*density	4	3.336 ns	19.36 ns	18.35ns	9.81 ns
Error-2	16	0.083	47.62	15.07	15.48

*: Significance at $\leq 5\%$ probability, **Significance at $\leq 1\%$ probability, ns = non-significant

3.1. Emergency rate

Table 2 revealed that different seeding densities and cultivar significantly affected emergency rate, while cultivar x density interaction did not significantly affect the emergence rate. Although 30 seed m⁻² produced the maximum emergence rate. Emergence rate depends on germination rate, rate of pre-emergent shoot elongation and sowing depth [13]. Emergence rates decreased substantially as seeding densities increased (Table 2). For example, the mean field emergence rate of chickpea decreased from 64.8% at a density of 30 seed m⁻² to 58.6% at a density of 60 seed m⁻². The reasons further lower emergence rates with increasing seeding rate are unknown. In our study, the mean emergence rates were lower than those obtained by [14].

3.2. Days to Flowering.

Seed density had a significant influence on days to flowering. The negative relationship between seed density and days to flowering was observed at this study. The earliest flowering was observed at 43 days at density of 60 seed m⁻². [15] reported that kabuli genotypes had highly variable flowering responses ranging from similar photoperiod responses to the desi genotypes, to probable photoperiod neutral responses. Arda cultivar (47.20 days) was found earlier than Güneysarı (39.9 days).

3.3. Plant Height

There was no significant difference between both varieties and seed density in terms of plant height. As the Table 2 and Table 3 suggests, the highest plant height has been obtained from Arda cultivar (37.23 cm⁻¹) by 20 seed m⁻². While [16] reported that there was a significant difference in plant height, [17] reported that they could not detect a difference in terms of planting density. In a study on soybeans, plant height increased slightly with increase in sowing density [18].

3.4. Number of Branches per Plant

No significant difference was found between the varieties and sowing density in terms of number of branches per plant. However, high sowing densities can result in reduced branching and a decline in the number of lateral stems per plant [19]. According to [20], the number of branches per plant decreases relatively as sowing density increase.

3.5. Number of Pods per Plant

While the difference between varieties in terms of number of pods per plant was found to be significant, the difference between sowing density and cultivar x density interaction was not found to be significant. Although not significant, the number of pods decreased as the sowing density increased (Table 4). [21] reported that they found a difference between sowing densities in terms of the number of pods and that the number of pods decreased as the sowing densities increased. As expected, fewer pods per plant were noted for all cultivars when the sowing density was increased [22].

3.6. First Pod Height

While the difference between the varieties in terms of first pod height was found to be significant, no significant difference was found between sowing density. The first pod height of the Arda cultivar (20.0 cm) was found to be longer than that of the Güneysarısu cultivar (15.32 cm) (Table 4). [16] also reported that the difference between varieties in terms of first pod height is significant, sowing density and the sowing density x cultivar interaction is insignificant. On the other hand, [23] reported in a similar study with 55-c and İnci varieties that there was a significant difference between sowing densities in terms of first pod height.

3.7. Biological Yield

In our study, while sowing density was found to be important in terms of biological yield, the sowing density and cultivar x density interaction were found to be insignificant (Table 3). Biological yield also increased in parallel with the increase in sowing density (Table 4). While the highest biological yield was obtained from 60 seed m^{-2} (182.32 kg da^{-1}), the lowest value was obtained from 20 seed m^{-2} (116.7 seed m^{-2}). While [16] stated that similar results were obtained, [24] reported that biological yield increased up to the density of 60 seed m^{-2} and decreased at the density thereafter (70 seed m^{-2}).

3.8. Harvest Index

Sowing density did not affect harvest index. In contrast, the effect of cultivar on harvest index was significant (Table 2). Arda cultivar had a higher rate of 35.12% than Güneysarısu (19.83%) (Table 5). [16] was found to be compatible with our study by reporting that the difference between varieties in terms of harvest index was significant, but they did not find a significant difference between planting densities, while [20] reported that the harvest index increased as the sowing density increased, but there was a slight decrease in the harvest index after the application of 60 seeds m^{-2} .

3.9. Thousand grain weight

In terms of thousand grain weight, the difference between both sowing density and varieties was found to be insignificant (Table 2). An similar studies, [17, 21, 25-26] report that there is no significant difference in terms of thousand grain weight between seed densities, but the difference between varieties is significant.

3.10. Grain yield

In this study, it has been determined that the effects of both cultivar and sowing density are important ($P < 0.01$) in terms of grain yield. The cultivar x sowing density interaction was, however, significant (Table 2). While the highest grain yield (86.3 kg da^{-1}) was obtained from the 60 seed m^{-2} density of the Arda cultivar, the lowest yield (19.8 kg da^{-1}) was obtained from the 30 seed m^{-2} density of the Güneysarısu cultivar (Table 4).

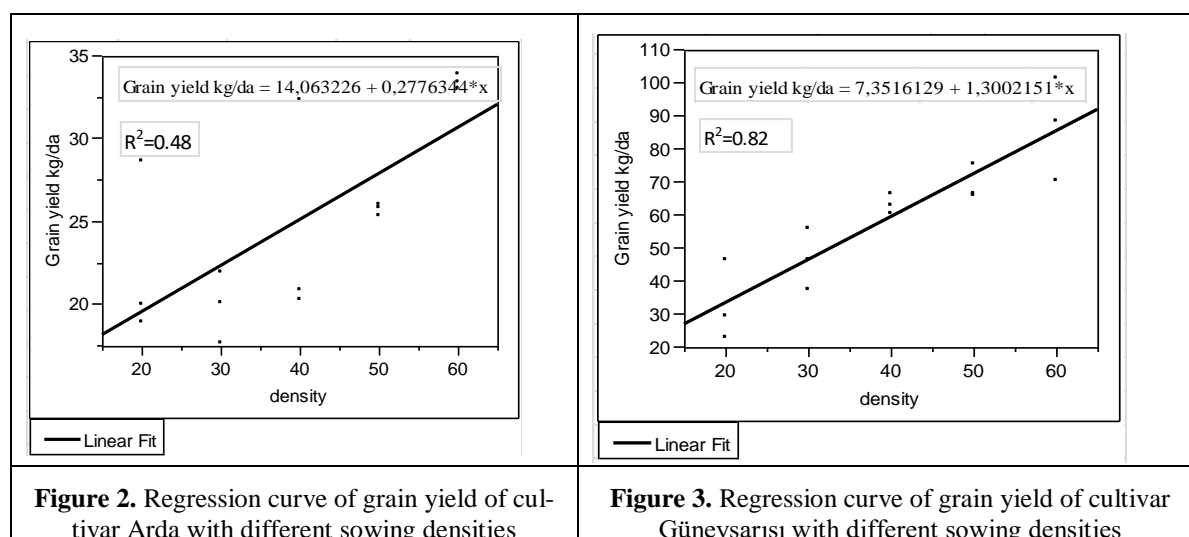
In line with this result, [27] reported that high rate density gave higher grain yield as compared to low rate density in chickpea, also noticed that high plant density (50 seed m^{-2}) gave higher seed yield as compare to low plant density (26 seed m^{-2}) in chickpea. [28] reported that higher seeding density increased grain yield in chickpea when moisture was not limiting. [14] reported that increasing yield of

chickpea at high rate density and they detected strong positive relationship between grain yield and sowing densities.

Table 4. Effect of sowing density and cultivar on the grain yield and yield components of chickpea

Traits	Cultivars	Densities (Seeds m ⁻²)					Means
		20	30	40	50	60	
Emergence rate %	Arda	52.7	54.5	46.8	58.5	52.0	52.9 B
	Güneysarıısı	68.8	75.3	57.5	64.5	65.2	66.3 A
	Means	60.8A	64.9 A	52.2 B	61.5 A	58.6 AB	59.6
Days to flowering	Arda	47.7	47.3	47.3	47.0	46.7	47.2 a
	Güneysarıısı	41.3	40.3	39.3	39.3	39.3	39.9 b
	Means	44.5 A	43.8 B	43.3 BC	43.2 C	43.0 C	43.6
Plant height cm	Arda	37.23	33.40	35.20	36.10	34.93	35.37
	Güneysarıısı	35.60	33.33	32.93	35.40	36.00	34.65
	Means	36.41	33.36	34.06	35.75	35.46	35.01
Number of brunches per plant	Arda	3.26	2.93	2.60	2.40	2.73	2.78
	Güneysarıısı	3.40	3.60	3.40	3.20	3.23	3.36
	Means	3.33	3.26	3.00	2.80	2.98	3.08
Number of pods	Arda	11.86	8.26	8.53	8.06	6.46	8.64 B
	Güneysarıısı	12.73	12.66	11.40	13.2	10.53	12.10 A
	Means	12.300	10.46	9.96	10.63	8.50	10.37
First pod height cm	Arda	19.20	19.20	20.93	20.400	20.26	20.00 A
	Güneysarıısı	15.43	15.13	15.66	14.86	15.53	15.32 B
	Means	17.31	17.16	18.30	17.63	17.90	17.66
Biological yield kg/da	Arda	105.98	84.54	134.54	143.85	157.20	125.22
	Güneysarıısı	127.42	136.34	133.46	180.97	207.45	157.13
	Means	116.70 C	110.44 C	134.00 BC	162.41AB	182.32 A	141.175
Harvest index %	Arda	22.69	20.64	19.54	19.18	17.14	19.83 B
	Güneysarıısı	30.16	33.81	37.95	36.56	37.10	35.12 A
	Means	26.42	27.22	28.87	27.87	27.12	27.47
Thousand grain weight g	Arda	250.00	273.33	260.00	300.00	316.66	280.00
	Güneysarıısı	266.66	256.66	270.00	263.33	266.66	264.66
	Means	258.33	265.00	265.00	281.66	291.66	272.33
Grain yield kg/da	Arda	22.48 de	19,80 e	24,43 de	25,69 de	33,41cd	25,16 B
	Güneysarıısı	32.71 cde	46,02 c	62,86 b	68,93 b	86,26 a	59,36 A
	Means	27.59 C	32.91 C	43.64 B	47.31 B	47,31 B	59,84 A

Grain yield increased in parallel with the increase in sowing density and the relevant regression equation is given in Figure 2 and Figure 3. Thus, In the regression analysis, a linear relationship was observed in parallel with the increase in sowing density. In the regression analysis of both two cultivar, a linear relationship was observed in parallel with the increase in planting frequency.



3.11. Grain Size Fractions (Sieve test)

Grain size is an important trait for trade. At the same time, grain size is considered an important quality criterion in terms of strong germination and vigour emergence. For this reason, two Kabuli commercial chickpea varieties were selected as materials in the experiment. Cultivar Güneysarı has small seeds, while Arda has large seed. In the experiment divided seeds size of chickpea to 4 types contained of 6 mm, 7 mm, 8 mm and 9 mm. Sieve test analysis (6 mm, 7 mm and 8 mm) was found to be insignificant in terms of sowing density, but significant in terms of cultivar.

Table 5. Effect of sowing density and cultivar on the sieve test of chickpea

grain sieve %	Cultivars	Densities (Seeds m ⁻²)					Means
		20	30	40	50	60	
>6 mm	Arda	11.56	12.06	12.96	11.60	8.56	11.35 B
	Güneysarı	20.23	24.36	19.80	24.36	20.06	21.76 A
	Means	15.90	18.21	16.38	17.98	14.31	16.56
>7 mm	Arda	46.16	40.90	45.33	44.00	39.40	43.16 B
	Güneysarı	55.26	58.86	61.43	59.70	56.33	58.32 A
	Means	50.71	49.88	53.38	51.85	47.86	50.74
>8 mm	Arda	41.43	42.86	41.53	41.63	44.36	42.36 A
	Güneysarı	24.13	16.73	18.70	16.30	23.66	19.90 B
	Means	32.78	29.80	30.11	28.96	34.01	31.13
>9 mm	Arda	0.73	4.46	4.06	3.30	3.90	3.29 A
	Güneysarı	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 B
	Means	0.37 B	2,23 A	2.03 A	1.65A	1.95 A	1.64

*:Means within columns or rows with the same letters are not significantly different at 5% level.

While the Arda variety had a higher rate than Güneysarı in terms of 8 mm⁻¹ and 9 mm⁻¹ sieve values, Güneysarı had a higher rate in terms of 6 mm and 7 mm sieve values. [29] reported that in terms of sieve analysis, significant differences were detected in all sieve diameters (6 mm, 7 mm, 8 mm and 9 mm) of 27 chickpea varieties. However, 9 mm sieve analysis was found to be significant in terms of both sowing density and cultivar (Table 5). Genotype, ecology, planting time and distance between rows are important in revealing the differences in varieties in sieve analysis [30- 31].

4. Conclusion and Suggestions

As a result of this study, it was seen that chickpea yield was related to variety and sowing density. According to the variance analysis, the highest grain yield was detected from the 60 seed m⁻² sowing density of the Güneysarı cultivar. However, the linearity of the regression equation led to the

- [11] Demir, Y. (2016). The hydraulic properties determination and soil classifying of formed soils on different physiographic units of Bingol plain. PH Thesis. Atatürk University Institute of Sciences, Soil Science department Erzurum.
- [12] SAS Institute Inc. (2007) SAS/STAT User's Guide: Version 7.01 Edition: Sas Institute, Inc., Cary, Nc.
- [13] Rich, S M., Berger J., Lawes R. and Fletcher A. (2022). Chickpea and lentil show little genetic variation in emergence ability and rate from deep sowing, but small-sized seed produces less vigorous seedlings. *Crop and Pasture Science*, 73(9):1042-1055. <https://bioone.org/journals/crop-and-pasture-science/volume-73/issue-9/CP21673/Chickpea-and-lentil-show-little-genetic-variation-in-emergence-ability/10.1071/CP21673.full>
- [14] Gan, Y.T., Miller, P.R., McConkey, B.G., Zentner, R.P., Liu, P.,H. and McDonald, C.L. (2003). Optimum plant population density for chickpea and dry pea in a semiarid environment. *Canadian Journal of Plant Science* 83(1), 1-9.
- [15] Peake, A., Meier, E., Bell, K., Whish, J., Dreccer, F., Swan, T., Sands, D., Agius, P., Moodie, M., Gardner, M. (2021). Optimising chickpea sowing and flowering dates for maximum yield grain. *Research and Development Corporation*. <https://grdc.com.au/resources-and-publications/grdc-update-papers/tab-content/grdc-update-papers/2021/03/optimising-chickpea-sowing-and-flowering-dates-for-maximum-yield>
- [16] Shamsi, K., Kobraee S. and Rasekhi B. (2019) The effects of different planting densities on seed yield and quantitative traits of rainfed chickpea (*Cicer arietinum* L.) varieties *African Journal of Agronomy* ISSN 2375-11777 (10), 001-005.
- [17] Akdağ C. and Engin M. (1987). Ekim sıklığının Tokat yöresinde üç nohut (*Cicer arietinum* L.) çeşidinde verim ve verim unsurlarına etkileri üzerine bir araştırma. *ÇÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3(1), 103-114.
- [18] Parvez, A.Q., F.P., Gardner, FP. and Boote, K.J. (1989). Determinate and indeterminate type soybean cultivars responses to pattern, density and planting date. *Crop Sci.*, 29, 150-157.
- [19] Onat, B., Bakal, L., Güllüoğlu and Arıoğlu, H.H. (2017). The effects of planting pattern and plant density on yield and yield components of peanut grown as a double crop in Mediterranean environment in Turkey. *Turk J Field Crops.*, 22(1), 71-80.
- [20] Giayetto, O., G.A. Cerioni and Asnal W.E. (1998). Effect of Sowing Spacing on vegetative growth, dry matter production and peanut pod yield. *Peanut Science*. 25(2), 86- 92.
- [21] Toğay, N., Toğay Y., Erman M., Doğan Y and Çığ F. (2022). Kuru ve Sulu Koşullarda Farklı Bitki Sıklıklarının Bazı Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinde Verim ve Verim Ögelerine Etkileri. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 11(4), 417-421.
- [22] Yılmaz, M and Jordan DL. (2017). Effect of Plant Density on Yield And Quality of Peanut (*Arachis hypogaea* L.) Cultivars. *Turk J Field Crops*, 27(2), 217-223.
- [23] Cokkızgın, A. (2012). Botanical characteristics of chickpea genotypes (*Cicer arietinum* L.) under different plant densities in organic farming. *Scientific Research and Essays* 7(4), 498-503.
- [24] Ölmez, M., Erman, M., Erden, Z. ve Çöçen, E. (2020) Farklı Sıra Arası ve Bitki Sıklığı Uygulamalarının 'Aziziye-94' Nohut Çeşidinde Bitki Gelişimi ve Verime Etkisinin Belirlenmesi. *Journal of Bahri Dagdaş Crop Research* 9(2),166-177.
- [25] Thangwana, N M. and Ogola, JBO. (2012). Yield and yield components of chickpea (*Cicer arietinum*): Response to genotype and planting density in summer and winter sowings. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 10(2),710-715.
- [26] Shiferaw, M., Tam ado T. and Asnake F. (2018). Effect of Plant Density on Yield Components and Yield of Kabuli Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Varieties at Debre Zeit, Central Ethiopia international *Journal of Plant & Soil Science*, 21(6), 1-6.

- [27] Gana, D. Bruce, L., Gossenb, F., Orda G. and Sabine, S. (2007). Cultivar type, plant population, and ascochyta blight in Chickpea, *Agron. J.*, 99, 1463-1470.
- [28] Machado, S., C. Humphreys, B. Tuck and M. Corp. (2006). Seeding date, plant density and cultivar effects on chickpea yield and seed size in eastern Oregon. Online. *Crop Mgt.*
- [29] Özaktan, H. (2021) Sieve Analysis for Kernel Size of Some Registered Chickpea Cultivars. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 9(11), 1953-1959.
- [30] Özçelik, H., Bozoğlu, H., Mut, Z. and Peşken, E. (2001). Farklı ekim zamanı ve bitki sıklığında ve yetiştirilen nohut çeşitlerinin tane verimi ve bazı özelliklerin tespiti. *Türkiye IV. Tarla Bitkileri Kongresi*, 17-21 Eylül, Tekirdağ.
- [31] Williams, P., El-Haramein FJ., Nakkaul H and Rihawi S. (1986). Crop Evaluation Methods and Guidelines. International Centre for Agricultural Research in the Dry Areas. Aleppo. Syria: ICARDA

Research Article

Investigation of a Novel Approach in Free Cooling Degree Hour Calculations for Muğla Province

Hüseyin Salih AKTAY¹ , Mustafa ERTÜRK^{2,*} 

Received: 27.04.2024

Accepted: 27.11.2024

¹ Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, Türkiye;
23500905014@subu.edu.tr

^{2,*} Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of
Mechanical Engineering, Sakarya, Türkiye; mustafaerturk65@gmail.com

* Corresponding author

Abstract: In order to reduce cooling energy without compromising comfort conditions, insulation applications on external walls, columns, and beams, as well as the use of double glazing in windows, play a significant role. Another effective method in reducing cooling energy is the implementation of free cooling systems. In this system, cooling systems achieve energy savings by bypassing the fresh air taken from outside directly into the indoor space without passing through cooling coils. The implementation of this system requires the examination of reliable outdoor air temperature distributions throughout the cooling season during the project planning phase. In this study, various analyses were conducted using five different computer programs. According to the analysis results, the operation times of free cooling systems and the Free Cooling Degree Hour Value (FCDHV) to meet cooling loads were determined for every hour of each month for the province of Muğla. The estimated highest seasonal FCDHV for Muğla was found to be 11810.7, with the highest hourly FCDHV being 177.5 occurring between 05:30-06:30, and the highest 24-hour FCDHV being 2209 in September. When these data were converted to percentage values, it was determined that a 70.6% energy savings were achieved from free cooling systems.

Keywords: Muğla; outside temperature; free cooling degree hour; free cooling times; cooling degree hour

Muğla İli Serbest Soğutma Derece Saati Hesaplamalarında Yeni Bir Yaklaşımın İncelenmesi

Özet: Binalardaki enerji talebi genellikle kış mevsimi boyunca odaların ısıtılması yaz mevsimi boyunca ise odaların soğutulması için kullanılmaktadır. Konfor koşullarını etkilemeden soğutma enerjisinin azaltılması amacıyla, dış duvarlar, kolonlar ve girişlerde yalıtım uygulamaları ile pencerelerde çift cam kullanımı önemli bir rol oynamaktadır. Soğutma enerjisinin azaltılmasında etkili bir diğer yöntem de serbest soğutma sistemleridir. Bu sistemde, soğutma sistemleri dışarıdan alınan taze havayı soğutma bataryalarına bypass ederek doğrudan iç mekana ileterek enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu sistem, projenin planlama aşamasında soğutma sezonu boyunca güvenilir dış hava sıcaklık dağılımlarının incelenmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada, beş farklı bilgisayar programı kullanılarak çeşitli analizler yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, Muğla ili için her ayın her saatinde ve belirli saat aralıklarında serbest soğutma sistemlerinin çalışma süreleri ve soğutma yüklerini

karşılacak Serbest Soğutma Derece Saat Değeri (SSDSD) literatüre kazan-
dırılmıştır. Muğla ili için tahmin edilen en yüksek sezonluk SSDSD'nin 11810.7
olduğu, saatlik en yüksek SSDSD'nin 177.5 olduğu ve saat 05.30-06.30 arasında
gerçekleştiği, en yüksek 24 saatlik SSDSD'nin eylül ayında ve 2209 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler yüzdelik hesaba vurulunca, serbest soğutma sistemlerinden %70.6 oranında bir enerji tasarrufu sağlandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Muğla; dış hava sıcaklığı; serbest soğutma derece saat; serbest soğutma süreleri; soğutma derece saat

1. Introduction

The free heating or free cooling capacity of a building depends on various factors such as indoor air temperature density, outside air temperature, components of the building's outer skeleton, heat transfer coefficients of the outer skeleton components, and ventilation methods [1]. Within any structure in a residential area, when the internal air exchange rate and heat source density are relatively constant, a similar relationship has been observed between the thermal properties of the wall and the thermal performance of the building [2]. Therefore, studies have been conducted on the wall structure and thermophysical properties that affect the thermal performance of the wall [3]. One of the systems used to reduce energy consumption for heating or cooling purposes in residences is free cooling systems [4]. In free cooling systems, if the indoor space reference temperature or enthalpy is higher than the outside ambient temperature or enthalpy, the outside air is directly brought into the indoor space and used to bring the room temperatures to comfort levels [5]. This situation also indicates how critical the outside air temperature and enthalpy values are in free cooling systems [6]. The prominence of temperature-controlled systems has resulted from various problems in enthalpy-controlled systems [7]. In free cooling systems, since the outside air is directly sent into the indoor space, it can significantly improve indoor air quality [8]. The high-quality indoor air achieved with these systems can increase indoor air quality by 5-10% in many regions of the world [9].

Free cooling systems should be considered to be unable to meet cooling loads alone and therefore cannot completely replace mechanical cooling systems [10]. Free cooling systems can help reduce the capacity of mechanically operated cooling systems in areas with high cooling loads [11], [12]. In applications of free cooling systems, heat energy absorbed during daytime hours is transferred to the outside environment using free cooling after the sun sets [13], [14]. In a building where free cooling is applied in the evening, depending on the thermal capacity of the building components, it has been calculated that the total cooling energy requirement in the structure can be reduced by 27% to 36% [15]. Applications using free cooling systems allow for lower operation, maintenance, and initial investment costs of the mechanical HVAC system due to the lower mechanical cooling load [16], [17].

The contributions of this study to the literature are as follows:

I. In the province of Muğla, throughout the year, at any hour of each month, the outdoor air temperature distributions with a 1°C temperature difference are revealed proportionally and temporally through this study within the monthly dataset (30x24=720 hours).

II. In the cooling season of the Muğla province, at any time of any month, cooling durations with a 1°C temperature difference have been determined proportionally and temporally within the monthly dataset.

III. The concept of FCDHV (Free Cooling Degree Hour Values) has been introduced into the literature for the province of Muğla.

IV. By determining the FCDHV for the province of Muğla, it will be possible to predict the seasonal and hourly cooling energy savings for any time interval during the summer season months.

V. The presentation of this study will encourage research in the field of outdoor air-linked cooling systems and air conditioning systems.

VI. The Cooling Degree Hour Values (CDHV) for Muğla, which are not present in the literature on an hourly basis for any month of the cooling season, any two time periods, and on a seasonal basis, will be introduced to the literature for the first time through this study.

VII. For Muğla, the Free Cooling Degree Hour Values (FCDHV) that are not present in the literature on an hourly basis for any month of the cooling season, any two time periods, and on a seasonal basis, will be introduced to the literature for the first time through this study.

2. Material and Methods

Providing comfort temperature in commonly used enclosed spaces such as schools, residences, shopping malls, government offices, offices, industrial facilities, and most places where people are present is of utmost importance for human health and productivity[18]. The achievement of comfort temperature is accomplished through heating, cooling systems, and air conditioning systems [19], [20].

Cooling or heating loads can be calculated using the temperature and time parameters of these systems [21]. Moreover, determining the winter (heating) and summer (cooling) seasons, determining the amount of fuel used for heating in residences, determining the amount of energy used for cooling, determining the diameter of natural gas pipes, determining the most suitable insulation thicknesses for external walls, determining the timing of planting and harvesting in agriculture, calculating heating and cooling for quail poultry houses, planning the timing of efforts to increase soil fertility in agriculture, and various applications utilize degree-day methods [22], [23]. These degree-day methods are widely used in a broad spectrum of applications, from calculating the optimal insulation thicknesses to the energy needs we expend for heating or cooling [24]. Upon reviewing the current literature, degree-day values have been calculated for both heating and cooling seasons at different indoor reference temperatures for Turkey and many countries worldwide [25]. Considering the methods in the literature, the connections between visual basic based software written in this context and the information on the results to be obtained are provided in the flowchart.

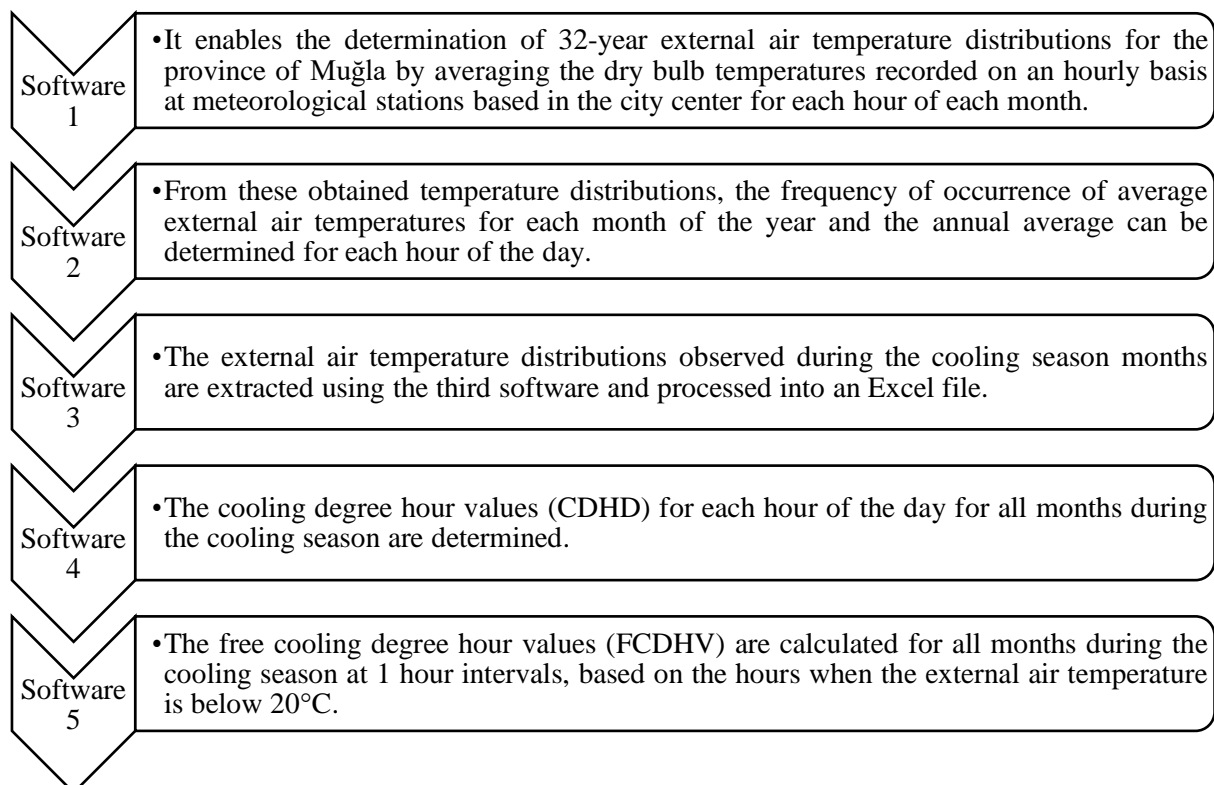


Figure 1. The flowchart of the software

2.1. Degree-Time Methods

In temperature distributions, differences are observed every year, and these differences are increasing due to the impact of global warming. Therefore, the Cooling Degree Hour Value (CDHV) calculated depending on the indoor reference temperature also varies [19], [21]. In these calculations, the most critical parameter is the outdoor dry bulb temperature data obtained for at least 10 years. As the number of years of data we have increases, the estimated CDHV will be more precise [26].

It is known in the literature that there are three different methods for calculating degree-time calculations [27]. These methods are degree-days, degree-hours, and degree-minutes. Since the degree-hour method is used in this article and to keep the article concise, only the degree-hour method has been explained.

2.2. Degree-Hour Methods

Continuous operating air conditioning systems (such as those used in residences and hospitals) and intermittent operating air conditioning systems (such as those in offices, schools, government buildings, shopping malls, etc.) can be calculated for their cooling energy needs [13], [28]. For these systems, the most significant advantage of CDHV calculations compared to other systems is the ability to calculate the Cooling Degree Hour Value (CDHV) for every hour of every month in the summer season, for any two hours, or for any time interval [17]. The degree-hour method determines the energy required for cooling and heating in a closed space proportionally to the difference between the outdoor air temperature and the balance point temperature [17]. In this method, the first step is to determine a balance point at which the cooling degree hour values are calculated. For these calculations, measurement values representing the total number of hours throughout the year, which is 8760 (24x360) hours, are needed. The balance point temperature is the outdoor air temperature at which there is no need for cooling or heating in a closed space. Generally, for uninsulated buildings, the degree-hour values are calculated based on a balance temperature of 18°C for heating and 25°C for cooling. HDH and CDH are calculated with the equations given below [13].

$$\text{HDH} = (1 \text{ hour}) \sum_{\text{hours}} (\text{T}_{\text{indoor}} - \text{T}_{\text{external}})^+ \quad (2.1)$$

$$\text{CDH} = (1 \text{ hour}) \sum_{\text{hours}} (\text{T}_{\text{external}} - \text{T}_{\text{indoor}})^+ \quad (2.2)$$

2.3. Statement of Meteorological Data Sets

In degree-day calculations, a data set of hourly dry bulb temperatures recorded for at least a decade in retrospect holds significant importance. This data set, obtained by the Ministry of Environment, Urbanization, and Climate Change, General Directorate of Meteorology, includes hourly recorded dry bulb temperatures for 24 hours of the day. In total, it comprises 720 hours monthly (30x24) and 8760 hours yearly (720x12) recordings. The extent to which past data sets are expanded significantly impacts the precision of degree-hour calculations. Within the scope of his doctoral thesis, Mustafa Ertürk meticulously obtained a 32-year meteorological data set, encompassing 280320 data points (32x8760) for a single province. Ertürk expanded his analysis to cover a total of 22145320 data points (79x280320) for 79 provinces.

2.3.1. External Air Temperature Distributions

The meteorological data set obtained for Muğla province has been utilized to determine the external air temperature distributions. This data set spans 32 years from 1974 to 2018 and includes dry bulb temperatures. The 32-year temperature data set has been compiled into an Excel file. The data for Muğla province in the Excel file were transferred to a computer program, and separate evaluations were

conducted for every month and every hour of the day. As a result of these evaluations, the maximum and minimum temperatures within the yearly 8760-hour duration, as well as the percentage of temperatures between these two extremes, have been determined.

Table 1 presents the average temperature distribution with 1°C intervals between 07:00-08:00 for each month, aggregated annually. Although this distribution was calculated for the remaining 23 hours of the day, the other 23-hour details are not provided in the article to avoid unnecessary lengthening. The distribution of the frequency of occurrence of 32-year external air temperature data obtained from the General Directorate of Meteorology in 1°C intervals is provided. Thus, the factors contributing to the zero values in this table are the outdoor air temperatures measured over the 32 years. This indicates that the temperature in the province of Muğla has not dropped to -9.5°C during this 32-year period. In the first column of this table, External Air Temperature (EAT) values are shown at 1°C intervals, and the percentage of total monthly average external air temperatures for each month is displayed in the column opposite each month with a 1°C difference. The last column provides the distributions of annual average external air temperature.

Table 1. Annual average external temperature distributions in Muğla between 07:00-08:00

EAT (°C)	ANNUAL AND MONTHLY AVERAGE EXTERNAL AIR TEMPERATURE DISTRIBUTIONS (% PERIOD)												PAEATD (%PERIOD)
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	
-9.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-8.5	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.018333
-7.5	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.018333
-6.5	0.60	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.1125
-5.5	1.00	0.66	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.155
-4.5	1.60	1.44	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.50	0.42833
-3.5	2.90	3.09	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.6325
-2.5	6.01	5.19	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	4.11	1.39583
-1.5	7.91	5.41	2.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	4.71	1.71417
-0.5	9.21	6.63	2.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.87	4.81	2.10333
0.5	8.51	6.85	3.83	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.01	7.41	2.485
1.5	7.81	7.29	3.73	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.64	9.12	2.67583
2.5	6.81	10.94	6.75	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	6.44	7.52	3.2475
3.5	8.61	9.39	8.37	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	7.38	6.71	3.475
4.5	5.91	7.40	9.48	1.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	7.59	7.31	3.355
5.5	6.61	8.18	10.69	2.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	7.38	7.62	3.63833
6.5	7.21	7.18	10.69	5.69	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	1.71	9.25	8.12	4.17083
7.5	5.61	7.73	11.19	8.80	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	2.62	8.94	7.52	4.3925
8.5	6.01	4.53	8.67	11.08	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	3.82	8.11	6.61	4.1025
9.5	4.00	4.31	8.27	10.56	1.91	0.00	0.00	0.00	0.10	7.24	9.36	5.51	4.27167
10.5	2.30	1.77	5.34	11.49	3.62	0.00	0.00	0.00	0.31	8.85	7.48	5.21	3.86417
11.5	0.60	0.33	2.52	11.90	5.43	0.10	0.00	0.00	0.10	12.17	6.86	2.81	3.56833
12.5	0.00	0.44	1.61	10.77	6.64	0.41	0.00	0.00	1.25	10.76	5.20	1.00	3.17333
13.5	0.10	0.11	1.01	5.69	7.14	1.24	0.00	0.00	2.08	9.46	3.22	0.20	2.52083

14.5	0.40	0.00	0.71	6.94	8.65	1.04	0.00	0.00	5.40	13.18	0.83	0.10	3.10417
15.5	0.20	0.11	0.50	3.52	9.66	1.45	0.00	0.20	6.85	8.95	0.94	0.40	2.73167
16.5	0.00	0.00	0.00	3.21	12.88	4.15	0.20	0.10	11.11	6.54	0.52	0.10	3.23417
17.5	0.10	0.00	0.10	1.45	11.27	5.49	0.70	0.80	14.43	3.92	0.42	0.00	3.22333
18.5	0.00	0.00	0.00	0.93	8.85	8.19	1.91	3.21	12.15	3.42	0.10	0.10	3.23833
19.5	0.00	0.00	0.10	0.72	7.24	9.74	2.71	4.02	12.56	2.72	0.00	0.00	3.3175
20.5	0.00	0.00	0.00	0.31	5.84	12.12	6.12	8.73	11.53	0.70	0.10	0.00	3.7875
21.5	0.00	0.00	0.00	0.52	4.53	13.99	8.84	13.45	8.72	0.60	0.00	0.00	4.22083
22.5	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11	11.40	12.65	14.86	5.40	0.60	0.00	0.00	3.91833
23.5	0.00	0.00	0.00	0.10	1.41	10.67	15.96	15.06	3.43	0.50	0.00	0.00	3.9275
24.5	0.00	0.00	0.00	0.00	1.21	8.08	16.97	15.16	2.28	0.10	0.00	0.00	3.65
25.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	6.32	13.15	10.14	1.35	0.10	0.00	0.00	2.605
26.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	3.01	10.24	6.22	0.42	0.00	0.00	0.00	1.66583
27.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.35	4.62	4.02	0.00	0.10	0.00	0.00	0.8575
28.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	2.41	1.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3775
29.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.31	1.71	1.20	0.21	0.00	0.00	0.00	0.294167
30.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.70	0.30	0.21	0.00	0.00	0.00	0.118333
31.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.40	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.075
32.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.20	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.0425
33.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.008333
34.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.008333
35.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.016667
36.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.025
37.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.016667
38.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
39.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.008333
40.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

2.3.2. The Determination of External Air Temperature Distributions for The Cooling Season

Through the second computer program, the external air temperature distributions during the cooling season months for Muğla province have been thoroughly examined.

Table 2. External air temperature distributions for the cooling season months in Muğla province

EAT (°C)	Average External Air Temperature Distributions for Cooling Season Months (% Period)						Average External Air Temperature Distribution for Cooling Season (%Period)
	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	
2.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.016667
3.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.033334
4.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	0.10
5.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.168333
6.5	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	1.71	0.318333
7.5	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	2.62	0.486667
8.5	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	3.82	0.703333
9.5	1.91	0.00	0.00	0.00	0.10	7.24	1.541667
10.5	3.62	0.00	0.00	0.00	0.31	8.85	2.13
11.5	5.43	0.10	0.00	0.00	0.10	12.17	2.966667
12.5	6.64	0.41	0.00	0.00	1.25	10.76	3.176667
13.5	7.14	1.24	0.00	0.00	2.08	9.46	3.32
14.5	8.65	1.04	0.00	0.00	5.40	13.18	4.711666
15.5	9.66	1.45	0.00	0.20	6.85	8.95	4.518333
16.5	12.88	4.15	0.20	0.10	11.11	6.54	5.83
17.5	11.27	5.49	0.70	0.80	14.43	3.92	6.101666
18.5	8.85	8.19	1.91	3.21	12.15	3.42	6.288333
19.5	7.24	9.74	2.71	4.02	12.56	2.72	6.498333
20.5	5.84	12.12	6.12	8.73	11.53	0.70	7.506667
21.5	4.53	13.99	8.84	13.45	8.72	0.60	8.335
22.5	2.11	11.40	12.65	14.86	5.40	0.60	7.836667
23.5	1.41	10.67	15.96	15.06	3.43	0.50	7.838333
24.5	1.21	8.08	16.97	15.16	2.28	0.10	7.30
25.5	0.20	6.32	13.15	10.14	1.35	0.10	5.21
26.5	0.10	3.01	10.24	6.22	0.42	0.00	3.331666
27.5	0.20	1.35	4.62	4.02	0.00	0.10	1.715
28.5	0.00	0.41	2.41	1.71	0.00	0.00	0.755
29.5	0.10	0.31	1.71	1.20	0.21	0.00	0.588333
30.5	0.00	0.21	0.70	0.30	0.21	0.00	0.236667
31.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.033333
32.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.035
33.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 2 below presents the values calculated between 07:00-08:00 for Muğla province. Calculations have also been made for the remaining twenty-three hours of the day and the frequencies of external air temperatures for the total twenty-four hours have been transferred to the third software.

3. Results and Discussion

In uninsulated buildings, cooling is required when the outdoor air temperature is 20°C and above. Cooling Degree Hour Value (CDHV) has been calculated for all months of the cooling season for 24 hours using three different software. The results obtained from the software are combined, and the 24-hour combined form table is presented in Table 3. According to TS 825 insulation regulations, the indoor reference temperature for heat loss calculations is taken as 20°C. After entering this reference temperature into the software, the 24-hour SDS for Muğla province is presented in Table 3.

Table 3. Cooling degree hour values according to 20°C indoor reference temperature for Muğla

HOURS	CDHV DURING THE COOLING SEASON MONTHS OF MUĞLA [Degree Hour]						SEASONAL CDHV [Degree-Hour]
	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	
00:30	2.7	25.4	88.8	77.9	16.6	1.6	213.0
01:30	2.3	21.1	74.4	65.9	13.4	1.6	178.7
02:30	1.4	16.2	62.5	57.4	10.5	1.4	149.3
03:30	1.1	12.7	53.5	49.7	8.3	1.1	126.5
04:30	0.7	10.0	47.9	45.4	6.8	0.9	111.7
05:30	0.9	11.2	47.3	39.6	5.3	0.8	105.1
06:30	2.4	24.2	72.0	55.0	9.1	0.8	163.5
07:30	9.5	61.8	128.2	104.7	21.8	1.9	327.9
08:30	32.9	120.2	203.4	179.5	70.1	8.1	614.2
09:30	64.6	173.7	275.3	250.7	138.9	30.2	933.4
10:30	94.2	217.9	347.1	310.0	199.7	64.9	1233.8
11:30	111.8	243.0	378.8	348.5	238.1	89.4	1409.7
12:30	122.2	265.0	392.0	374.3	268.1	108.7	1530.2
13:30	125.7	272.5	391.7	378.1	270.8	110.7	1549.5
14:30	120.5	267.1	388.3	386.2	263.1	104.4	1529.6
15:30	89.4	255.3	374.9	366.2	242.6	83.5	1411.9
16:30	93.1	231.4	348.7	328.0	202.7	54.1	1258.1
17:30	67.4	195.5	310.8	284.7	151.0	27.8	1037.2
18:30	39.3	147.6	262.1	230.9	106.6	14.2	800.6
19:30	22.4	108.3	213.7	189.3	76.8	8.1	618.5
20:30	13.4	80.0	174.9	155.4	51.9	3.7	479.4
21:30	8.7	61.9	146.3	127.7	34.2	2.4	381.2
22:30	5.7	46.9	126.1	108.8	26.9	2.2	316.5
23:30	2.3	35.6	105.8	90.7	18.9	1.5	254.7
Total CDHV [De- gree-Hour]	1034.7	2904.3	5014.7	4604.3	2452.1	724.0	16734.2

Table 3 for Muğla province has been introduced to the literature. In this table, it has been calculated that the highest cooling demand will be in July and the lowest cooling demand will be in October. For every hour of each month in the cooling season in Muğla province, Cooling Degree Hour Values between any two hours are detailed presented in Table 3.

3.1. Calculation of Free Cooling Degree Hour Values for Muğla Province

When the outdoor temperature is below the indoor reference temperature (20°C), free cooling systems operate. In this case, cooling systems (such as full air-conditioning systems) bypass the cooling coils and directly send fresh air from the outside to the interior space, covering a portion of the space's cooling load. For the implementation of this system, it is important during the design phase to know the 24-hour outdoor temperature distribution values for all months of the cooling season.

In this study, frequency values of external air temperature distributions between any two hours for each hour of each month in the cooling season in Muğla province, as well as seasonal free cooling operation times for each month of the cooling season, have been introduced to the literature. Cooling Degree Hour Values (CDHV) have been added to the literature to meet cooling loads before the cooling systems come into operation.

3.1.1. The Calculation Steps for Free Cooling Degree Hour Values

The calculations for free cooling values take into an account the frequency of external temperatures below the indoor reference temperature. These values are of immense importance for free cooling systems.

Table 4. Free cooling external air temperature frequency for Muğla between 07:00-08:00

EAT (°C)	Average External Air Temperature Distributions for Cooling Season Months (% Period)						Average External Air Temperature Distribution for Cooling Season (% Period)
	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	
2.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.016667
3.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.033334
4.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	0.1
5.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.168333
6.5	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	1.71	0.318333
7.5	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	2.62	0.486667
8.5	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	3.82	0.703333
9.5	1.91	0.00	0.00	0.00	0.10	7.24	1.541667
10.5	3.62	0.00	0.00	0.00	0.31	8.85	2.13
11.5	5.43	0.10	0.00	0.00	0.10	12.17	2.966667
12.5	6.64	0.41	0.00	0.00	1.25	10.76	3.176667
13.5	7.14	1.24	0.00	0.00	2.08	9.46	3.32
14.5	8.65	1.04	0.00	0.00	5.40	13.18	4.711666
15.5	9.66	1.45	0.00	0.20	6.85	8.95	4.518333
16.5	12.88	4.15	0.20	0.10	11.11	6.54	5.83
17.5	11.27	5.49	0.70	0.80	14.43	3.92	6.101666

18.5	8.85	8.19	1.91	3.21	12.15	3.42	6.288333
19.5	7.24	9.74	2.71	4.02	12.56	2.72	6.498333

For Muğla province, Table 4 has been obtained by arranging the external air temperature distribution data for the 07:00-08:00 time interval for free cooling periods. The frequencies of outdoor temperatures below 20°C are presented in Table 4. Table 4 for the 07:00-08:00 time interval has been separately calculated for the remaining 23 hours of the day.

The frequencies of outdoor temperatures during free cooling periods generated in Table 4 have been transferred to software 5 from the table created for the 07:00-08:00 time interval. Using this software, Cooling Degree Hour Values (CDHV) have been calculated for any hour of any month in the cooling season for Muğla. This study has been carried out separately for the remaining 23 hours of the day and included in software 5. The software results have been combined to obtain Table 5

Table 5. Seasonal and monthly free cooling degree hour values for Muğla province's 24 hours

HOURS	FCDHV FOR COOLING SEASON MONTHS IN MUĞLA PROVINCE [Degree-Hour]						Free CDHV [Degree-Hour]
	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	
00:30	26.9	113.5	170.9	171.7	95.5	17.8	596.3
01:30	22.8	101.8	170.3	164.1	85.1	15.1	559.3
02:30	18.3	91.1	168.1	157.9	75.5	12.8	523.7
03:30	15.3	81.6	161.8	153.2	65.5	10.8	488.3
04:30	12.5	74.7	155.2	145.5	58.0	9.7	455.6
05:30	13.6	80.3	159.0	141.4	52.3	8.7	455.3
06:30	26.0	116.0	177.5	162.8	65.6	9.4	557.3
07:30	67.2	151.1	156.2	165.1	113.7	19.7	673.0
08:30	112.4	127.0	72.5	88.6	161.0	53.7	615.1
09:30	121.8	91.3	25.8	28.8	128.1	98.4	494.2
10:30	123.2	60.3	10.5	8.7	78.1	113.0	393.8
11:30	115.1	46.7	6.1	3.2	46.4	109.2	326.6
12:30	106.5	36.6	6.4	2.5	35.0	101.5	288.6
13:30	102.8	33.7	5.1	2.7	33.6	100.6	278.4
14:30	104.0	35.5	6.5	3.2	39.3	107.2	295.7
15:30	109.2	41.1	8.9	5.1	47.0	112.2	323.6
16:30	109.4	47.7	10.0	7.7	69.9	115.3	360.0
17:30	115.4	72.3	16.4	21.1	115.6	99.3	440.0
18:30	108.3	102.4	34.1	43.0	155.5	77.3	520.6
19:30	94.6	133.8	59.7	83.8	159.9	60.6	592.4
20:30	76.5	144.8	100.1	116.5	157.7	46.3	641.9
21:30	59.4	145.2	134.1	147.3	141.0	33.5	660.5
22:30	46.1	139.5	154.9	163.5	122.3	25.3	651.6
23:30	25.2	129.4	167.8	169.2	107.6	19.8	619.0
Total Free CDHV [Degree-Hour]	1732.4	2197.4	2138.1	2156.5	2209.0	1377.2	11810.7

In Table 5, it can be observed that the maximum seasonal cooling degree hour (CDH) value is 673, occurring between 06:30 and 07:30. The highest CDH throughout the cooling season, especially in July, is observed with a value of 177.5 between 05:30 and 06:30. The total 24-hour CDH value calculated for Muğla province during the cooling season is determined to be 2209, with the highest value occurring in September.

The data from Table 5 is shown in Figure 1. This figure provides a summary, based on the results of 5 different software programs of the total 32-year external air temperature data for a total of 8760 hours in Muğla province.

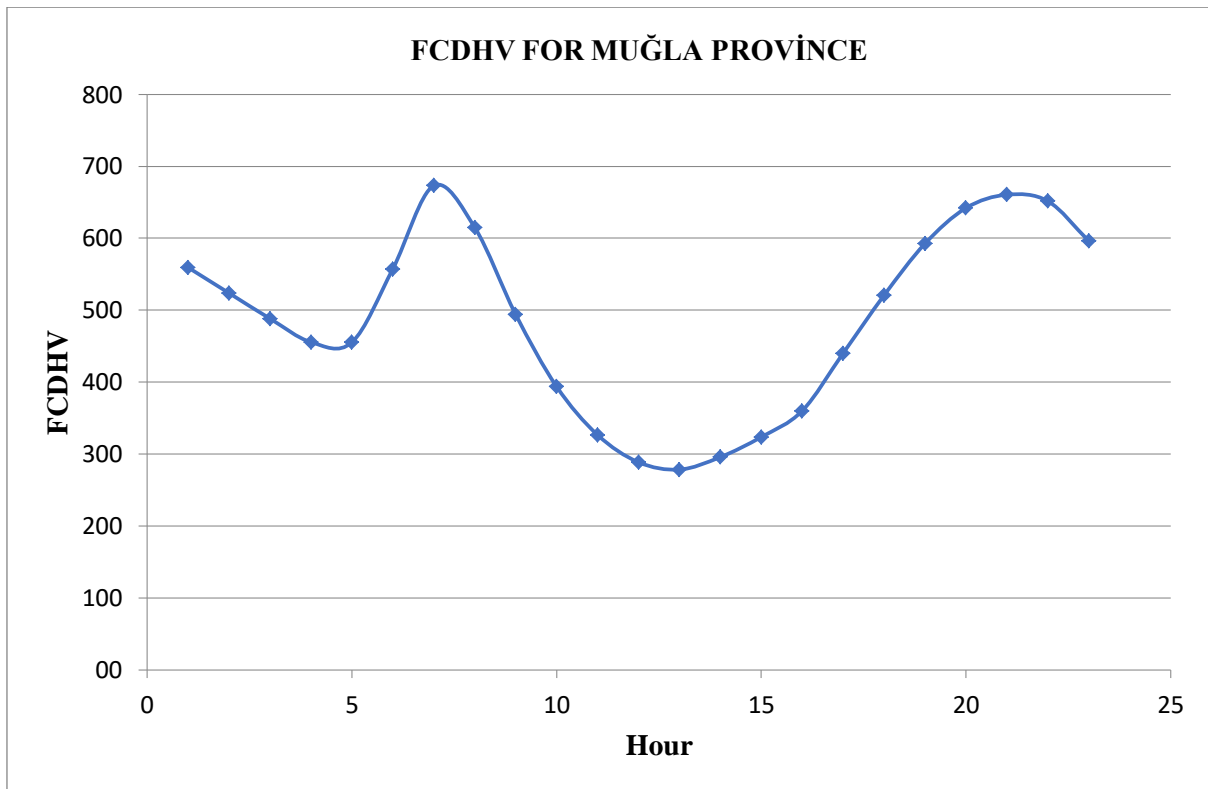


Figure 2. Seasonal free cooling degree hour values for Muğla province

Taking the data from Table 5 into account, the Free Cooling Degree Hour Values for each month throughout the cooling season have been presented monthly in Figure 2.

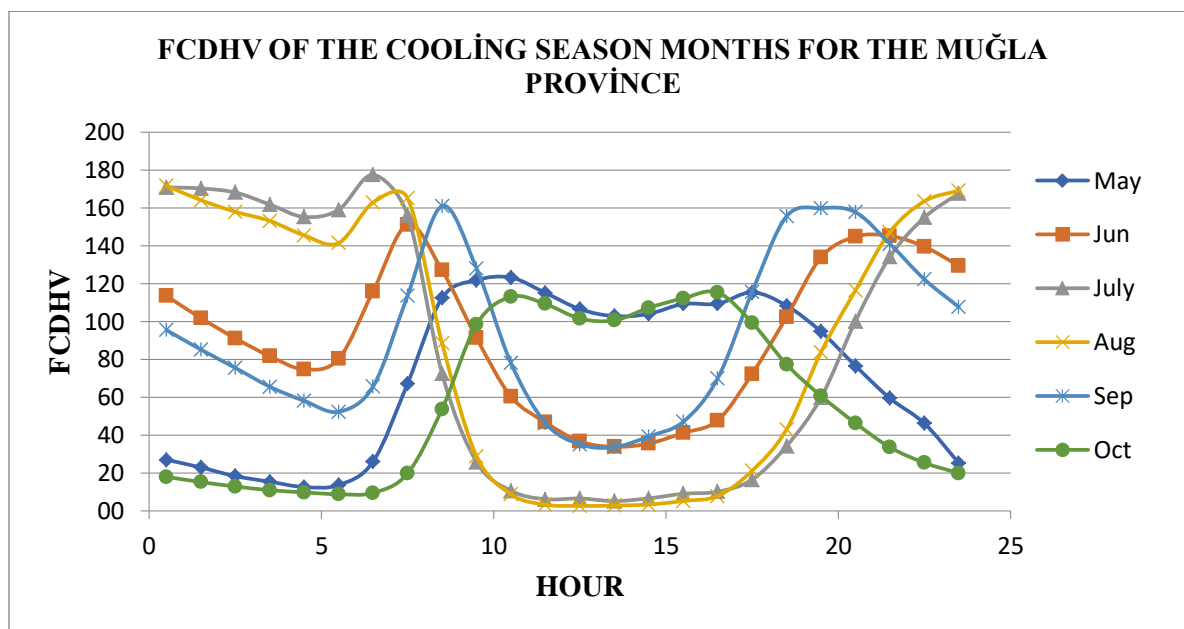


Figure 3. Free cooling degree hour values for months in the cooling season for Muğla province

The total Cooling Degree Hour Values (CDHV) and the total Free Cooling Degree Hour Values (FCDHV) for Muğla are presented comparatively in Table 6.

Table 6. Comparison of FCDHV and CDHV for Muğla province

24 HOURS OF THE DAY	FCDHV and CDHV for COOLING SEASON MONTHS IN MUĞLA [Degree-Hour]						FCDHV [Degree-Hour]
	May	Jun	July	Aug	Sep	Oct	Total
Total CDHV [Degree-Hour]	1034.7	2904.3	5014.7	4604.3	2452.1	724.0	16734.2
Total FCDHV [Degree-Hour]	1732.4	2197.4	2138.1	2156.5	2209.0	1377.2	11810.7
CDHV and FCDHV with difference [%]	167.43	75.66	42.636	46.836	90.086	190.22	70.578

The percentage difference between the total cooling degree-hour values and the total free cooling degree-hour values is calculated through proportional comparison. This percentage difference theoretically demonstrates the amount of energy saving that can be achieved through free cooling. It has been determined that Muğla's highest SSDSD to SDSD coverage ratio is 190.22% in October, the lowest is 42.636% in July, and the seasonal ratio is 70.578%.

4. Conclusion

In this study, various analyses were conducted using five different software programs developed to contribute to the literature for Muğla province. The first software was used to determine the external air temperature distributions, including the frequencies within 8760 hours and monthly distributions. These distributions were then transferred to the second software. With the second software, the cooling season months and frequencies of external air temperatures for Muğla province were determined for each hour. These distributions were transferred to the third software to determine the cooling loads at

any time of any hour during the cooling season. The fourth software was used to determine the frequencies of outdoor air temperatures during the cooling season for each hour of the day. The fifth software was used to determine the Free Cooling Degree Hour Values for all months of the cooling season. These values were added to the literature for Muğla province.

As a result of this study, it was found that Muğla's CDHV is 16734.2 and FCDHV is 11810.7. It was also determined that a 70.578% energy recovery can be achieved throughout the cooling season from the free cooling cycles that will be implemented. This study contributes valuable information to the literature for Muğla province.

Acknowledgements

This study has been supported by Professor Doctor Mustafa Ali Ertürk.

Conflict of Interest

The Authors report no conflict of interest relevant to this article.

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Asan, H. (2000). Investigation of wall's optimum insulation position from maximum time lag and minimum decrement factor point of view. *Energy Build*, 32(2), 197–203.
- [2] Asan, H. and Sancaktar, Y. S. (1998). Effects of Wall's thermophysical properties on time lag and decrement factor. *Energy Build*, 28(2), 159–166.
- [3] Asan, H. (1998). Effects of wall's insulation thickness and position on time lag and decrement factor. *Energy Build*, 28(3), 299–305.
- [4] Raj, V. A. A. and Velraj, R. (2010). Review on free cooling of buildings using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9).
- [5] Li, B., Wild, P. and Rowe, A. (2020). Free cooling potential of air economizer in residential houses in Canada. *Build Environ*, 167.
- [6] Zeinelabdein, R., Omer, S. and Gan, G. (2018). Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82.
- [7] Liu, J., Su, L., Dong, K. and Liu, X. (2022). Critical temperature of free cooling using indirect opening cooling tower in data centres: a review. *International Journal of Ambient Energy*, 43(1).
- [8] Medved, S. and Arkar, C. (2008). Correlation between the local climate and the free-cooling potential of latent heat storage. *Energy Build*, 40(4).
- [9] Kim, J. H. and Kang, C. (2024). A novel design for film-cooling: Cooling holes with inlet groove. *International Journal of Thermal Sciences*, 195.
- [10] Osterman, E., Butala, V. and Stritih, U. (2015). PCM thermal storage system for 'free' heating and cooling of buildings. *Energy Build*, 106.
- [11] Xie, X., Luo, Z., Grimmond, S., and Blunn, L. (2023). Use of wind pressure coefficients to simulate natural ventilation and building energy for isolated and surrounded buildings. *Build Environ*, 230.

- [12] Ghiaus, C. and Allard, F. (2006). Potential for free-cooling by ventilation. *Solar Energy*, 80(4), 402–413.
- [13] Ertürk, M. (2021). İç Ortam Sıcaklığının Isıtma ve Soğutma Derece Saat Değerlerine Etkisinin Sakarya için Araştırılması. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 9(2), 599–605.
- [14] Lyu, W., Li, X., Shi, W., Wang, B., and Huang, X. (2021). A general method to evaluate the applicability of natural energy for building cooling and heating: Revised degree hours. *Energy Build*, 250.
- [15] Güğül, G. N. (2018). Free Cooling Potential of Turkey for Datacenters. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 0(14), 17–22.
- [16] Gözcü, O. and Erden, H. S. (2019). Energy and economic assessment of major free cooling retrofits for data centers in Turkey. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 27(3), 2097–2212.
- [17] Işık, E. and İnallı, M. (2018). Artificial neural networks and adaptive neuro-fuzzy inference systems approaches to forecast the meteorological data for HVAC: The case of cities for Turkey. *Energy*, 154, 7–16.
- [18] Işık E., İnallı M., (2011). İklim Sistemlerinin Projelendirmesini Etkileyen Meteorolojik Verilerin Akıllı Sistemlerle Tahmini ve Örnek Uygulama, *Ulusal İklimlendirme Kongresi ve Fuarı (İKLİM 2011)*,
- [19] Erturk, M., Oktay, Z., Coskun, C., Kilic, G. A, and Dasedemir, A. (2015). A new approach to calculation of energy demand and amount of emission according to different indoor temperature. *International Journal of Global Warming*, 7(3), 395–408.
- [20] H. Bulut, O. Buyukalaca, T. Y.-P. of 5th International, and undefined 2002, “Determination and application of the data used in energy estimation methods for Istanbul,” *eng.harran.edu.trH Bulut, O Buyukalaca, T Yilmaz Proceedings of 5th International HVAC&R Technology Symposium, 2002•eng.harran.edu.tr*, Accessed: Jul. 01, 2024. [Online]. Available: http://eng.harran.edu.tr/~hbulut/TTMD2002_English.pdf
- [21] Işık, E., İnallı, M., and Celik, E. (2019). ANN and ANFIS Approaches to Calculate the Heating and Cooling Degree Day Values: The Case of Provinces in Turkey. *Arab J Sci Eng*, 44(9), 7581–7597.
- [22] Coskun, C., Ertürk, M., Oktay, Z. and Hepbasli, A. (2014). A new approach to determine the outdoor temperature distributions for building energy calculations. *Energy Convers Manag*, 78, 165–172.
- [23] Büyükalaca, O., Bulut, H., Yılmaz, T., (2001), “Analysis of variable-base heating and cooling degree-days for Turkey, *Applied Energy*, 269–283.
- [24] Anastopoulou, C., Efthymiou, C., Kokkonis, D. and Santamouris, M. (2017). On the development, testing and performance evaluation of energy efficient coatings for buildings. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 12(3).
- [25] Aktacir, M. A., (2012). Performance evaluation of different air-side economizer control methods for energy efficient building, *Journal of Thermal Science and Technology* 32: 2 (2012) 19-30.

- [26] Yaşar, E. and Ertürk, M. (2023). Investigation of A Different Method In Free Heating Degree Hours Calculations for Aydın Province. *Electronic Letters on Science and Engineering*, 19(1), 17-28.
- [27] Aktacir, M. A., Büyükalaca, O. and Yılmaz, T. (2010). A case study for influence of building thermal insulation on cooling load and air-conditioning system in the hot and humid regions. *Appl Energy*, 87, 599–607.
- [28] Letherman, K. M. and Al-Azawi, M. M. J. (1986). Predictions of the heating and cooling energy requirements in buildings using the degree hours method. *Build Environ*, 21(3–4), 171–176.

Araştırma Makalesi

Mimarlık Eğitiminde Bir Stüdyo Çalışması: Tunceli Doğa Kampüsü Projesi

Ebru Nalan CEYLAN , Gizem Nur ÖZCAN* 

Gönderim: 10.05.2024

Kabul: 10.12.2024

Munzur Üniversitesi, Güzel Sanatlar, Tasarım ve Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, Tunceli, Türkiye; ebru.n.ceylan@gmail.com, g.nurgungor@gmail.com

* Sorumlu yazar

Özet: Doğa Kampüsleri dünyada giderek yaygınlaşmakta olup ekolojik hassasiyetleri ön planda olan projelerdir. Bu çalışmada ülkemizde de örnekleri bulunan Doğa Kampüslerine dair uygulanabilir çözümler getirebilmek amacıyla Munzur Üniversitesi Mimarlık Bölümü 2. Sınıf Mimari Tasarım stüdyosunda üretilen öğrenci projeleri ve tasarım süreci ele alınmıştır. Üç temel aşamada gerçekleştirilen stüdyo çalışmasının ilk aşaması, öğrencilerin Tunceli İl Milli Eğitim Müdürlüğü'ne tahsis edilmiş olan Örenönü Mevkiinde Pülümür Çayı kenarındaki 49.000 m2lik arazinin analizi çalışmasıdır. İkinci aşamada dünyadaki ve Türkiye'deki orman okulları örnekleri incelenmiştir. Ekolojik mimari, sürdürülebilir mimari, doğal yapı malzemeleri, permakültür, azaltma, yeniden kullanma, dönüştürme ve biyofilik tasarım kavramları araştırılmıştır. Öğrenciler vaziyet planı ölçeğinde tasarım çalışmaları yaparak temel tasarım kararlarını vermişlerdir. Projelerde kullanılacak malzeme panoları ve detayları hazırlanmıştır. Üç boyutlu görsellerle ve animasyonlarla proje yürütücülerine sunumların yapıldığı son aşama ise öğrenim çıktılarına yönelik değerlendirmelerin de yapıldığı çalışma adıdır. Stüdyo çalışmasının sonucunda öğrenciler 8 adet proje geliştirmiş olup bunların beş tanesi bu makalede sunulmuştur. Doğal yapı malzemelerinin kullanımının tercih edildiği projeler, doğaya uyum, işlevsellik, teknik ve estetik açıdan değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonucunda talep edilen mekanların doğada eğitim felsefesini bozmadan, doğayı tahrip etmeden, doğal ve sökülüp takılabilen yapı malzemeleri ve esnek mekân anlayışıyla, yaratıcı ekolojik çözümler ve sürdürülebilir bir yaklaşımla tasarlanabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğa kampüsü; orman okulları; ekolojik mimari; mimari tasarım

A Studio-Study in Architectural Education: Tunceli Nature Campus Project

Abstract: Nature Campuses are becoming increasingly widespread in the world and are projects with ecological sensitivities at the forefront. In this study, the student projects and the design process produced in the 2nd year Architectural Design studio of Munzur University Department of Architecture are discussed in order to bring applicable solutions to the Nature Campuses, which have examples in our country. The first stage of the studio work, which was carried out in three main stages, was the analysis of the 49.000 m2 of land on the banks of the Pülümür Stream in Örenönü, which was allocated to the Tunceli Provincial Directorate of National Education. In the second stage, examples of forest schools in the world and in Turkey were analysed. The concepts of ecological architecture, sustainable architecture, natural building materials, permaculture, reduction, reuse, transformation and biophilic design were investigated. Students made basic design decisions by making design studies at the site plan scale. Material

boards and details to be used in the projects were prepared. The last stage, in which presentations were made to the project coordinators with three-dimensional visuals and animations, is the study step in which evaluations are made for learning outcomes. As a result of the studio work, students developed 8 projects, five of which are presented in this article. The projects, in which the use of natural building materials was preferred, were evaluated in terms of harmony with nature, functionality, technical and aesthetic aspects. As a result of the study, it has been revealed that the requested spaces can be designed with creative ecological solutions and a sustainable approach, without disrupting the philosophy of education in nature, without destroying nature, with natural and removable building materials and flexible space understanding.

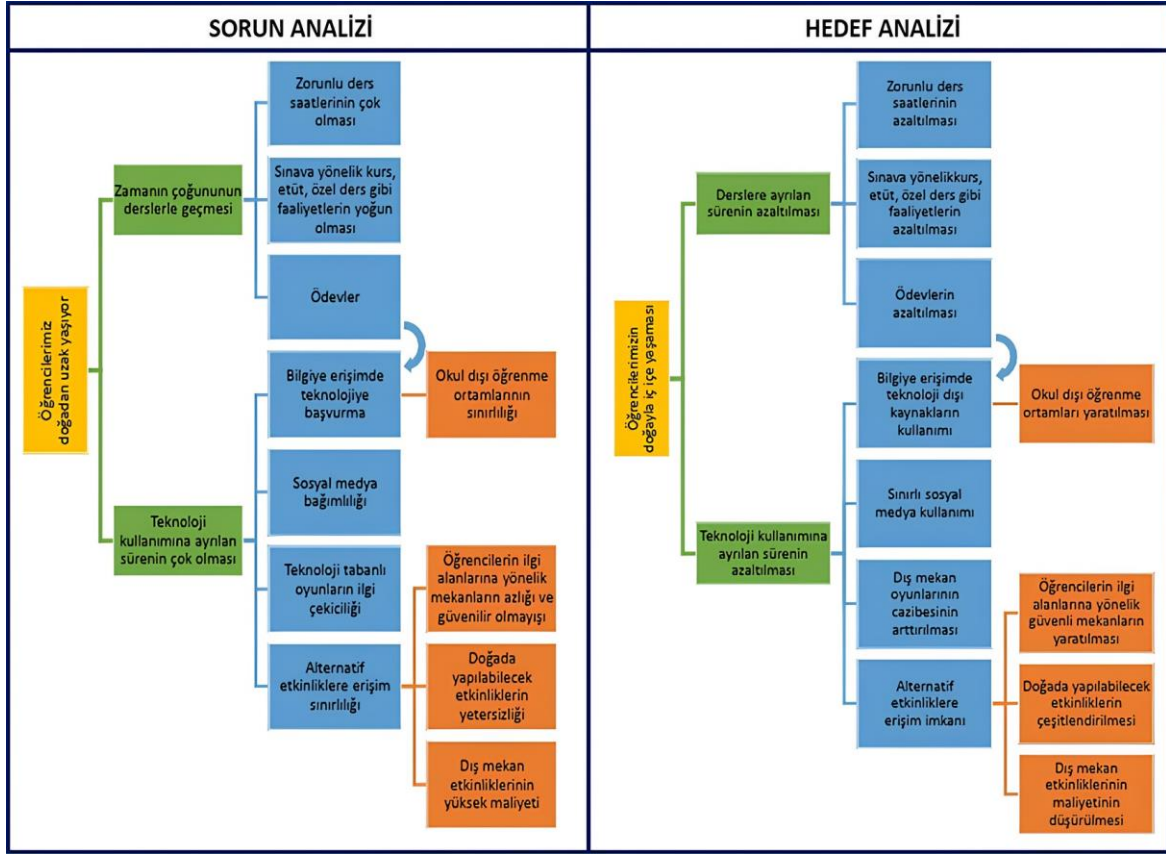
Keywords: Nature campus; forest school; ecological architecture; architectural design

1. Giriş

Güncel araştırmalara göre çağımızda çocukların giderek daha fazla kapalı alanlarda yetiştiği, hareketsiz bir yaşam tarzını benimsedikleri bilinmektedir. Bu durumun çocukların duygusal ve fiziksel sağlığına zarar verebileceği bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır [21]. Çocuklardaki teknoloji bağımlılığının da artması ile birlikte hareketsiz yaşam tarzının çoğunlukta olduğu bu dönemde özellikle doğadaki açık hava aktivitelerinin çocuk gelişiminde önemli olduğu düşünülmektedir. Doğayla düzenli olarak temas kurmanın çocuklarda yaratıcılık ve hayal gücünün artması, eleştirel düşünme, bilişsel becerileri geliştirilmesi gibi birçok olumlu etkisi mevcuttur [20]. Bu çalışmada Munzur Üniversitesi, Güzel Sanatlar Tasarım ve Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü 2. Sınıf öğrencileri ile 2022-2023 Akademik yılı Güz Dönemi'nde Mimari Proje II Dersi kapsamında Tunceli özelinde kentteki çocukların özgüven, sosyal beceriler, dil ve iletişim, motivasyon, konsantrasyon ve fiziksel becerilerinin gelişmesine katkı sunacak orman okulu projesi konusu ele alınmıştır. Söz konusu stüdyo çalışması Tunceli İl Milli Eğitim Müdürlüğü Proje çalışmalarına katkıda bulunmak ve orman okullarındaki yapıların ekolojik olması gerektiği konusunda farkındalık oluşturmak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metod

Tunceli ili Milli Eğitim Müdürlüğü tarafından yürütülen Doğa Kampüsü projesi için; Türk Milli Eğitim Sistemi'nin temel hedefleri ile bilim öncülüğünde düşünen, sorumluluk bilinci gelişmiş, sanat ve sporu önemseyen, yaratıcılığı yüksek, ulusal ve evrensel değerleri benimseyen bireyler yetiştirmek misyonuyla, temelde Tunceli'deki eğitim paydaşlarının teknoloji bağımlılığına doğru ilerlemelerini durdurarak doğa ile buluşmaları hedeflenmiş ve bu hedefe ulaşmak için farklı alanlarda etkinlik mekanları oluşturulması istenmiştir. Bu mekanlarda teorik bilgiler sunulacak ve bu bilgilerin pratiğe dönülmesini sağlayacak etkinlikler düzenlenecektir. Edinilen bilgiler görsel malzeme ve örnek uygulamalarla desteklenecek, katılımcıların anlamlı ve aktif öğrenmesi sağlanacaktır. Bu proje ile katılımcılar doğada zaman geçirecek, yaşadıkları çevreyi tanıyacak, yaparak-yaşayarak öğrenme tecrübesi kazanacak, doğa duyarlılıkları artacak, doğanın korunması ve kendilerinden sonraki nesillere daha sağlıklı biçimde aktarılması için çabalayacaklardır. Bireyin kendini tamamlamasına yönelik etkinliklerle buluşturacak; sıfır atık, resim, müzik, arkeoloji, spor, tarım, astronomi, flora ve fauna gibi konularda bilinçlenme sağlayacaktır. Doğa Kampüsü Projesinin Tunceli Milli Eğitim Müdürlüğü Arge departmanı tarafından hazırlanmış olan sorun analizi ve hedef analizi, Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Sorun Analizi (Tunceli MEM Ar-Ge Birimi A.) Şekil 2. Hedef Analizi (Tunceli MEM Ar-Ge Birimi A.)

Tunceli İl Milli Eğitim Müdürlüğü'ne tahsis edilmiş olan Örenözü Mevkiinde Pülümür Çayı kenarındaki 49.000 m²lik arazide (Şekil 3) planlanan "Doğa Kampüsü" projesi ile, Milli Eğitime bağlı okullarda eğitim öğretime devam eden 9630 öğrencinin teknolojiye ayırdığı sürenin azaltılarak doğada eğlenerek öğrenme, sıfır atık, ekolojik okuryazarlık, tarım, hayvancılık gibi etkinlikler yapmasına katkı sunması hedeflenmiştir.



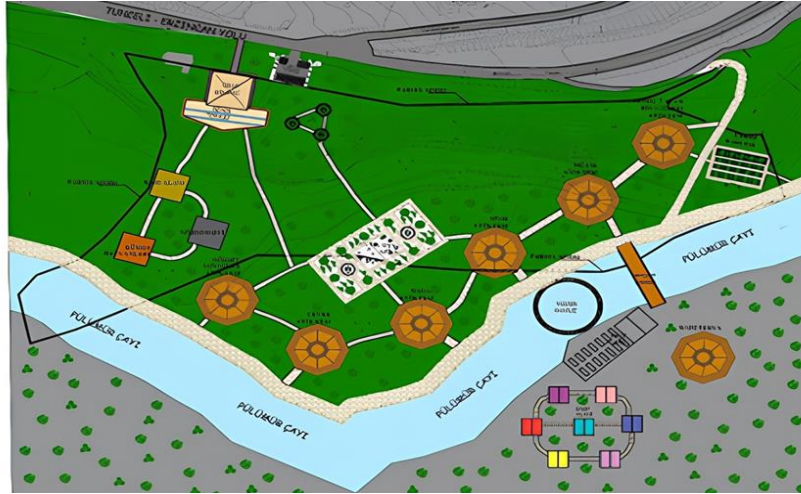
Şekil 3. Arazi görseli, 2023

Arazi, Tunceli Fidanlığı ve Örenönü Tabiat Parkı yakınında, orman arazisi sınırları içerisindedir. Proje arazisi, Tunceli ili Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü tarafından belirlenen; ekolojik dengenin zarar görmemesine, çevrenin değerleriyle birlikte korunması ve geliştirilmesini öncelleyen tedbirlere tabiidir.

Proje kapsamında kurulması istenen birimler:

- Yönetim ofisi, tarım bahçesi, temel yaşam becerileri atölyesi, müzik atölyesi, spor atölyesi, masal atölyesi, çevre atölyesi, görsel sanatlar atölyesi, gökyüzü gözlem kulesi, arkeolojik kazı alanı, kümes, oyun parkı, parkur spor alanı, zipline, çadır kamp alanı, etkinlik kafeteryası, mutfak, banyo ve tuvalet olarak verilmiştir.

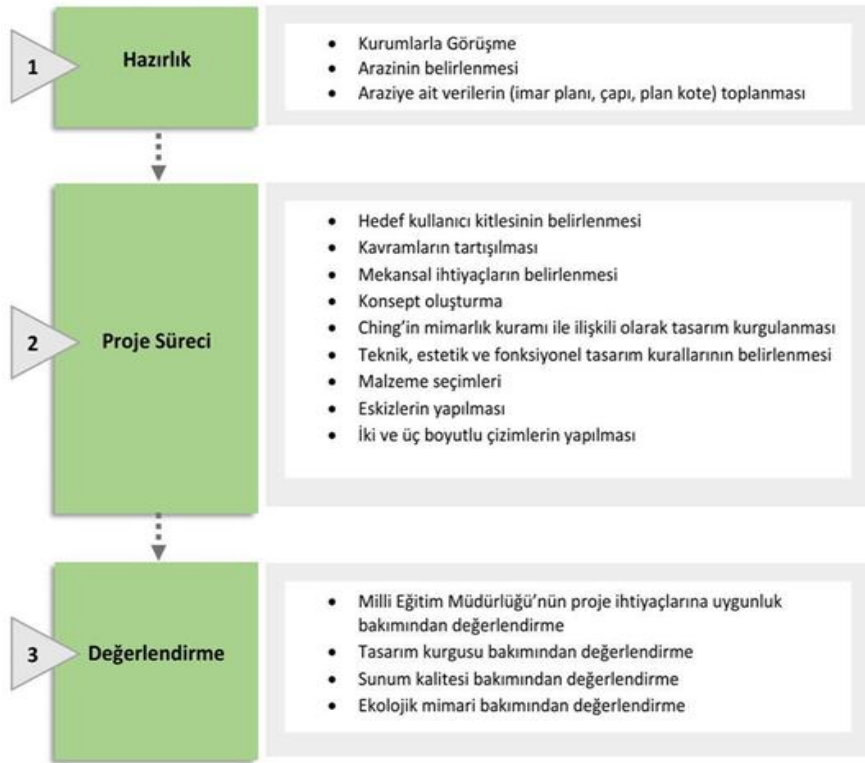
Bu ihtiyaç programına yönelik olarak Tunceli Milli Eğitim Müdürlüğü Arge departmanı tarafından bir proje hazırlanmıştır (Şekil 4). Ancak bu projenin yalnızca alanın kullanımı ve işlevlerin dağılımı göstermek amacıyla şekilsel gösterimlerden ibaret olduğu, profesyonel mimari tasarım ilkeleri doğrultusunda planlanmış bir proje olmadığı kurum tarafından da belirtilmiştir.



Şekil 4. Öneri proje görseli, Tunceli (MEM Ar-Ge Birimi Arşivi)

Orman Okulu, ormanlık bir ortamın veya dış mekanın uygun şekilde düzenlenip öğrenciler için eğitim alanı olarak işlevlendirilerek kullanılması olarak tanımlanmaktadır. Orman Okulları doğal ortamda öğrenmeyi teşvik etmeyi amaçlarken [24], yaş grubu fark etmeden çocukların gelişimlerini ve öğrenmelerini destekleyen deneyimlere olanak sağlamaktadır [19].

Proje konusu "Tunceli Doğa Kampüsü Projesi" olarak verilmiştir. Bu çalışmada stüdyo çalışmaları, 8 öğrenci ile 13 hafta olarak sürdürülmüştür. Stüdyo çalışmaları dönem sonunda, 8 adet projenin, İl Milli Eğitim Müdürü ve proje yürütücülerinin de bulunduğu jüri karşısında 3 boyutlu görseller ve animasyonlar kullanılarak sunulmuştur. Bu makale kapsamında, farklı mekansal kurguları, malzeme tercihleri olması sebebiyle 5 adet proje incelenmeye değer bulunmuştur. Bu çerçevede sürdürülmüş olan proje stüdyosu çalışması 3 temel aşama olarak tasarlanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Proje Çalışmasının Aşamaları

Birinci aşama projeye hazırlık sürecini içermektedir. Bu noktada Tunceli İl Milli Eğitim Müdürlüğü ile iletişim kurulmuş ve kendilerine tahsis edilmiş olan araziye ait veriler alınmıştır. Ayrıca araziye ait imar planı, çapı, plan kote gibi gerekli bilgilere de belediyeden erişilmiştir. Daha sonra elde edilen bilgi ve belgelerle arazinin yerinde analizi yapılmıştır. Bu aşamada araziye ait evraklar yerinde incelenmiş, öğrenciler araziye yerinde deneyimlemiş ve tasarımlarına ilişkin ilk fikirlerini burada geliştirmeye başlamışlardır. Eskizler ve fotoğraflarla arazi analizi desteklenmiştir. Alandaki bitki örtüsü, nehir, manzara gibi önemli girdiler belirlenmiş ve belgelenmiştir.

İkinci aşamada proje süreci başlamaktadır. Burada hedef kullanıcı kitlesi İl Milli Eğitim Müdürlüğü'nün de taleplerine göre belirlenmiştir. Buna göre arazide ilköğretim ve ortaöğretim öğrencilerine yönelik bir Doğa kampüsü alanı tasarlanmasına karar verilmiştir. Bununla birlikte dünyadaki ve Türkiye'deki doğa kampüsü ve orman okulları örnekleri incelenmiştir. Proje konusu kapsamında; ekolojik mimari, sürdürülebilir mimari, doğal yapı malzemeleri, yenilenebilir enerji kaynakları, permakültür, döngüsel ekonomi ilkelerinden azalt (reduce), yeniden kullan (reuse), geri dönüştür (recycle) kavramları, biyofilik tasarım konuları araştırılmıştır. Kullanıcı profili ve literatür çalışması ile birlikte mekansal ihtiyaçlar ortaya konmuştur. Her öğrencinin projesini birbirinden ayrı ve özgün kılacak konsept oluşturmaları beklenmiştir. Bu bağlamda öğrenciler arazi analizi deneyimlerinden, araştırma konularından ve tasarımcı kimliklerinden yola çıkarak farklı konseptler belirlemişlerdir. Bu noktada Ching'in mimarlık kuramı ile de ilişkili olacak şekilde teknik, estetik ve fonksiyonel tasarım kararları oluşturulmuştur. Belirlenen konsept ve temel kararlara göre tasarımda kullanılacak malzeme panoları ve detaylar da bu aşamada hazırlanmıştır. Daha sonra tüm tasarım kararları iki boyutlu çizimler, eskizler, 3 boyutlu görsel ve animasyonlarla sunuma dönüştürülmüştür.

Stüdyo çalışmasının üçüncü adımı değerlendirme aşamasıdır. Bu aşamada hazırlanan tüm görsel ve materyallerin stüdyo yürütücüleri, bölüm hocaları ve İl Milli Eğitim Müdürlüğü personellerine sunumu gerçekleştirilmiştir. Bütün projeler öncelikle tasarım kurgusu, sunum kalitesi ve ekolojik mimarlık ilkeleri ve temel kavramları çerçevesinde değerlendirilerek; doğal yapı malzemelerinin kullanım tercihi, doğaya uyum, işlevsellik, teknik ve estetik oluşumlar dikkate alınmıştır.

2.1. Doğa Kampüsü ve Ekolojik Tasarım

Dünyada ve Türkiye’deki doğa kampüsü örnekleri incelendiğinde, tasarımın felsefesi gereği eğitimin çoğunlukla doğal ortamda geçmesi gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte talep edilen ihtiyaç programı değerlendirildiğinde, tabiat içerisinde kapalı alanlara da gereksinim olduğu görülmüştür. Mimarlık Stüdyosu Proje çalışması kapsamında bu mekansal ihtiyaçları karşılamaya yönelik tabiatla uyumlu, sürdürülebilir ve ekolojik mimarlık odaklı hangi yaklaşımlardan faydalanılması gerektiği sorgulanmış, kapalı, yarı açık ve açık mekanlar yaratmaya yönelik önerilerde bulunulmuştur.

Literatürde doğa kampüsleri ile ilgili yapılmış olan çalışmaların daha çok eğitim bilimeiler tarafından ele alınan teorik çalışmalarla sınırlı olduğu, uygulamaya yönelik mimari tasarım kararları ve önerilerini içeren çalışmaların yapılmadığı görülmüştür. Bu durum tam olarak bu çalışmanın ele alınma nedenini ortaya koymaktadır. Çalışmada literatür bilgilerinin derlenmesi sonrası öğrenci projelerine aktarılmış böylece farklı proje alternatifleri ile birlikte genel hatlarıyla ekolojik tasarım kriterlerine sahip örnek bir doğa kampüsü modeli sunmak amaçlanmıştır.

Çalışmanın teorik altyapısını oluşturmak ve projelerle ilgili kavramları açıklayabilmek amacıyla öncelikle “Ekolojik mimarlık, doğal yapı malzemeleri, yenilenebilir enerji kaynakları, permakültür, döngüsel ekonomi ilkelerinden azalt (reduce), yeniden kullan (reuse), geri dönüştür (recycle) kavramları ve biyofilik tasarım” konuları araştırılmıştır.

Ekolojik tasarım veya eko-tasarım, yapılı çevrenin doğal çevreyle bütünleşecek şekilde tasarlanmasıdır. Ekolojik yapılar ekonomik, sosyal ve çevresel faktörlere cevap verdiğinde sürdürülebilir bina sınıfına dahil edilir. Başka bir deyişle doğal sistemlerin varlığını ve geleceğini tehlikeye atmadan, insanların mekân ihtiyaçlarını karşılamayı amaçlayan mimari tasarım ve uygulamalardır [27]. Ekolojik tasarım kriterlerinde ön plana çıkan noktalar:

- Yapılı çevrenin tasarımı ve kullanımında doğal kaynaklara verilen zararların en aza indirilmesi,
- Binaların mevcut topografya verileri göz önünde bulundurularak konumlandırılması,
- Doğa, iklim koşulları ve topografik özelliklerle uyumlu tasarım yapılması,
- Geri dönüştürülmüş malzeme kullanılması,
- Tasarımın ve mekanların çok işlevli olmasında esneklik ve değişkenlik kriterlerinin sağlanması,
- Güneş enerjisinden yararlanılmasına yönelik kararlar içermesi olarak özetlenmektedir.

Bu tasarımsal kriterler, yapı formu-kabuk, yapı fiziği elemanları, malzemeler ve yapım sistemleriyle birlikte ele alınarak gerçekleştirilmelidir [28-18]. Çalışmada literatür taramalarının analizi sonucunda ekolojik ve sürdürülebilir yapı tasarımında ön plana çıkan ana konular sürdürülebilir düşünce ve tasarım ilkeleri, ekonomik mimari yapılı çevre tasarımı, bina kabuğu ve geometrisi, mekan organizasyonu, yapı malzemesi seçimi, iklimlendirme sistemleri, atık yönetimi olarak özetlenebilmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Ekolojik ve sürdürülebilir yapı tasarımı

Ekolojik yaklaşımla tasarlanan yapıların oluşturduğu yapıll çevrelere “ekolojik yerleşmeler” denir. Bir yerleşmenin ekolojik ve sürdürülebilir olarak planlanması için gerekli olan unsurlar, fiziksel ve çevresel boyutlarıyla ele alınmıştır:

- Fiziksel Konular: Uygun arazi seçimi, basit plan tipindeki yapılar, küçük ölçekli, kompakt, uygun hacim organizasyonu, yapının optimal yönelimi, yüksek ısıll performansa sahip bina kabuğu, dayanıklı yapı ürünleri, yerel malzeme kullanımı.

- Çevresel Konular: Enerji verimli arazi kullanımı ve malzeme seçimi, peyzaj tasarımı, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, hızla yenilenebilir kaynaklardan elde edilen geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanımı, suyun etkin kullanımı ve tasarımı, doğal konturların, bitki örtüsünün korunması ve fauna, binadaki konfor koşullarını sağlar [28-18].

Ekolojik ve sürdürülebilir bir yerleşim için gereklilikler, bölgenin biyo alanlarını kullanarak gıda yetiştirmek, organik gıda üretimini desteklemek, yerel malzemelerle yerleşim yerleri oluşturmak, yenilenebilir enerji kullanmak, ekolojik iş ilkelerine uymak, biyolojik çeşitliliği korumak, sürdürülebilir kalkınma bilincine sahip olmak, yaşam döngüsü, temiz hava, su ve toprak için atık enerji yönetimini uygulayarak, doğayı korumak, ekolojik ayak izini kontrol altına almak olarak tanımlanmaktadır.

2.2. Doğal Yapı Malzemeleri ve Sistemlerine Genel Bakış

Yeşil olarak nitelendirilen sürdürülebilir yapı malzemeleri, üretimde çevreye zarar vermeyen, kullanımları sırasında en az enerji tüketen, tüketilebilir kaynakların sınırlarına duyarlı hammaddelerin kullanıldığı, hammaddelerin üretimi, kullanımı, bakımı, onarılması ve atık oluşumu esnasında çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek olan malzemeler olarak bilinmektedir.

Doğayla uyumlu, çevre dostu, çevreyi kirletmeyen, geri dönüştürülebilir, insan sağlığına zarar vermeyen yapı malzemeleri ekolojik tasarımların tamamlayıcı unsurlarıdır.

Amerikan İnşaat Mühendisleri Derneği tarafından hazırlanmış olan yapı mühendisleri için Sürdürülebilirlik Yönergelerinde doğal yapı malzemeleri ve sistemlerinin köklerinin sanayi öncesi yerli inşaat tekniklerine dayanmakta olduğu ve dünya nüfusunun yaklaşık üçte ikisinin toprak ve bambu gibi endüstriyel olmayan malzemelerden yapılmış binalarda yaşamakta olduğu belirtilmiştir. Toprak yapılar, tarihte birçok kıtada insan barınağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmış olup en eski kazı alanı M.Ö.

8300 yılına tarihlenmektedir [7-11]. Yapılarda kullanılmakta olan doğal yapı malzemelerine; saman balyası, bambu, ahşap ve toprak malzemenin çeşitli tekniklerde kullanımı örnek gösterilmiştir. Diğer ilgili kullanımların ise toprak sıvalar, ağaç ev tasarımları ve sazdan çatılar olduğu, toprak yapılarda çelik takviye veya toprak veya bambu/toprak hibrit binalarda kullanılan portland çimentosu gibi doğal ve modern malzemeleri birleştiren hibrit inşaat tekniklerinin de bulunduğu belirtilmiştir [7].

İnsanların eski çağlardan beri barınmak veya farklı işlevlerle kullanmak amacıyla inşa ettikleri yapılarda taş ve ahşap gibi doğal malzemeler içinde en yaygın kullandıkları malzeme toprak olmuştur ve teknolojiye tüm gelişmelere rağmen 21. yüzyılda insanların büyük çoğunluğu halen toprak yapılarda yaşamaktadır. Günümüzde toprak yapılar bir yandan düşük gelirli insanlara barınma sağlarken diğer yandan sağlıklı ve konforlu bir yaşam tarzını ön planda tutan üst gelir grupları tarafından da öncelikli yapı türü olarak tercih edilmektedir. Çevre koruma, enerji tasarrufu, sürdürülebilirlik gibi kavramlar güncellenip önem kazandıkça, bu alanlardaki sorunlar büyüdükçe toprak yapılarda çözüm fırsatları görülmekte ve bu yapılara olan ilgi artmaktadır. Toprak yapılar toplumların güncel sorunlarının çözümüne katkı sağlamaktadır [29].

Toprak malzemelerin birçok çevresel avantajı vardır. Toprak yapıların iç kalitesi oldukça iyi ve sağlıklıdır. Toprak yapılar doğal, toksik olmayan, kapalı bir ortam yaratır. Toprak malzemenin hazırlanması, işlenmesi ve imalatı için genellikle çok az enerji gerekir. En büyük enerji girdisi genellikle insan emeğidir. Doğal malzeme kullanımı olumsuz yaşam koşullarının önüne geçmektedir. Toprak yapılar büyük kütleleri nedeniyle pasif güneş enerjisi tasarımına fayda sağlar ve düşük ses geçirgenliğine sahiptir. Toprak yapılar kalınlıkları ne olursa olsun nefes alma özelliklerini kaybetmez ve boşluk içerisinde yoğuşmaz. Bu nedenle nem ve rutubet gibi sorunlar yaşanmaz. İç mekan nemini ve konforunu doğal olarak düzenlerler. Tipik olarak toprak yapı malzemeleri yerel olarak tedarik edilir, bu da düşük taşıma enerjisi anlamına gelir. İnsan yaşamı için ideal malzemelerden biridir. Yüksek ısı kapasitesi ve yalıtım değerleri sayesinde sıcak ve soğuk hava koşullarında koruma sağlar. Kırsal alanlar için yeterli niteliklere sahip bir yapı malzemesidir. Toprak yapıların pek çok türü ve çeşidi vardır: Kerpiç bloklardan çeşitli sistemlerle üretilen yapılar, çeşitli kalıplarla yerinde dökülen toprak yapılar, stabilize sıkıştırılmış toprak, pişmiş seramik, toprakla doldurulan torbalardan oluşturulan yapılar (earthbag) ve yeraltı yapıları başlıcalarıdır. İyi tasarlanmış ve bakımı yapılmış toprak yapıların yüzyıllara yayılan zaman testinden geçmiş olduğu bilinmektedir [4-7].

Kerpiç yapı, günümüz yaşam standardıyla uyumlu, yeryüzünde yaygın ve köklü geleneklere dayanan, doğayla gerekli dengeyi sağlayabilen, biçimsel düzenlemelerde esnekliğe sahip bir yapı türüdür. Kerpiç enerji sorununa en akılcı çözümü sağlayan ve çevre kirliliği yaratmayan bir malzemedir. Kerpiç, saman veya diğer bitkisel liflerin kil ve uygun toprak haline getirilerek kurutulması, suyla yoğrulup kalıplara dökülerek açık havada şekillendirilip kurutulmasıyla elde edilen bir malzemedir [29].

Ahşap yapı aynı zamanda doğal bir yapı malzemesi olarak da değerlendirilmektedir [7], Geleneksel yapılarda çağdaş yapı malzeme ve sistemlerinden farklı olarak ahşap, taş, kerpiç gibi yerel, doğal ve geri dönüştürülebilir malzemelerin kullanılmakta olduğu görülmektedir [2]. İnsanlık tarihinde kullanılan yapı malzemelerinden taş ve ahşap, yapılarda taşıyıcı eleman olarak, döşemelerde, çatı kaplama elemanları ve cephe kaplamada kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze gelişen ve değişen malzeme, yapı sistemi ve teknolojilere rağmen bu malzemeler tasarım ve mimarlık alanında her zaman var olmuştur. Ahşap malzeme, avantajlarından dolayı her zaman tercih edilen malzemeler arasında yer almıştır. Hafif, çeşitli iklimsel koşullara karşı dayanıklılığı yüksek, özel boyalar ile artırılmış yangın dayanımı, empenyelenecek korunabilen, yapı sökülmeden sonra tekrar monte edilebilme, tamiri ve plan değişikliklerine uygun, deprem dayanıklılığı yüksek, taş, beton, çelik ve kerpiç ile uyumlu olarak kullanılabilmesi; ahşap malzemelerin neredeyse bütün ekolojik tasarım kriterlerini karşıladığını gösterir. Ahşap kendini yenileyebilme özelliği olan tek yapı malzemesi olarak da bilinmektedir. Ağaçları tek

tek yetiştirip keserek orman ve yapı malzemesi sağlayabilen tek kaynaktır. Aynı zamanda hava temizleme özelliği olan tek yapı malzemesi ahşaptır [6].

Taş da ahşap gibi bilinen en eski yapı malzemelerinden biridir. Tarih boyunca taş malzeme şekillendirilerek veya oyularak yapı malzemesi olarak kullanılmıştır. Taş malzeme yapısı gereği dayanıklıdır, üretim ve kullanma süreçlerinde çevreye olumsuz etkileri olmayıp geri dönüşümü mümkündür. Geleneksel Türk evinde kullanılan en yaygın malzemeler ahşap ve taştır. Taş yaygın olarak temelde ve zemin katların duvarında, ahşap malzeme ise üst katlarda duvarlarda kapılar, pencereler, tavanlar, çatılar gibi mimari elemanlarda kullanılmaktadır [2].

2.3. Ekolojik Tasarımlarla İlgili Kavramlar

Permakültür bir alandaki yaşantının, doğal ekosistemdeki çeşitlilik de gözetilerek, tarım verimliliğine yönelik habitatlara uygun olarak tasarlanıp sürdürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Farklı disiplinleri, stratejileri ve teknikleri ilişkilendiren disiplinler arası bir yaklaşımdır. Bu kapsamda organik bahçecilik, geri dönüşüm, yenilenebilir enerji, doğal su kullanımı, doğa dostu tasarımlar gibi sürdürülebilirliğin ana araçları ile ilgili uygulamalar yer almaktadır [9]. 1970'lerde Bill Mollison permakültürü sürdürülebilirliği esas alan yaşantı ve arazi kullanımlarının planlanabilmesi için bir tasarım sistemi olarak geliştirmiştir. Mollison (1991), bu tasarım sisteminde, ekoloji bakımından hassas, ekonomi bakımından uygulanabilirliği sağlanan, kendi ihtiyaçlarını kendisi giderebilen, doğayı istismardan uzak, kirliletmeyen ve kendi içerisinde sürdürülebilirliği olan sistemler tasarlamak amacıyla yol almayı önerdiğini vurgulamıştır [16].

Litarertürdeki tanımlamalardan da anlaşıldığı üzere permakültür doğa ve doğadaki ilişkilerden yola çıkmakta olup temeli toprak üretimine dayanmaktadır. Permakültür, doğal ve tarımsal ekosistemlerin yanı sıra çeşitli ölçeklerdeki yerleşim alanlarındaki onarımlarda ve inşaatlarda, enerji ve atık yönetimlerinin oluşturulmasında, okullardaki eğitim müfredatlarında, ticari işletmelerde vb. de çeşitli karar alma süreçlerinde yer almaktadır [1]. Bugün yurt dışındaki birçok okulda permakültürün temel alındığı ve permakültür tasarımlarının oluşturulması için okulların bahçesinde uygulamalar yapıldığı bilinmektedir [12-25]. Buralarda öğrencilerle beraber kompost, malç kullanımı gibi organik yöntemlerin kullanılmakta ve kimyasallardan uzak durulmaktadır. Böylece yerel ekolojik hayatta çeşitlilik sağlanması ile beraber böcek, kuş gibi başka canlılara da yaşam alanı sunulmaktadır. Bu sistemde öğrencilerin doğal ortamları deneyimleme, keşfetme ve doğayla etkileşim kurma gibi kazanımlar edinmektedirler. Araştırmalara göre, bu gibi etkinliklerin dahil edildiği eğitim sisteminde öğrencilerin doğal yaşam sistemlerine olan farkındalıklarının arttığı ve çevresel hassasiyetlerinin geliştiği bilinmektedir [5-23-30].

Atık malzemelerin yönetimi konusunda kabul edilen yaklaşımlardan biri de “azalt, yeniden kullan ve geri dönüştür” “reduce, reuse, recycle” odaklı 3R ilkesidir (Şekil 7). Bu ilke, atık malzemelerin üretilecek yeni ürünlerde kullanılmasını teşvik etmekle beraber günümüzde kentsel alanlardan mimariye, iç mekân düzenlemelerinden endüstri tasarımlarına kadar farklı ölçeklerde yerini almıştır [3]. 3R prensibi, eski materyallerin bir kayıp olarak değil, bir kaynak olarak görülmesi ve yeniden kullanılması için duyarlı bir ortam yaratılmasını destekler. Tasarımın birçok alanında kullanılma potansiyeli olan atık malzemelerin kullanımı ve kaynak yönetimi, sürdürülebilir bir tasarım stratejisi olarak değerlendirilmektedir. Celadyn (2019) kaynak yönetimini “azalt, yeniden kullan, geri dönüştür” ilkesiyle sürdürülebilir tasarım stratejileri arasında değerlendirmiştir. En genel anlamıyla 'azaltmak', atık oluşumunu azaltmaya yönelik önlemleri içerir. 'Yeniden kullanım', mevcut nesnelerin basit işlemler uygulanarak onarılması ve işlevsel hale getirilmesi olarak ifade edilmektedir. 'Geri Dönüşüm', malzemenin hammaddeye dönüştürülerek farklı bir kullanıma hizmet edecek şekilde değerlendirilmesidir. Yeniden kullanım, üretimde daha az enerji tüketildiği için geri dönüşüme tercih edilmesi gereken bir yaklaşımdır [15].



Şekil 7. 3R ilkesi

Biyofilik kelimesi tanım olarak doğal çevre ile olan ilişkileri önceleyen ve insanın çevre ile duygusal bağı gösteren bir terimdir [10]. İnsan psikolojisiyle ilgili bilimsel çalışmalardan görüldüğü üzere, insanlar doğal dünyaya karşı duygusal bir çekim içerisinde olup ve doğa ile etkileşim kurma ihtiyacındadır. E. O. Wilson tarafından sunulan biyofilik teorisinde, insanla doğa arasındaki bu grift ilişki bilimsel bir temele bağlanmaktadır [26]. Biyofilik teorisinde, insanların doğal dünyayla ve diğer canlı organizmalarla arasındaki ilişkinin köklü olduğu, bu bağlantıların insanların genetik yapılarında kodlanmış olduğu öne sürülmektedir. Bu teori, insanın doğal çevreyle etkileşimde olmasının ruh ve fizik sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğunu savunmaktadır. Buradan yola çıkılarak biyofilik kavramının çeşitli alanlarda doğayla uyumlu, sağlıklı ve denge üzerine kurulmuş yaşamsal alanlar tasarlamak için kullanıldığı görülmektedir [14]. Mimari tasarımda biyofilik kavramı mimari projelerin doğal unsurları içermesiyle, doğadan ilham alan tasarımların yapılmasıyla ilişkilendirilmektedir. Peyzaj alanında ise dış mekânlarda doğal düzenlemelerle ve doğal öğelerin alana entegrasyonu ile insanların doğal dünyayla daha çok temasta olmasını sağlamaktadır. Çocuk gelişimi alanlarında da biyofilik tasarımlar, çocukların doğa ile kontrollü bir şekilde daha çok etkileşimde bulunabilecekleri eğiten ve öğretici alanların tasarlanması olarak karşımıza çıkmaktadır [13].



Mimarlıkta doğal çevre, toplum ve yapay çevrenin sağlıklı bir birleşiminin oluşturulması önemlidir. Bu amaçla ekolojik farkındalığın geliştirilmesi ve bu alandaki uygulamaların teşvik edilmesi ve mimari uygulamaların ekolojik ilkeler doğrultusunda şekillendirilmesi gerekmektedir [17].

3. Bulgular ve Tartışma



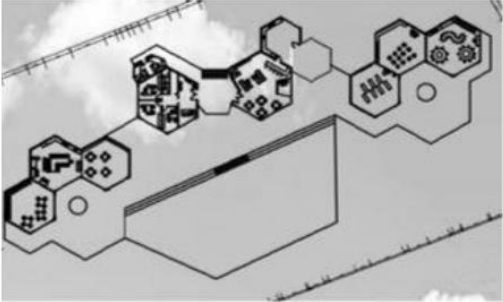

3.1. Stüdyo Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde ders kapsamında yürütülen projeler tablo siteminde özetlenmiştir. Tablolarda projenin adı ve kullanılan malzeme, vaziyet planı, kat planları ve kesitleri içeren iki boyutlu ve üç boyutlu çizimler/krokiler ile projelerin tasarım kararları ve dersten elde edilen kazanımlara ilişkin öğrencilere yöneltilen soru ve cevaplar yer almaktadır.


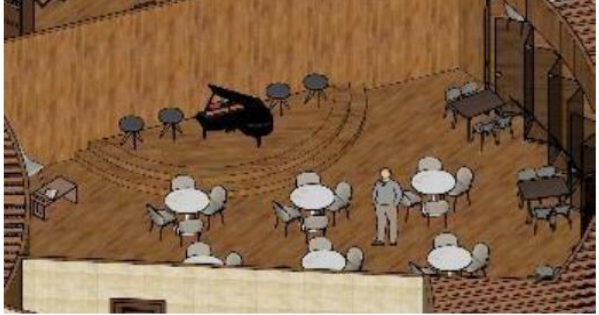


Tablo 1. 1 no'lu öğrenci projesi

3 Boyutlu Görşeller	
	
Planlar ve Kesitler	
	
Tasarım Kararları	<ul style="list-style-type: none"> • Orman okulunun amacı çocukları doğal dünyayla tanıştırmaktır. • Kişiselleştirilmiş bir tasarım geliştirerek hem eğitimi hem de eğlenceyi teşvik eden bir ortam oluşturulmak istenmektedir. • Çocukların sosyal becerilerini geliştirecekleri doğayla iç içe bir mekan sunarak işbirliğini, esnekliği ve kişisel farkındalığı teşvik etmek amaçlanmaktadır. • Bitki yetiştiriciliği ve çevre bilincine ilgili çeşitli eğitim atölyeleri tasarlanacaktır. • Arazi boyunca mevcut suyun tutulması ve yeniden kullanılmasıyla sürdürülebilir su yönetimi sağlanabilir. • Çatılardan ve yürüme yolları boyunca yerleştirilen su kanallarından yağmur sulannın yer altı depolarında toplanarak bahçe sulamasında kullanılması önerilmektedir. • Güneş panelleri ve rüzgâr enerjisi, yağmur suyunun geri dönüşümünün sağlanması, az bakım gerektiren bölgeye uyum sağlayan bitkiler kullanılması ile büyük ölçüde sürdürülebilir bir tasarım elde edilmesi hedeflenmektedir.
Projenizin nelerdir?	kazanımları
	<ul style="list-style-type: none"> • Öğrencilerin sanat atölyesinde çalışmalarında kullanmaları için geri dönüştürülmüş atık malzemelerin değerlendirilebileceğini öğrendim. • Ormanın doğasından sapmadan onunla bütün olacak şekilde yapılaşma gerçekleştirimin mümkün olabileceğini deneyimledim. • Öğrencilerin ormanı incelemeleri ve birçok aktiviteyi bütünleşik bir sirkülasyon içerisinde yapabilmeleri için uygun mekan önerileri getirdim. • Doğayla uyumlu bir tasarım yapılmak istendiğinde yapay malzeme kullanmadan, gerektiğinde doğaya uyumlu mekânsal müdahaleler gerçekleştirilerek alanlar tasarlayabilmeyi deneyimledim. • Yapı malzemesi olarak alçı-kerpiç karışımından oluşan alker kullanımına dair araştırmalar yaptım ve tasarladığım orman okuluna en uygun ekolojik malzemenin alker olduğuna karar verdim.


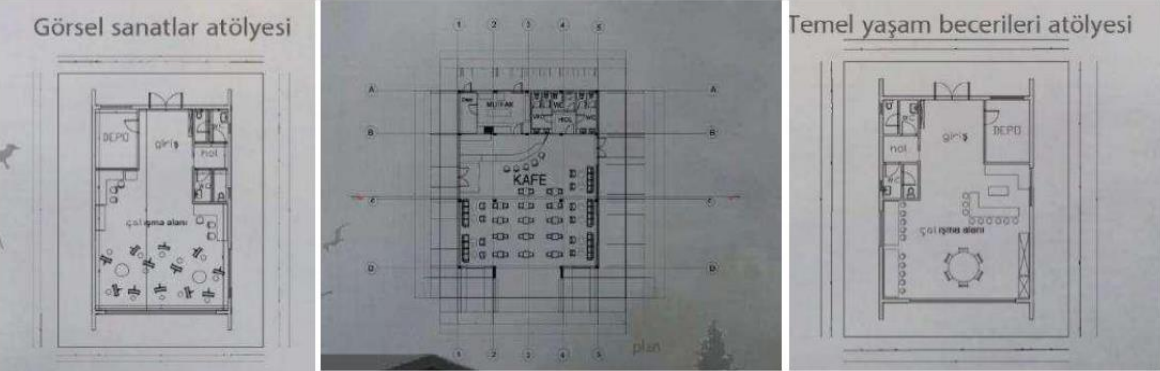
Tablo 2. 2 no'lu öğrenci projesi

3 Boyutlu Görseller	
	
Planlar ve Kesitler	
	
Tasarım Kararları	<ul style="list-style-type: none">• Projenin mimari konsepti doğa, ekosistem ve mimarinin bir arada var olduğu biyolojik tasarıma dayanmaktadır bunun sıra permakültüre dayalıdır.• İlk olarak kümelenmiş örgütlenmeyi kullanarak bütüncül bir tasarım gerçekleştirilmiştir. Kütlelerin yan yana toplanmasıyla konumsal yakınlıkları ve ortak görsel ilişkinin paylaşımı yoluyla tasarımın hiyerarşisi kurgulanmıştır. Bu kapsamda kütleler açık bir teras etrafında sıralanarak kapalı, yarı açık ve açık mekanların birbiriyle ilişkilenmesi sağlanmıştır.• Yapım malzemesi olarak çevredeki ağaçlarla uygun sağlamak için çevre dostu bir termo-ahşap (thermowood) kaplamasının kullanılması önerilmiştir
Projenizin kazanımları nelerdir?	<ul style="list-style-type: none">• Doğa Kampüsü projesini tasarlarken doğal kaynakların tüketimini de azaltarak sürdürülebilirliğe katkı sağlanabileceğini öğrendim.• Geri dönüşümü hedefleyen bir proje olmasından dolayı bütün kaynakların tekrar kullanılabilmesi için çözümler düşündüm.• Permakültürün ilkelerine dayanan organik bahçeden itibaren; atıkların kaynak şekline dönüştürülmesi ve verimin en üst düzeye çıkarılması için gerekli kriterleri öğrendim. Bu uygulama amacındaki temel kural; bitki, hayvan ve insanı bir araya getirerek bakımı kolay, sürdürülebilir ve kendi kendine yeten bir üretim yapısının oluşturulmasıdır.• Permakültürün bir parçası olarak tavuklar için tasarladığım kümeste sıkıştırılmış toprak kullandım. Özellikle Tunceli'nin bazı köylerinde kerpiç evlerin yapımında köyün yakınındaki sarı renkli toprakların da sıva olarak kullanıldığını öğrendim. Ben de projemde yerel ve ekolojik hassasiyetleri karşılaması için kümesin kerpiçten yapılmasını önerdim• Arazinin konumunun olumlu bir etkisi vardı; bütün tasarım manzaraya yönlendirme imkanı sağladı. Merkezden uzak olduğu için bu mekan bütün kalabalık ve gürültüden izole edilmiş gibidir. Bu alanda ziyaretçilerin kendilerini mekanların içerisinde bile doğadan kopmamış hissetmeleri için hem malzeme hem tasarımsal özelliklerin büyük rol oynadığını deneyimledim.

Tablo 3. 3 no'lu öğrenci projesi

3 Boyutlu Görseller	
	
Planlar ve Kesitler	
	
Tasarım Kararları	<ul style="list-style-type: none">• Doğadan da ilham alarak güneş ışınlarından esinlenilen bir form ile tasarıma başlanmıştır.• Yapı malzemesi olarak orman arazisi ile uyum sağlayacak şekilde ahşap malzeme seçilmiştir. Ayrıca böylece yapıların kolay sökülüp takılabilir olması hedeflenmiştir.• Sürdürülebilirliğin hem mekan tasarımlarında var olması hem de burada deneyimler yoluyla öğretilmesi için uygulamalı eğitim alanları oluşturmak hedeflenmiştir.• Yapıların yalnızca iç mekanları değil cepheleri de tasarıma dahil edilerek çocuklar için hemilgi çekici renkli tasarımlar yapılmış hem de bu alanlara yerleştirilen tırmanma elemanları sayesinde birer deneyim duvarı olarak işlevlendirilmiştir.
Projenizin kazanımları nelerdir?	<ul style="list-style-type: none">• Atık malzeme kullanımı ile birlikte doğaya mümkün olan en az zararlı tasarım gerçekleştirilebilmeyi öğrendim.• Arazi eğimli oldu için doğal bir tasarım yapmaya imkan tanıdı. Kademeli oturma alanları, eğimli paten parkurları gibi çözümlerin eğimli alanlarda etkin bir şekilde uygulanabileceğini öğrendim.• Bir mekânın birden fazla işleve sahip olabilmesi için gereken esneklik ve modülerlik kriterlerini öğrendim.• Doğa ile iç içe bir alanda sadece kapalı mekanlar değil açık mekanların da birbiriyle ilişkide olması ve sürekli kullanılabilir- dönüştürülebilir işlevlere sahip olması için çok yönlü düşünebilmeyi deneyimledim.• Tasarımın doğayla iç içe olması tasarımın her aşamasında özellikle de form seçiminde ve mekansal organizasyonda doğadan esinlenmem gerektiğini hatırlattı. Bu benim için farklı bir deneyimdi.• Doğal yapı malzemelerinden ahşap malzemenin kullanımı ve detayları hakkında araştırma yaparak bilgi sahibi oldum. Bazı teraslarda zeminde taş malzeme kullandım ve ahşap ve taşın doğa ile uyumunu projemde yansıtmaya çalıştım.

Tablo 4. 4 no 'lu öğrenci projesi

3 Boyutlu Görseller	
	
Planlar ve Kesitler	
	
Tasarım Kararları	<ul style="list-style-type: none"> • Sürdürülebilirliğin yapı ömrü ile ilişkili olduğu düşünülerek hem sağlık hem de estetik açıdan dikkat çekici olan jeodezik kubbe formu kullanılmıştır. • Yapı malzemesi olarak cam ve ahşap seçilmiş böylece doğaya uyum gösterilmiştir. • Doğal ışık ve doğal havalandırmaya özen gösterilmiştir. • Jeodezik kubbe tasarımına entegre edilecek güneş panelleri ile enerji tasarrufu sağlanması düşünülmüştür. • Projenin doğaya uyumunun yanı sıra estetik kaygısını da giderecek şekilde yüksek, şeffaf mekanlar tasarlanmış ve kapalı hacimlerle teraslar ilişkili olacak şekilde planlanarak açık alan etkinlikleri de düşünülmüştür.
Projenizin nelerdir? kazanımları	<ul style="list-style-type: none"> • Bu kampüsü tasarlarken yapılarda atık malzeme kullanımına dair fikir edindim. • Atık malzemenin kullanımı maliyet düşürmenin yanı sıra çevreye olumsuz etkileri azaltma ve doğal kaynakları koruma bakımından önemlidir. • Eski ahşabı yeniden kullanarak atık miktarını azaltıp çevreye olan etkiyi minimize edebileceğimizi öğrendim. Bununla birlikte bu tür malzemelerin bakımına daha fazla zaman ayırmak gerektiğini ve dikkat etmek gerektiğini böylece kullanım ömrünün artırılabilirliğini öğrendim. • Arazinin konumu öğrencilere doğayla daha derin bir bağ kurma fırsatı sundu. Orman ve nehir kenarındaki yerleşimde öğrencilerin doğal yaşamı daha yakından gözlemlemesine ve çevre bilincini artırmasına yardımcı olabilecek mekanlar tasarlamayı deneyimledim. • Arazi eğimleri ve ağaçlar gibi doğal unsurlar tasarım sürecinde bazı zorluklar yaratabilir. Ancak bu kısıtlamalar doğal peyzajla uyumlu bir tasarım oluşturmak öğrencilere çevre duyarlılığı ve doğal kaynakların değerini deneyimleyerek göstermek bakımından bir potansiyel olarak da kullanılabilir. • Doğa kampüsünü tasarlarken doğal dengeyi korumak ve doğayla iç içe bir yaşam alanı oluşturmak önemlidir. Bu, öğrencilere çevre bilinci kazandırırken doğal kaynakların sürdürülebilir bir şekilde kullanılması ve doğal yaşamın korunması konusunda farkındalık oluşturur. • Çocuklara yönelik bir eğlence ve eğitim alanı tasarlamamın çok yönlü bir bakış açısı gerektirmekte olduğunu gördüm. Hem kapalı hacimler ve açık alanların birbiriyle ilişkisinde kolay erişilebilir alanlar tasarlamak hem de özellikle iç mekânlarda çocuklara yönelik daha ilgi çekici renkler ve tefrisler kullanmayı deneyimledim. • Projemde kullandığım ahşabın bir doğal yapı malzemesi olduğu ve özellikle yakın bölgedeki ağaçlardan temin edilen kütüklerin de açık oyun alanlarında kullanılmasının ekolojik tasarım için önem taşıdığını fark ettim.

Tablo 5. 5 no 'lu öğrenci projesi

3 Boyutlu Görseller	
	
Planlar ve Kesitler	
	
Tasarım Kararları	<ul style="list-style-type: none"> • Sürdürülebilirliğin yapı ömrü ile de ilişkili olduğu düşünülerek hem sağlık hem de estetik açıdan dikkat çekici olan jeodezik kubbe formu kullanılmıştır. • Yapı malzemesi olarak cam ve ahşap seçilmiş böylece doğaya uyum gösterilmiştir. • Doğal ışık ve doğal havalandırmaya özen gösterilmiştir. • Jeodezik kubbe tasarımına entegre edilecek güneş panelleri ile enerji tasarrufu sağlanması düşünülmüştür. • Projenin doğaya uyumunun yanı sıra estetik kaygısını da giderecek şekilde yüksek, şeffaf mekanlar tasarlanmış ve kapalı hacimlerle teraslar ilişkili olacak şekilde planlanarak açık alan etkinlikleri de düşünülmüştür.
Projenizin kazanımları nelerdir?	<ul style="list-style-type: none"> • Bu kampüsü tasarlarken yapılarda atık malzeme kullanımına dair fikir edindim. • Atık malzemenin kullanımı maliyet düşürmenin yanı sıra çevreye olumsuz etkileri azaltma ve doğal kaynakları koruma bakımından önemlidir. • Eski ahşabı yeniden kullanarak atık miktarını azaltıp çevreye olan etkiyi minimize edebileceğimizi öğrendim. Bununla birlikte bu tür malzemelerin bakımına daha fazla zaman ayırmak gerektiğini ve dikkat etmek gerektiğini böylece kullanım ömrünün artırılabilirliğini öğrendim. • Arazinin konumu öğrencilere doğayla daha derin bir bağ kurma fırsatı sundu. Orman ve nehir kenarındaki yerleşimde öğrencilerin doğal yaşamı daha yakından gözlemlemesine ve çevre bilincini artırmasına yardımcı olabilecek mekanlar tasarlamayı deneyimledim. • Arazi eğimleri ve ağaçlar gibi doğal unsurlar tasarım sürecinde bazı zorluklar yaratabilir. Ancak bu kısıtlamalar doğal peyzajla uyumlu bir tasarım oluşturmak öğrencilere çevre duyarlılığı ve doğal kaynakların değerini deneyimleyerek göstermek bakımından bir potansiyel olarak da kullanılabilir. • Doğa kampüsünü tasarlarken doğal dengeyi korumak ve doğayla iç içe bir yaşam alanı oluşturmak önemlidir. Bu, öğrencilere çevre bilinci kazandırırken doğal kaynakların sürdürülebilir bir şekilde kullanılması ve doğal yaşamın korunması konusunda farkındalık oluşturur. • Çocuklara yönelik bir eğlence ve eğitim alanı tasarlamamın çok yönlü bir bakış açısı gerektirmekte olduğunu gördüm. Hem kapalı hacimler ve açık alanların birbiriyle ilişkisinde kolay erişilebilir alanlar tasarlamak hem de özellikle iç mekânlarda çocuklara yönelik daha ilgi çekici renkler ve tefrisler kullanmayı deneyimledim. • Projemde kullandığım ahşabın bir doğal yapı malzemesi olduğu ve özellikle yakın bölgedeki ağaçlardan temin edilen kütüklerin de açık oyun alanlarında kullanılmasının ekolojik tasarım için önem taşıdığını fark ettim.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmanın amacı Tunceli Doğa Kampüsünün, dolayısıyla orman okullarının mimari tasarım sürecinde, ekolojik bir yaklaşımla mekansal öneriler getirebilmektir. Bu doğrultuda Mimarlık bölümü 2. Sınıf öğrencileri ile gerçekleştirilen mimari stüdyo çalışmasında talep edilen mekanların temelde doğada eğitim felsefesini bozmadan, doğayı tahrip etmeden, doğal ve sökülüp takılabilen yapı malzemeleri ile ve olabildiğince esnek mekan anlayışı ile, doğayla uyumlu yaratıcı ekolojik çözümlerle ve sürdürülebilir bir yaklaşımla tasarlanabileceği ortaya konmuştur.

Öğrencilerin tasarım kararlarına bakıldığında her ne kadar form ve malzeme olarak birbirinden farklı olsalar da ortak yaklaşım sıkıştırılmış toprak, ahşap gibi doğal malzeme kullanımına ağırlık vererek doğayla uyumlu, onun bir parçası gibi algılanacak ölçekteki tasarımlar olmaları bakımından benzer hassasiyetler barındırmaktadır. Doğa ile iç içe bir kampüs tasarlama fikri öğrencilere iç mekân ve açık alanlar arasındaki ilişkiyi de etkili bir şekilde kurgulama noktasında düşünmeye teşvik etmiştir. Projelere bakıldığında iç mekânların bölünüp birleştirilebilen modüllerden oluşturulduğu ve bunların dışarı ile ilişkisinin teraslar ve üst örtülü yarı açık alanlarla sağlandığı görülmektedir. İç mekânların farklı işlevlerin ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde dönüştürülebilir, esnek alanlar olarak tasarlanması da projelerin ortak noktalarındandır.

Bu ders müfredata eklenirken hedefleri:

- Problem tanımlama,
 - Arazi analizi ve sunulması.
 - Örnek çözümleri inceleme,
 - Özgün tasarım çözümleri üretme,
 - Mimari tasarım projeleri hazırlama,
 - Üç boyutlu sunum becerilerini geliştirme
- olarak belirlenmiştir. Dersin öğrenim çıktıları ise:
- Mimari problemi tanımlayıp program hazırlar.
 - Mimarlık alanındaki temel kavramları anlayarak bilgi kazanır ve bu bilgileri tasarım süreçlerinde etkili bir şekilde uygular.
 - Proje boyunca, kapsamlı araştırma yapar ve farklı mimari yaklaşımları analiz ederek yeni fikirler geliştirir, bu sayede öğrenir ve deneyimler.
 - Tasarım sürecinde karşılaştığı gerçek dünya problemlerini çözme yeteneğini geliştirirken, multi-disipliner yaklaşımları entegre etme becerisi kazanır.
 - Mimari projenin her aşamasında, iletişim ve iş birliği becerilerini geliştirir, farklı paydaşlarla etkili bir şekilde iletişim kurar ve ekip içinde aktif rol alarak öğrenir.
 - Sürdürülebilirlik ilkelerini anlama ve bu ilkeleri tasarım sürecine entegre etme yeteneği kazanır.
 - Proje sürecinde, estetik değerleri değerlendirme yeteneği geliştirir ve kültürel, çevresel ve toplumsal bağlamları analiz ederek tasarım kararlarını bilinçli bir şekilde yönlendirir, bu da öğrenme sürecini destekler.

şeklinde tanımlanmıştır.

Dersin hedefleri ve öğrenim çıktıları doğrultusunda dönem sonu ürünleri değerlendirilecek olursa, hem proje öncesi problem tanımlama ve çözüm geliştirme bakımından hem de projenin mimari nitelikleri bakımından temel kavramların öğrenildiği ve projeye yansıtıldığı görülmektedir. Ayrıca projelerin sunumlarındaki başarı, üç boyutlu sunum becerileri ve iletişim becerilerini geliştirme hedefi ile doğru orantılı sonuçlar ortaya koymuştur. Projenin kazanımlarına dair alınan geri dönüşlere bakıldığında, öğrenciler ekolojik ve sürdürülebilir hassasiyetlere sahip bir doğa kampüsü tasarlarlarken bunun

yalnızca malzeme ile değil; doğal havalandırma, doğal ışıktan faydalanma çevreye minimum müdahale etme gibi diğer faktörlerle bir bütün olarak sağlanabileceğini de göz önüne almışlardır. Bu bakımdan projelerin beklenen öğrenim çıktıları doğrultusunda amacına ulaştığı görülmektedir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

References

- [1] Aksoy, U. (2018). İzmir Akdeniz Akademisi'nden. Meltem İzmir Akdeniz Akademisi Dergisi, 4, 94-95.
- [2] Aydın, Ö., Lakot Alemdağ, E. (2014). Karadeniz Geleneksel Mimarisinde Sürdürülebilir Malzemeler; Ahşap ve Taş. Journal Of International Social Research, 7(35).
- [3] Bekar, İ. Nayebe, A. (2022). Reuse of Waste Wood Material in Interior Design. Architectural Sciences and Spatial Design. (Ed. Elif Sönmez, Halime Gözlükaya), 197-225.
- [4] Bjorn, B. (2000). The Ecology of Building Materials. UK: Architectural Press.
- [5] Blair, D. (2009). The child in the garden: an evaluative review of the benefits of school gardening. Journal of Environmental Education, 40(2), 15-38.
- [6] Bostancıoğlu, E., Birer, E. D. (2004). Ekoloji ve ahşap–Türkiye’de ahşap malzemenin geleceği.
- [7] Carla, M. Dhillon, Aschheim, M. (2010). ‘Natural Building Materials and Systems’ Sustainability Guidelines For The Structural Engineer, Virginia: American Society of Civil Engineers.
- [8] Celadyn, M. (2019). Interior architectural design for adaptive reuse in application of environmental sustainability principles. Sustainability, 11(3820), 2-16.
- [9] Ceylan, E. N., Tülbentçi, T. (2020). Example of an ecotourism farm in the context of sustainability: Pastoral valley ecological farm. International Journal of Advanced and Applied Sciences, 7(6), 116-132.
- [10] Eckardt, M. H. (1992). Fromm’s concept of biophilia. Journal of the American Academy of Psychoanalysis, 20(2), 233–240.
- [11] Elizabeth, L., Adams, C. (2005). ‘Alternative Construction-Natural Building Methods’ John Wiley and Sons. New Jersey.
- [12] Kabacık, S. Ç., Gül, E. D. (2021). Okul öncesi eğitim ve permakültür. OPUS International Journal of Society Researches, 18(Eğitim Bilimleri Özel Sayısı), 5140-5156.
- [13] Kalvaitis, D., Monhardt, R. (2015). Children voice biophilia: The phenomenology of being in love with nature. Journal of Sustainability Education, 9(March), 1–15.

- [14] Kellert, S., Calabrese, E. (2015). The practice of biophilic design. Terrapin Bright LLC, 3, 21-46.
- [15] Kendir Beraha, E. (2019). Sürdürülebilir yıkım teknolojileri ya da mimarlıkta ölümden sonra yaşam var mı? Ed. A. Ciravoğlu (Ed), Ters Köşe Ekoloji, İstanbul: Puna Yayın.
- [16] Kılıç, M. A. (2014). Rebuilding the relationship ignored between children and naturalbuilt environment through school garden designed by permaculture method. (Master's thesis). İzmir Institute of Technology, İzmir.
- [17] Kısa Ovalı, P. (2009), Türkiye İklim Bölgeleri Bağlamında Ekolojik Tasarım Ölçütleri Sistematizmasının Oluşturulması: Kayaköy Yerleşmesinde Örneklenmesi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora tezi, Edirne.
- [18] Kısa Ovalı, P. (2019), “Ekolojik Tasarım Ölçütleri: Soğuk İklim Bölgesi (Türkiye)”, E-Kitapta: İklim Değişikliği ve Kentler: Yapısal Çevre ve Yeşil Alanlar, ISBN: 978-605-81019-4-4, Editör: Yıldız AKSOY, DAKAM Yayınları, İstanbul, Nisan 2019, s:457-476.
- [19] Knight, S. (2011). Risk and adventure in early years outdoor play: learning from forest schools (1st ed.). India: SAGE Publications India Pvt Ltd.
- [20] Lovell, R., L. O'Brien, Owen, R. (2010). Review of the Research Evidence in Relation to the Role of Trees, Woods and Forest in Formal Education and Learning. Report to the Forestry Commission.
- [21] Mavrovouniotis, F. 2012. “Inactivity in Childhood and Adolescence: A Modern Lifestyle Associated with Adverse Health Consequences.” *Sport Science Review* 21 (3/4): 75–99.
- [22] Mollison, B., Holmgren, D. (2021). Permaculture. Ch. Corlet.
- [23] Mullins, M. (2011). Designing a school garden space that emphasizes children's wants and uses permaculture design methods. *Environmental Studies Undergraduate Student Theses*.
- [24] O'Brien, L. (2009). Learning outdoors: the forest school approach. *Education*, 37(1), 45-60
- [25] Ozturk, S. (2020). An investigation of preservice teachers' understanding of and beliefs about teaching science in the Ec-6 classrooms using permaculture. (Master's thesis). Texas State University, ABD.
- [26] Sachs, N. A. (2022). E. O. Wilson: A Legacy of “Biophilia.” *HERD: Health Environments Research & Design Journal*, 15(4), 283–286.
- [27] Sev, A. (2009). Sürdürülebilir mimarlık. İstanbul: YEM Yayınevi.
- [28] Tonuk, S. (2001). Bina tasarımında ekoloji. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi.
- [29] Tülbentçi, T. (1998). Yapı üretiminde toplam kalite yönetimi ve kerpiç yapı üretiminde uygulanması (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [30] Waliczek, T, Zajicek, J. (1999). School gardening improving environmental attitudes of children through hands-on learning. *Journal of Environmental Horticulture*, 17(4), 180-184.

Research Article

Evaluation of Gamma Irradiation Shielding Performance of Polymer Composites Doped with *Chamelea Gallina* Shells

Mücahit YILMAZ 

Received: 06.06.2024

Accepted: 12.12.2024

Firat University, Faculty of Science, Department of Physics, Elazig, Türkiye;
muyilmaz@firat.edu.tr

Abstract: This study investigates the ability of PLA/PEG blend composite materials doped with *Chamelea gallina* shells to protect against gamma rays. The focus of the study is to determine the effects of increasing the shells ratio on the gamma absorption coefficients. The analyses measured the absorption of gamma rays at both low and high energy levels by these composites. It shows that the gamma absorption coefficient generally increases as the white sand mussel shell content increases. Especially at high ratios (such as 15%) and high gamma energies (1332.51 keV), these materials provide more effective protection at higher energy levels. These findings suggest that shells-enriched polymers can be used as potential radiation shielding materials in areas such as nuclear medicine, radiation therapy, military and space applications. It also supports the potential use of natural materials in the development of radiation shielding materials and offers new avenues for future applications.

Keywords: *Chamelea gallina*; gamma shielding; polymers; composite materials

Chamelea gallina Kabukları Doplu Polimer Kompozitlerin Gama Işınlama Zırhlama Performansının Değerlendirilmesi

Özet: Bu çalışma, *Chamelea gallina* kabukları ile katkılanmış PLA/PEG karışımı kompozit malzemelerin gama ışınlarına karşı koruma yeteneğini incelemektedir. Çalışmanın odak noktası, beyaz kum midyesi kabuğu oranının artırılmasının gama soğurma katsayısı üzerindeki etkilerini belirlemektir. Analizler, bu kompozitlerin hem düşük hem de yüksek enerji seviyelerindeki gama ışınlarını nasıl soğurduğunu göstermiştir. Beyaz kum midyesi kabuğu oranı arttıkça gama soğurma katsayısının genel olarak arttığı görüldü. Özellikle yüksek oranlarda (%15) ve yüksek gama enerjilerinde (1332.51 keV) bu malzemeler daha yüksek enerji seviyelerinde daha etkili bir koruma sağlamaktadır. Bu bulgular, beyaz kum midyesi kabuğu ile zenginleştirilmiş polimerlerin nükleer tıp, radyasyon terapisi, askeri ve uzay uygulamaları gibi alanlarda potansiyel radyasyon koruyucu malzemeler olarak kullanılabileceğini düşündürmektedir. Aynı zamanda radyasyon zırhlama malzemelerinin geliştirilmesinde doğal malzemelerin potansiyel kullanımını desteklemekte ve gelecekteki uygulamalar için yeni yollar sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Chamelea gallina*; gama zırhlama, polimerler, kompozit malzemeler

1. Introduction

Materials with high absorption coefficients can be used in various fields, such as nuclear medicine, space exploration, and nuclear power plants. Especially in space applications, it is critical to provide effective radiation shielding for equipment and people exposed to high energy levels. Lead equipment and thick concrete walls are commonly used as shielding materials. Due to the inelasticity, heavy weight, and toxic effects of lead materials, easy-to-use and biocompatible materials have been sought. It is of great importance that the material to be used as a shielding material be flexible, lightweight, highly absorbent, and biocompatible. For this reason, analyses such as ease of production at low, medium, and high gamma energies, cost, accessibility, usability in terms of health, and absorption ability are very important in the selection of shielding materials. Such detailed analyses are critical for planning practical applications of the material and assessing potential risks.

Evaluating the data in a broader context allows for a more informed development and utilisation of these new materials. The properties of a suitable shielding material are high atomic number (Z), high density, low half-value thickness (HVL), durable, long life, flexible, light weight, economical and easily accessible. These properties provide important information for choosing which materials to use in the design of radiation shielding materials. Materials that absorb gamma rays well can be used as effective radiation shields in areas such as nuclear medicine, radiation therapy, military applications, recycling facilities (scrap yards), nuclear power plants and space applications. In order for the selected material to be used as a shielding material, it is necessary not only to have high absorption coefficient values, but also to better understand the long-term use performance and durability of these materials in environmental conditions.

Many studies have been carried out as an alternative shielding material to lead. There are shielding material studies, especially by doping alloy materials and polymer composites with various materials [1-5]. Nagaraja et al. (2020) investigated the absorption ability of various silicone polymers by exposing them to gamma and X-rays. B-polymethyl hydro-siloxane (CH_4SiO) polymer was found to have the best absorption ability [6]. Yılmaz and Akman (2023) carried out a study using silicone-based polymer composites, and these polymer composites were enriched with high-atomic-number additives such as tin, cerium oxide, tungsten oxide, and bismuth [7]. Shahzad et al. (2022) investigated the shielding properties of various polymer composites and nanocomposites in detail [8].

C. gallina is known as the white sand clam [9]. In this study, the gamma ray shielding capabilities of PLA/PEG blend composites doped with *C. gallina* shells were investigated. The results obtained are thought to provide important information to researchers in the field of materials sciences and radiation physics to develop more effective radiation shields using natural materials such as white sand mussel shell. At the same time, these data can be a source of inspiration for new material designs and contribute to the development of sustainable materials that will reduce environmental impact. The development of polymers with high seashell content may create new opportunities in the radiation shielding materials market.

2. Materials and Methods

2.1. Theoretical Background

The linear absorption coefficient (μ) is a parameter that describes how much electromagnetic radiation (X or gamma ray) a material absorbs per unit length. This coefficient varies depending on the

type of material and the energy of the beam [10]. μ is used to describe how the intensity of radiation passing through a material decreases with the thickness of the material. The change in the intensity of radiation passing through the material is calculated from Equation (2.1) [11].

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

Here, I_0 represent the intensity of the gamma ray from the radioactive source, and I represent the intensity of the radiation passing through the x (cm) thick absorber material placed between the radioactive source and the detector. The half-value thickness (HVL), which is an important concept in radiation absorption, provides important information about the success of the absorber material and is calculated as in Equation (2.2) [13-15].

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2.2)$$

The lower the HVL values, the higher the absorptive ability of the absorbing material [12]. Another important expression for evaluating the effectiveness of shielding materials is Radiation Protection Efficiency (RPE), which is calculated by Equation (2.3) [13-15].

$$RPE = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (2.3)$$

2.2. Preparation of *C. gallina* Shells Doped PLA/PEG Blend Composite

Initially, 0.5 grams of PLA was dissolved in chloroform and 0.5 g of PEG was added and stirring continued until completely dissolved. *C. gallina* shells were added to the resulting PLA/PEG mixture at the rates of 2.5%, 5.0%, 10.0% and 15.0%, respectively, and homogenized in a water bath for 15 minutes. The obtained *C. gallina* shells added polymer composites were poured into a petri dish and dried in an oven at 40 °C.

2.3. Experimental Procedure

In this study, gamma radiation attenuation was investigated using PLA/PEG composites with different ratios of *C. gallina* shells. In this study, a 3"×3" sized thallium-activated sodium iodide (NaI(Tl)) scintillator detector was used to measure the attenuation of gamma radiation. The attenuation coefficients of gamma radiation and other relevant parameters were calculated by measuring I and I_0 at three specified energy levels (0.662, 1.173 and 1.332 MeV). The NaI(Tl) scintillator detector works on the principle of atomic excitation and is widely used in the study of gamma rays.

The experimental setup shown in Figure 1 is based on the interaction of gamma rays emitted from a radioactive source with a scintillator material after passing through a protective barrier. This interaction produces low-energy photons. These photons hit the photocathode of the detector and cause photoelectrons to break off. The photoelectrons are accelerated and multiplied in the photomultiplier tube. As a result, an output signal proportional to the intensity of the radiation is obtained and counted. Reliable data was collected by counting for a total of 1000 seconds for each sample. This method is critical for a detailed assessment of the extent to which various materials attenuate gamma radiation.

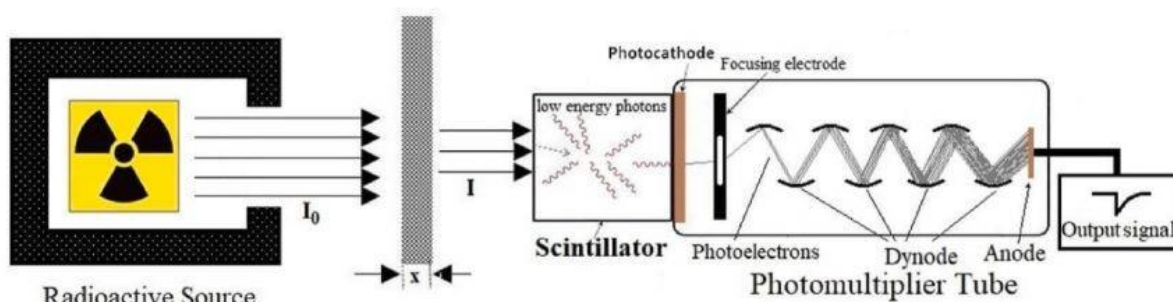


Figure 1. The experimental setup [3].

3. Conclusion and Discussion

The energy levels of each isotope provide important information for analysing nuclear decay processes and the radioactive properties of the material. When white sand mussel shell is added to the polymer material, it changes the physical and chemical properties of the material. Figure 2 shows how the ability of the material to protect against gamma rays is affected by the changes in the gamma absorption coefficients as the percentage of seashell addition to the polymer increases. *HVL* (cm) and *RPE* (%) values of PLA/PEG composites doped with *C.gallina* shells at different ratios (Pure PLA/PEG, 2.5%, 5.0%, 10%, and 15%) at gamma energies of 661.62 keV, 1173.23 keV, and 1332.51 keV are shown in Table 1.

Table 1. Half value layer (*HVL*) and absorption percentages

Energy		661.62 (keV)			1173.23 (keV)			1332.51 (keV)				
Sample	I/I_0	HVL (cm)	μ/ρ ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	RPE (%)	I/I_0	HVL (cm)	μ/ρ ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	RPE (%)	I/I_0	HVL (cm)	μ/ρ ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	RPE (%)
Pure	0.987	1.316	0.044	1.3	0.991	1.906	0.031	0.9	0.978	0.769	0.075	2.2
%2.5	0.983	1.030	0.056	1.7	0.989	1.517	0.038	1.1	0.977	0.749	0.077	2.3
%5.0	0.980	0.850	0.067	2.0	0.987	1.305	0.044	1.3	0.975	0.698	0.081	2.5
%10	0.972	0.615	0.089	2.8	0.971	0.591	0.093	2.9	0.970	0.566	0.097	3.0
%15	0.967	0.524	0.102	3.3	0.967	0.509	0.104	3.3	0.968	0.533	0.103	3.2

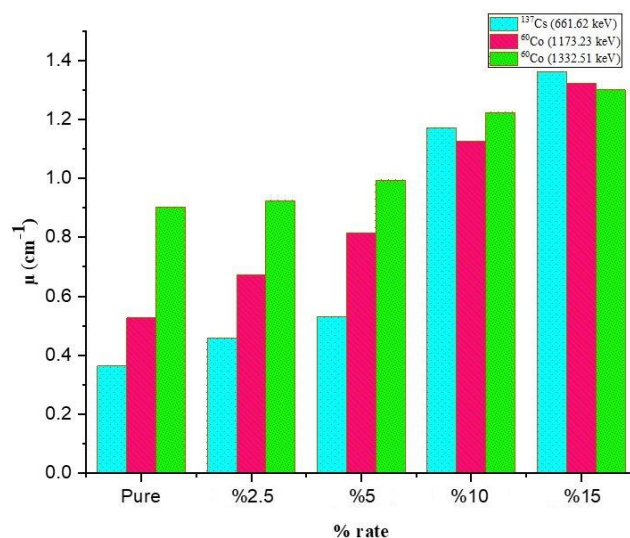


Figure 2. Linear absorption coefficients of PLA/PEG blend composites doped with *C. gallina* shells.

In the graph, the pink bars represent the gamma counts measured from the detector for the ⁶⁰Co radioactive source at the 1173.23 keV energy level, and the green bars represent the ⁶⁰Co radioactive source at the 1332.51 keV energy level. The blue bars represent the counts at the 661.62 keV energy level of ¹³⁷Cs. Both energy levels of ⁶⁰Co show similar trends, as different energy levels of the same isotope generally have similar decay rates. ¹³⁷Cs generally appear to have lower counts. Therefore, it can be concluded that the absorption ability is lower at medium and low energies. It shows that the gamma absorption coefficient increases at all energy levels as the proportion of white sand mussel shell increases. This suggests that higher shell concentrations form more effective shield against gamma rays. Figure 3 shows the linear absorption coefficients of pure polymer material and different ratios (2.5%, 5%, 10%, and 15%) of shell-doped polymers against different gamma energy levels. The x-axis represents the different gamma energy levels, while the y-axis represents the gamma absorption coefficient.

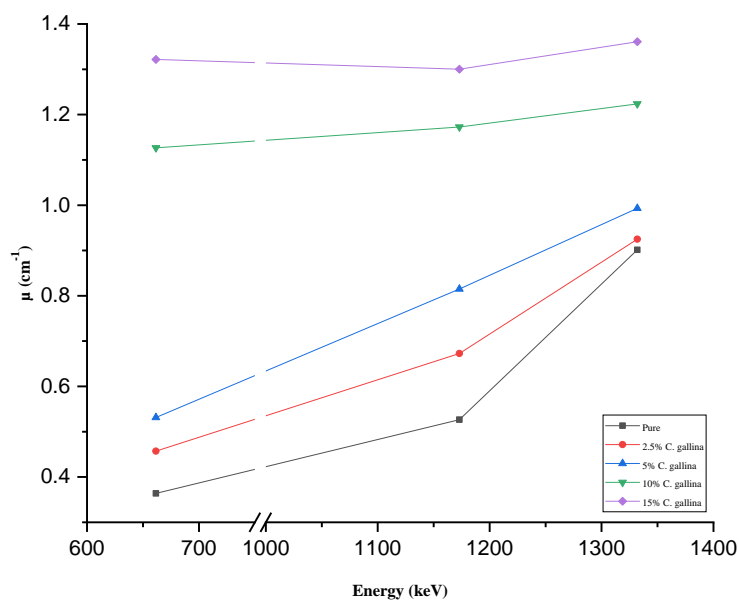


Figure 3. Photon energy versus absorption coefficient results of PLA/PEG blend composites doped with *C. gallina* shells.

The pure polymer has the lowest absorption coefficient, while the absorption coefficient increases as the seashell content increases. This indicates that the seashell increases its shielding ability against gamma rays. In particular, the polymer containing 15% seashell has the highest absorption coefficient, which makes it the most effective shielding doping ratio. In addition to the shell content, absorption coefficients differ at different gamma energy levels. At low energy levels, the absorption ability of the polymers doped with white sand mussel shell increases more significantly, while this difference decreases as the energy increases. This shows that the polymer material may exhibit different behaviors depending on the energy of gamma rays. As seen in the graph, the absorption coefficient generally increases as energy levels increase. This indicates that higher-energy gamma rays should absorb more energy from the material. However, this trend becomes more complex as the percentage increases. Especially at high doping ratios (such as 15%), the absorption coefficient appears to increase faster as the energy increases, indicating that the material is better adapted to higher energy levels. This is an important factor to consider when selecting materials for high-energy environments. It is important to understand whether materials with higher absorption coefficients are more resistant to the degradation and ageing effects caused by radiation. In long-term use, ageing tests and continuous radiation exposure tests may be required to assess how the performance of the material is affected.

When evaluating the performance of polymers with different doping ratios, factors such as material cost and processing difficulty should also be considered. Seashell is an economical and environmentally friendly material for absorbing gamma rays because it is abundant and economical. Furthermore, the potential effects of these materials on human health, especially in areas of intensive use, should be studied in detail.

HVL is used as a measure to determine how effectively a material attenuates radiation. It expresses the distance required for the radiation in the material to drop to half its intensity. The *HVL* plot of seashell-doped polymers against different gamma energy levels is shown in Figure 4. In this graph, the x-axis represents the different gamma energy levels, and the y-axis represents the mean free path (*HVL*) values. Different seashell doping ratios (2.5%, 5%, 10%, and 15%) were added to the pure form, and their gamma absorption abilities were compared.

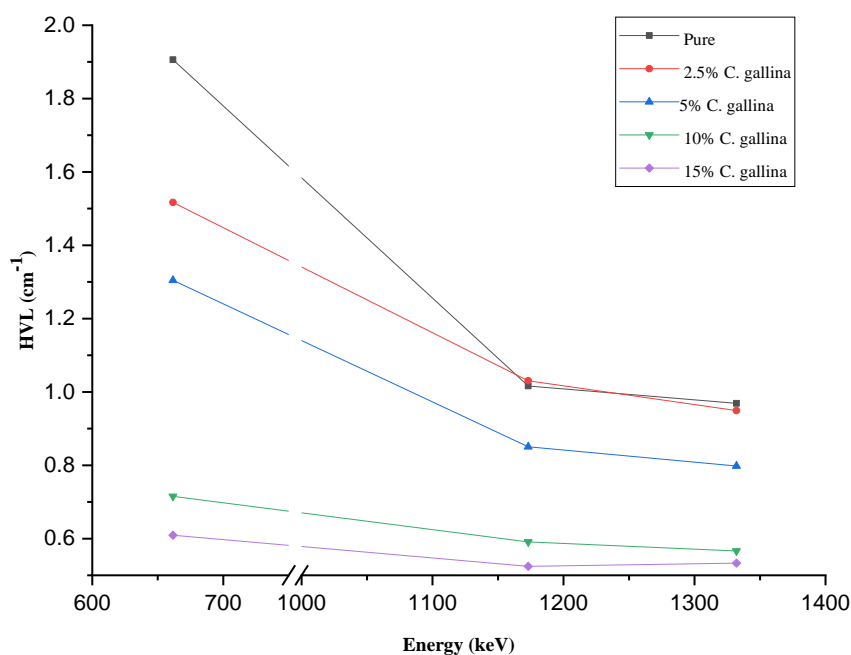


Figure 4. Half value layer (*HVL*) versus photon energy of prepared samples

Looking at the shielding performance of the material produced depending on the *HVL* values, the pure polymer has the highest *HVL* values in the graph. This shows that it attenuates the radiation the least. In other words, depending on the molecular structure of the pure polymer, it blocks and absorbs gamma rays less. Gamma rays can travel longer distances in pure polymers. As the shell ratio increases, *HVL* values decrease. In other words, radiation is reduced to half its intensity at shorter distances. This suggests that higher shell ratios attenuate radiation more effectively and provide better protection. When the graph is interpreted in terms of the variation of gamma energies, the effect of energy levels also affects the absorption ability. As the gamma energy levels increase, the *HVL* values of all materials decrease. At higher energy levels, since the radiation performs better, the distance required for the radiation in the material to drop to half its intensity decreases. Therefore, it shows that the studied material can provide more effective protection against high-energy radiation. This is in agreement with Figures 2 and 3. High radiation resistance is critical, especially in space applications and extremely radiated environments such as nuclear reactors.

At different gamma-ray energy levels (for ^{137}Cs and ^{60}Co), the results of the percentage ratio of shell-doped polymers attenuating radiation are shown in Figure 5. The x-axis represents the percentage of shell-doped polymers, and the y-axis represents the percentage of these materials attenuating gamma rays.

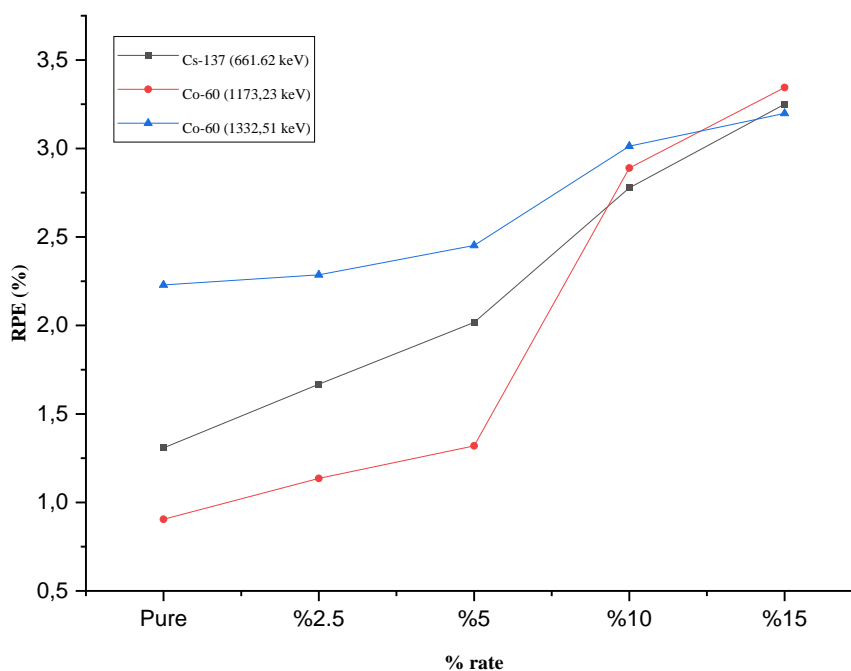


Figure 5. Radiation protection efficiency (*RPE*) results of *C. gallina* shells-PLA/PEG blend composites

Higher-energy gamma rays (^{60}Co) were found to provide better attenuation at higher shell ratios than lower-energy ^{137}Cs rays. ^{137}Cs (661.62 keV) is indicated by the grey line. It shows that at this energy level, the attenuation rate increases as the percentage of white sand mussel shell increases and then remains almost constant. It can be concluded that no significant increase in the extra attenuation rate can be obtained after a certain percentage of white sand mussel shell. For ^{60}Co , two different energy levels (1173.23 and 1332.51 keV) showed similar trends. However, the blue line at the ^{60}Co (1332.51 keV) energy level presents a higher attenuation ratio than ^{137}Cs , even at a high shell percentage.

4. Conclusion

The use of seashell-doped polymers can be suggested as a potential material for radiation shielding applications. If the material is to be more effective at absorbing gamma rays, increasing the seashell content can be considered. Since seashell is usually an abundant and economical material, it can offer an economical and environmentally friendly solution to absorb gamma rays. Seashell-doped polymers can be used as radiation shielding materials in medical applications such as radiation therapy, medical imaging, the military, space studies, and industry. It can open new doors in nuclear physics, materials science, and environmental sciences research and allow these new composite materials to be investigated on a larger scale. Higher shell ratios may be more effective in protecting against high-energy gamma radiation, in particular. Although higher shell ratios provide better radiation protection, the impact of this ratio on the cost, process ability, and overall sustainability of the material should also be considered. An optimal shell concentration should provide a favorable balance between cost and performance. As seashell is a natural material, the use of such materials is generally considered more environmentally sustainable. However, the environmental impacts during the collection, processing, and disposal of white sand mussel shell need to be carefully assessed.

Acknowledgements

The author would like to thank Dr. Ersin Pekdemir who scientific support and for experimental support.

Conflict of Interest

The author declares that they have no conflict of interest regarding this article.

Research and Publication Ethics Statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Pekdemir, S.S., et al. (2024). Characterization and Radiation Shielding Efficiency of MWCNT/Shape Memory Ternary Blend Composite Films. *Radiation Physics and Chemistry*, 111813.
- [2] Taşgin, Y., et al.(2024). Physical and shielding properties of Er₂O₃ rare earth oxide compound content on PCL/PEG blend. *Polymer Bulletin*, 81(4), 2915-2931.
- [3] Yilmaz, M., Pekdemir, M.E.and Öner, E.Ö. (2023). Evaluation of Pb doped Poly (lactic acid)(PLA)/Poly (ethylene glycol)(PEG) blend composites regarding physicochemical and radiation shielding properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 202, 110509.
- [4] Yılmaz, M. (2022). Investigation of polylactic acid (PLA)/Titanium carbide (TiC) nanocomposite films Gamma ray shielding properties. *International Journal of Innovative Engineering Applications*. 6(2), 293-296.
- [5] Niksarlıoğlu, S., et al.(2023). An extensive investigation on gamma shielding properties of PLA/Gd₂O₃ nanocomposites. *Radiation Physics and Chemistry*, 208, 110936.
- [6] Nagaraja, N., et al.(2020). Radiation shielding properties of silicon polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 171, 108723.

- [7] Yılmaz, M. and F. Akman (2023). Gamma radiation shielding properties for polymer composites reinforced with bismuth tungstate in different proportions. *Applied Radiation and Isotopes*, 200, 110994.
- [8] Shahzad, K., et al. (2022). Views on radiation shielding efficiency of polymeric composites/nanocomposites and multi-layered materials: current state and advancements. *Radiation*, 3(1), 1-20.
- [9] Ölmez, M., Atar, H.H. and Seçer, S. (2003). Beyaz kum midyesinin (*Chamelea gallina* L., 1758) et verimi ve besin madde içeriği üzerine bir araştırma. *Gıda*, 28(2).
- [10] Martin, J.E., Physics for radiation protection. 3. upd. 2013.
- [11] Aktas, B., et al.(2019). Structural and radiation shielding properties of chromium oxide doped borosilicate glass. *Radiation Physics and Chemistry*, 156, 144-149.
- [12] Soylu, H., Yurt Lambrecht, F. and Ersöz, O. (2015). Gamma radiation shielding efficiency of a new lead-free composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 305, 529-534.
- [13] Singh, T., et al.(2018). Gamma rays' shielding parameters for some Pb-Cu binary alloys. *Engineering science and technology, an international journal*, 21(5), 1078-1085.
- [14] Taşgin, Y., Pekdemir, M. E., Yılmaz, M., Kanca, M. S., & Kök, M. (2024). Physical and shielding properties of Er₂O₃ rare earth oxide compound content on PCL/PEG blend. *Polymer Bulletin*, 81(4), 2915-2931.
- [15] Camgöz, Y. I., Camgöz, B., & Yaprak, G. (2024). Investigation on radiation attenuation properties of natural stone samples traded in Turkey. *Science of The Total Environment*, 926, 171452.

Research Article

BR 46 Adsorption Application: In Situ HF Production of $Ti_3C_2T_x$ via LiF/HCl Etching

Aytekin ÇELİK* , Umay HALISDEMİR , Yusuf KÖSE , Mustafa YEGIN 

Received: 19.06.2024

Accepted: 22.12.2024

Firat University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Elazığ, Türkiye; aytekincelik@firat.edu.tr, umayhalisdemir@gmail.com, yusufkose99@hotmail.com, mustafa.yegin@outlook.com

* Corresponding author

Abstract: This study investigates the adsorption capabilities of $Ti_3C_2T_x$ MXene to remove Basic Red 46 (BR 46) dye from aqueous solutions. Azo dyes such as BR 46 are common pollutants from textile industries and pose significant ecological and health risks due to their toxicity and persistence. Current removal methods face efficiency issues affected by dye composition, pH, and other contaminants. Advanced oxidation processes (AOPs) and adsorption methods are promising but require optimization for practical application. MXenes, two-dimensional transition metal carbides/nitrides, offer high adsorption capacity and stability. In this study, the titanium aluminum carbide (Ti_3AlC_2) MAX phase was exfoliated using lithium fluoride (LiF)+hydrochloric acid (HCl) to synthesize $Ti_3C_2T_x$. Characterization techniques including Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the material. The study examined the effects of various reaction conditions such as pH, MXene dosage, and initial dye concentration on BR 46 adsorption. The results show that $Ti_3C_2T_x$ MXene is an effective adsorbent and provides a potential solution for removing toxic dyes from wastewater. This study contributes to developing efficient, cost-effective, and sustainable methods to reduce dye pollution in water resources.

Keywords: MXene; adsorption; azo dye; LiF/HCl

Araştırma makalesi

BR 46 Adsorpsiyon Uygulaması: LiF/HCl Aşındırma Yoluyla $Ti_3C_2T_x$ 'nin Yerinde HF Üretimi

Özet: Bu çalışma, $Ti_3C_2T_x$ MXene'in sulu çözeltilerden Basic Red 46 (BR 46) boyasını uzaklaştırma konusundaki adsorpsiyon yeteneklerini araştırmaktadır. Azo boyalar sınıfından olan BR 46, tekstil endüstrisinden kaynaklanan yaygın kirleticiler arasında yer almakta olup, yüksek toksisite ve kalıcılıkları nedeniyle ciddi ekolojik ve sağlık riskleri oluşturmaktadır. Mevcut giderim yöntemleri, boya bileşimi, pH ve diğer kirleticiler gibi faktörlerden etkilenerek verimlilik sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Gelişmiş oksidasyon işlemleri (AOP'ler) ve adsorpsiyon yöntemleri umut vadetmekle birlikte, pratik uygulama için optimizasyon gerekliliği devam etmektedir. İki boyutlu geçiş metali karbür/nitrür yapılarından oluşan MXeneler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kimyasal stabiliteleri sayesinde dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, titanyum alüminyum karbür (Ti_3AlC_2) MAX fazı, lityum florür (LiF) ve hidroklorür asit (HCl)

kullanılarak pul pul dökülmüş ve $Ti_3C_2T_x$ elde edilmiştir. Elde edilen malzemenin özelliklerini değerlendirmek amacıyla Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada, pH, MXene dozajı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının BR 46 adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, $Ti_3C_2T_x$ MXene'in etkili bir adsorban olduğunu ve atık sulardan toksik boya ların giderilmesinde potansiyel bir çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu araştırma, su kaynaklarındaki boya kirliliğini azaltmaya yönelik verimli, maliyet etkin ve sürdürülebilir yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: MXene; adsorpsiyon; azo boya; LiF/HCl

1. Introduction

Dyestuffs, particularly azo dyes, are significant pollutants in aquatic environments, originating mainly from textile dyeing processes [1,2]. Azo dyes, constituting a large portion of commercial dyes, are highly toxic due to the presence of mutagenic nitro groups, leading to the generation of harmful byproducts like 1,4-phenylenediamine and o-tolidine [1]. These dyes adversely impact aquatic ecosystems by inhibiting photosynthesis, reducing dissolved oxygen levels, and disrupting the behavior and reproduction of aquatic organisms [2,3]. Furthermore, they can bioaccumulate, entering the food chain and posing serious health risks to both aquatic life and humans [4]. Continuous monitoring of azo dyes in water sources is crucial due to their widespread application and environmental persistence, emphasizing the necessity for effective removal methods to mitigate their ecological implications [1].

Developing effective treatment methods for removing dyestuffs pollutants, particularly azo dyes, from water sources is crucial due to the severe environmental and health risks they pose [5]. Traditional wastewater treatments have limitations, necessitating the exploration of AOPs like photocatalysis and supercritical water oxidation for efficient dye degradation and removal [6]. While these processes are effective, adsorption methods have emerged as an alternative due to their high removal efficiency, ease of operation, cost-effectiveness, and recyclability of adsorbents [7]. Adsorption is particularly advantageous for industries like textiles, where wastewater often contains high levels of color, total dissolved solids, and hazardous metals [8].

Current methods for removing dyestuffs such as BR 46 face several challenges [9]. Physico-chemical methods are influenced by factors like the chemical composition of the dye, pH, temperature, and the presence of other pollutants, impacting the efficiency of removal [10]. AOPs such as using non-thermal plasma reactors have shown promising results but often require complex setups and high-energy inputs [9]. By contrast, adsorption methods are more straightforward, offering the potential for selective dye removal using efficient and inexpensive nano-adsorbents [11]. Heterogeneous Fenton-like catalysts and carbon-silica composites have been explored, but challenges remain regarding catalyst deactivation and the disposal of exhausted materials [12,13]. These limitations highlight the need for innovative adsorbents that address these issues.

MAX phases are a family of layered ternary carbides and nitrides with the general formula $M_{n+1}AX_n$, where M is an early transition metal, A is an A-group element, and X is carbon or nitrogen. Combining the best properties of metals and ceramics, they exhibit exceptional fracture toughness, high strength, hardness, and damage tolerance, enabling resistance to mechanical stresses. Their unique layered structure, with alternating metallic (M), group element (A), and carbon/nitrogen (X) layers, underpins these remarkable characteristics [14].

MXenes, initially synthesized in 2011 by etching MAX phases with HF to achieve their unique accordion-like structure and mixed surface terminations ($-OH$, $-O$, $-F$) [15], have since been produced through safer and scalable methods [16]. In 2014, Ghidui et al. introduced a safer approach using in-situ synthesis of HF by combining LiF and HCl, which both etches the MAX precursor and improves experimental safety [17]. In this study, the Ti_3AlC_2 MAX phase was exfoliated using in situ synthesis of HF by combining LiF and HCl, a safer and more cost-effective method, to synthesize $Ti_3C_2T_x$. MXenes have unique properties like a large specific surface area, good electrical conductivity, and tunable interlayer spacing [18]. These characteristics make them highly efficient for pollutant adsorption, including dye contaminants, and valuable materials for adsorption studies [19].

Adsorption presents several advantages over other treatment methods for removing dyestuffs like BR 46, including simplicity, cost-effectiveness, and the potential for adsorbent recyclability. In this study, the adsorption process was selected over AOPs because of its operational simplicity, lower energy requirements, and suitability for large-scale applications. Many characterization methods FTIR, XRD, and SEM were applied to the synthesized MXene material to evaluate its adsorption performance under varying conditions (pH, MXene dose, and initial BR 46 concentration). The study aims to explore the potential of $Ti_3C_2T_x$ MXene as an efficient and sustainable adsorbent for removing BR 46, addressing current gaps in knowledge and offering a cost-effective solution for wastewater treatment.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Ti_3AlC_2 (known as MAX Phase Micron Powder with an average particle size of 325 Mesh and a purity of more than 99 percent) was acquired from Nanografi. The dye BR 46 was sourced from DyStar and utilized in its as-received state without undergoing any purification processes. Reagent-grade water was generated using a Millipore Milli-Q Ultrapure Gradient 3 V purification setup. LiF, sodium hydroxide (NaOH), HCl, sulfuric acid (H_2SO_4), and ethanol were purchased from Sigma Aldrich, Merck, and ISOLAB respectively.

2.2. Characterization Studies

XRD analysis was conducted using the PANalytical Empyrean XRD instrument, FTIR was performed with the Jasco FT/IR 6700 from Jasco Inc., the SEM utilized was the Hitachi SU3500, and UV/Vis spectrophotometry was carried out using the PerkinElmer UV/Vis Lambda 365 instrument.

2.3. The Synthesis Procedure of MXene

$Ti_3C_2T_x$ MXene synthesis was carried out following methods adapted from the literature [20,21]. Ti_3AlC_2 (1 g) MAX phases were subjected to reaction with 1.88 g LiF and 28 mL HCl (33.13%) for 57 hours at a temperature of 60 °C within a water bath (GFL Shaking Water Bath 1083). The resulting mixture underwent centrifugation (Nüve 400 NF) for 5 minutes at 4100 rpm, following which the supernatant was carefully decanted before introducing 25 mL of deionized water and ethanol into the suspension. Subsequent centrifugation steps were carried out at 4100 rpm for 30 minutes until the pH of the supernatant reached approximately 7. The dispersed sample was then placed in 100 mL ethanol and subjected to sonication (FS-300N Ultrasonic Homogenizer) for 20 minutes under a nitrogen atmosphere. Post-sonication, the sample was dried in a vacuum oven at 60 °C for 24 hours.

2.4. Adsorption Procedure

In the batch adsorption experiments, the effects of the solution's initial pH, the amount of adsorbent, and the initial dye concentration on the removal efficiency of BR 46 dye were analyzed. The dye solutions were prepared at the desired concentrations by diluting a stock solution. After adjusting the pH of the prepared dye solutions, specific amounts of adsorbent were added, and the mixtures were placed in an orbital shaker (Gallenkamp) at a constant temperature and agitated at 180 rpm. Samples were taken at predetermined intervals and centrifuged using a Nüve 400 NF centrifuge at 4100 rpm for 2 minutes to separate the solid and liquid phases. The absorbance of the liquid samples was measured with a PerkinElmer UV/Vis Lambda 365 spectrophotometer, and dye concentrations were determined using a previously established calibration curve. The initial phase of the adsorption experiments investigated the effect of pH on dye removal by varying the pH levels while keeping other parameters constant. The pH was adjusted to the desired levels using dilute H_2SO_4 and NaOH solutions. Next, the effect of different amounts of adsorbent was studied to understand its impact on dye removal. Finally, the influence of the initial dye concentration was assessed at concentrations ranging from 50 to 100 mg/L. The removal rate (R, %) (Eq. 2.1) was calculated using the formula:

$$R (\%) = 100 \times \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2.1)$$

Where C_0 (mg/L) and C_t (mg/L) are the initial concentration of the solution (mg/L) and the concentration of the solution at time t.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of $Ti_3C_2T_x$

Figure 1 displays the matching XRD patterns of MAX and MXene for comparison. The shift in intensity peak at 37.91° is substantially smaller, suggesting that Al layers in Ti_3AlC_2 can be removed efficiently and with ease [22]. The MAX precursor's strongest signals of 38.69° (104 plane) and 19.08° (004 plane) vanish, and the Al layers are nearly etched away [23]. The planes of Ti_3C_2 (0 0 8), (0 10), and (1 1 0) correspond to the typical peaks (Fig. 1) of Ti_3C_2 at $2\theta = 34.65^\circ$, 41.79° , and 60.6° , respectively [24].

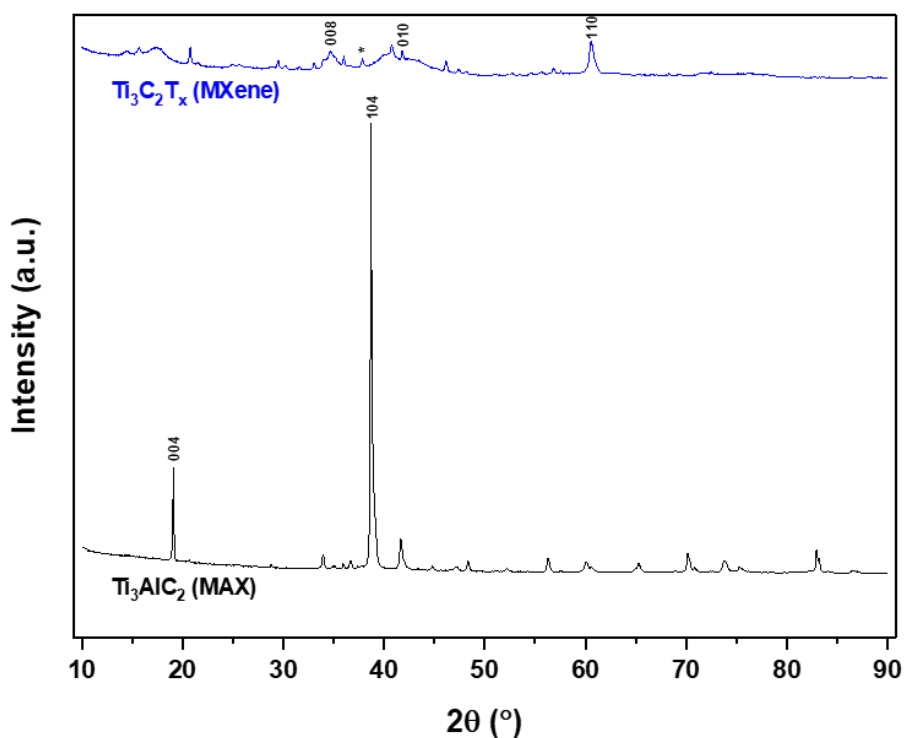


Figure 1. Patterns of Ti_3AlC_2 (MAX) and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) X-ray diffraction (XRD)

The SEM pictures of the synthesized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ before and after adsorption are displayed in Figures 2(a) and (b), respectively. As observed in Figures 2(a) and 2(b), the SEM images indicate significant morphological changes before and after the adsorption process. In particular, the etching of the A-layer and the disintegration of the weak M–A connection in the MAX phase result in a unique accordion-like multilayer structure, as seen in Figures 2(a) and (b) [25]. Before adsorption, the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ surface exhibits a well-defined layered structure. After adsorption, the layered structure appears slightly more compacted or obscured, possibly due to the coverage of dye molecules (BR 46) on the surface. These changes confirm the effective interaction of BR 46 dye with the active sites on the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ surface, suggesting successful adsorption and structural modification during the process.

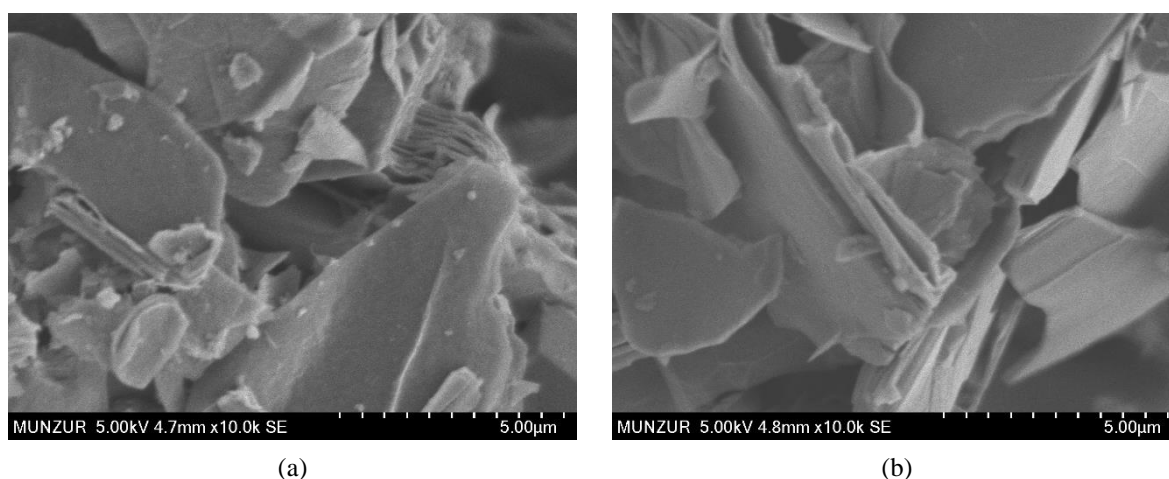


Figure 2. SEM pictures of $Ti_3C_2T_x$ (a) before adsorption and (b) following adsorption

The FTIR spectra of $Ti_3C_2T_x$ before and after BR 46 adsorption (Fig. 3) highlight the presence of key functional groups on the MXene surface. The peak at 3045 cm^{-1} before adsorption is attributed to O-H stretching, confirming the presence of hydroxyl groups on the material surface. The strong O=C=O stretching peak at 2322 cm^{-1} before adsorption suggests the existence of carboxyl or related functional groups, which are protonated at low pH, enhancing electrostatic interactions with BR 46 molecules. After adsorption, the O=C=O peak shifts to 2363 cm^{-1} , reflecting interactions between the dye molecules and the MXene surface. Additionally, the peak at 582 cm^{-1} corresponds to C-Cl stretching, validating the successful synthesis of $Ti_3C_2T_x$ through $LiF+HCl$ etching. The appearance of a strong C-Br stretching peak at 575 cm^{-1} after adsorption indicates a chemical interaction between BR 46 and the MXene material, further supporting the adsorption process.

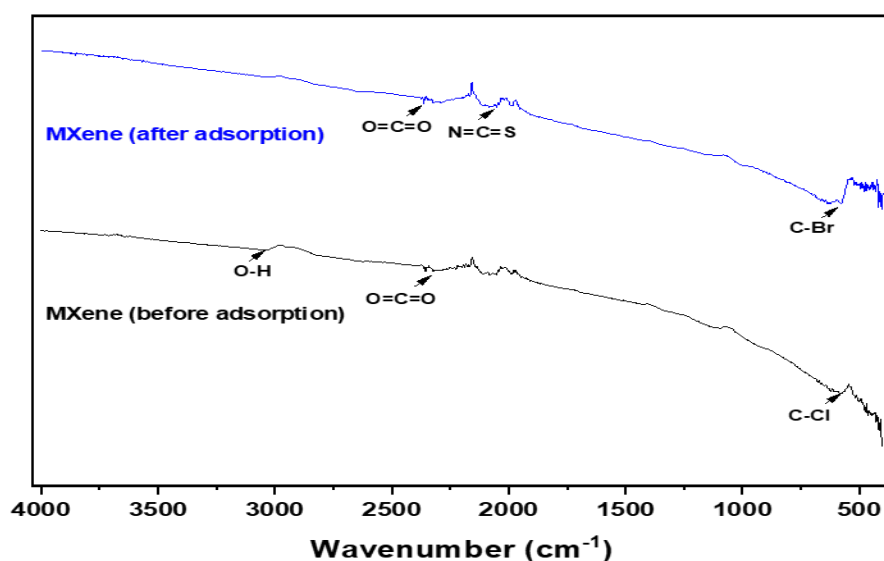


Figure 3. The $Ti_3C_2T_x$ FTIR spectra both before and following BR 46 adsorption

3.2. Adsorption performance of $Ti_3C_2T_x$ on BR 46

3.2.1. Effect of initial pH

The experiment was conducted with an initial concentration of 50 mg/L of BR 46 and a pH between 2 and 11. Figure 4 illustrates the effect of initial pH on the adsorption efficiency of BR 46 dye, with the natural pH of the solution measured at approximately 5.5. The results show that adsorption efficiency is highest at pH 2, where nearly 100% removal is achieved in a short period. As the pH increases, adsorption efficiency generally decreases, consistent with the protonation and deprotonation behavior of the surface functional groups. This was caused by the material's surface's reactive functional groups, like hydroxyl and carboxyl groups, being protonated at low pH. In the meanwhile, H^+ and BR 46 in the solution were competently adsorbed by BR 46, a cationic dye [26]. However, an anomalous dip in adsorption efficiency is observed at pH 7, where the lowest removal efficiency occurs. $Ti_3C_2T_x$'s adsorption effectiveness on BR 46 exhibited a slight upward trend between pH 7.0 and pH 11.0. This was mostly caused by the $Ti_3C_2T_x$ surface hydroxyl groups gradually deprotonating as the pH rose. $Ti_3C_2T_x$ and positively charged BR 46 were able to interact more electrostatically as a result of the increased negative charges on its surface [27]. For the experiments that followed, pH 2 was selected because of its great adsorption effectiveness.

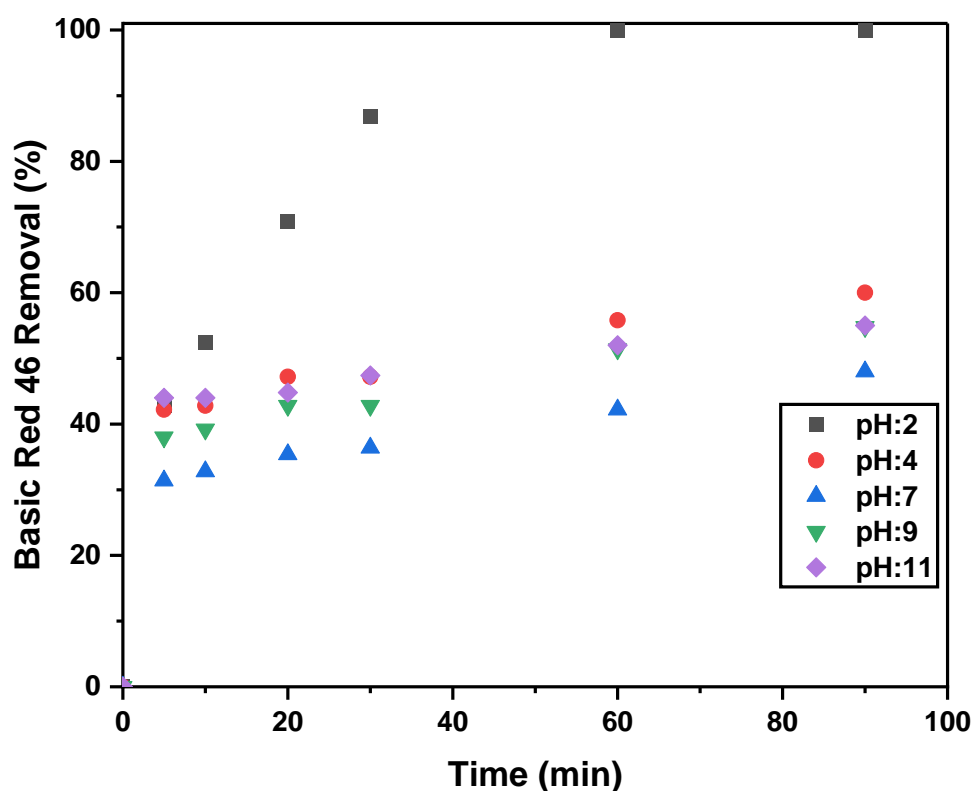


Figure 4. Effect of the solution pH on BR 46 adsorption by $Ti_3C_2T_x$ (conditions: BR 46 concentration = 50 mg/L, temperature = 25°C, and MXene concentration = 2 g/L)

3.2.2. Effect of MXene dosage

To investigate how adsorbent dosage affected the adsorption process, 1, 2, 4, 6, and 8 g/L of MXene were sequentially added to the solution under the following conditions: 50 mg/L initial BR 46 concentration at 25 °C, 90 min of adsorption contact time. Up until a certain point, Figure 5 illustrates how improving the MXene dosage enhances the adsorption efficiency [28]. A dose of 2 g/L of MXene was optimum. As seen in Figure 5, the adsorption efficiency does not increase significantly beyond this dosage. Similarly, it has been reported that as the adsorbent dosage increases beyond a certain point, the adsorption intensity remains constant, and the adsorption amount becomes independent of the adsorbent dose [29]. At 2 g/L, the adsorption sites on MXene reached saturation, which caused the adsorption efficiency to flatten. No discernible improvement was achieved when additional MXene was added since it did not increase the number of accessible sites for BR 46 to adsorb [30]. For the next experiment, a 2 g/L MXene dosage was used based on the economy and adsorption efficiency.

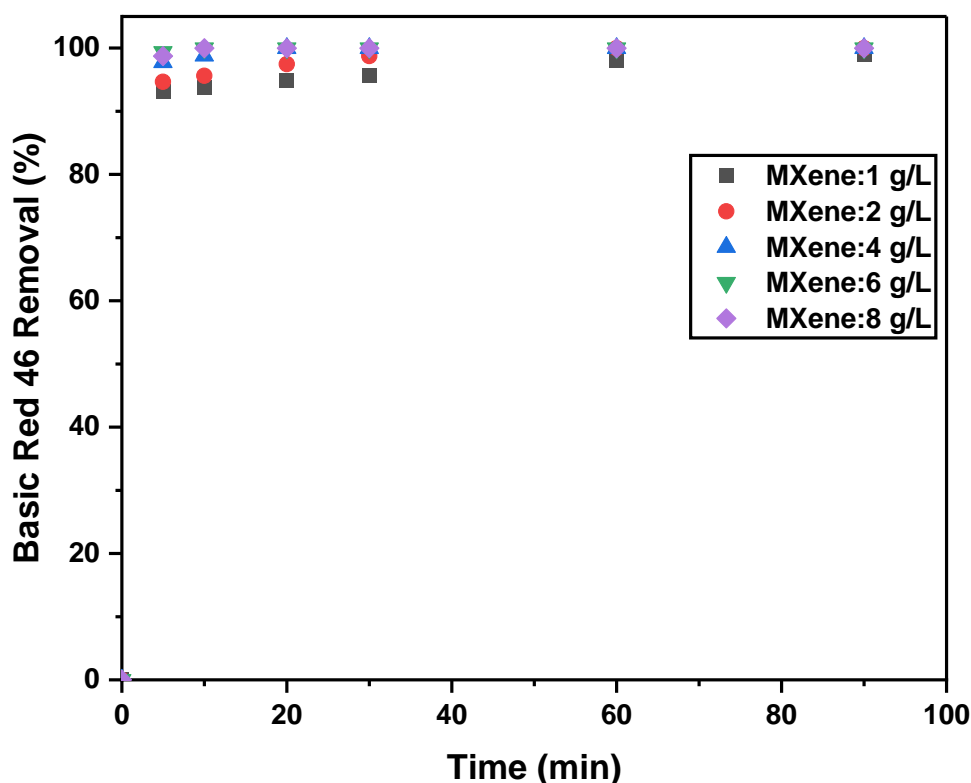


Figure 5. Effect of the MXene dosage on BR 46 adsorption by $Ti_3C_2T_x$ (conditions: BR 46 concentration = 50 mg/L, temperature = 25°C, and pH = 2)

3.2.3. Effect of initial BR 46 concentration

Figure 6 shows the BR 46 removal efficiency with MXene versus time for initial BR 46 concentrations of 50, 75, and 100 mg/L. Experiments were performed under constant conditions (MXene dosage: 2 g/L; pH: 2; temperature: 25 °C). Higher initial concentrations of BR 46 achieved higher

removal percentages over time. Equilibrium adsorption capacity increased with higher initial concentrations of BR 46 (Table 1). This is seen as the adsorption capacity reaches higher values at higher initial concentrations. This suggests that the adsorption process is driven by the presence of active sites on MXene and the concentration gradient [31]. Higher initial concentrations have also been shown to enhance the driving force of the concentration gradient, facilitating faster diffusion of the adsorbate to the adsorbent surface and increasing the adsorption capacity until saturation is reached [32].

Table 1. The equilibrium uptake capacities and adsorption efficiencies obtained at different initial BR 46 concentrations

C_0 mg/L	q_e mg/g	Adsorption (%)
50	24.99	99.98
75	37.19	99.16
100	47.05	94.1

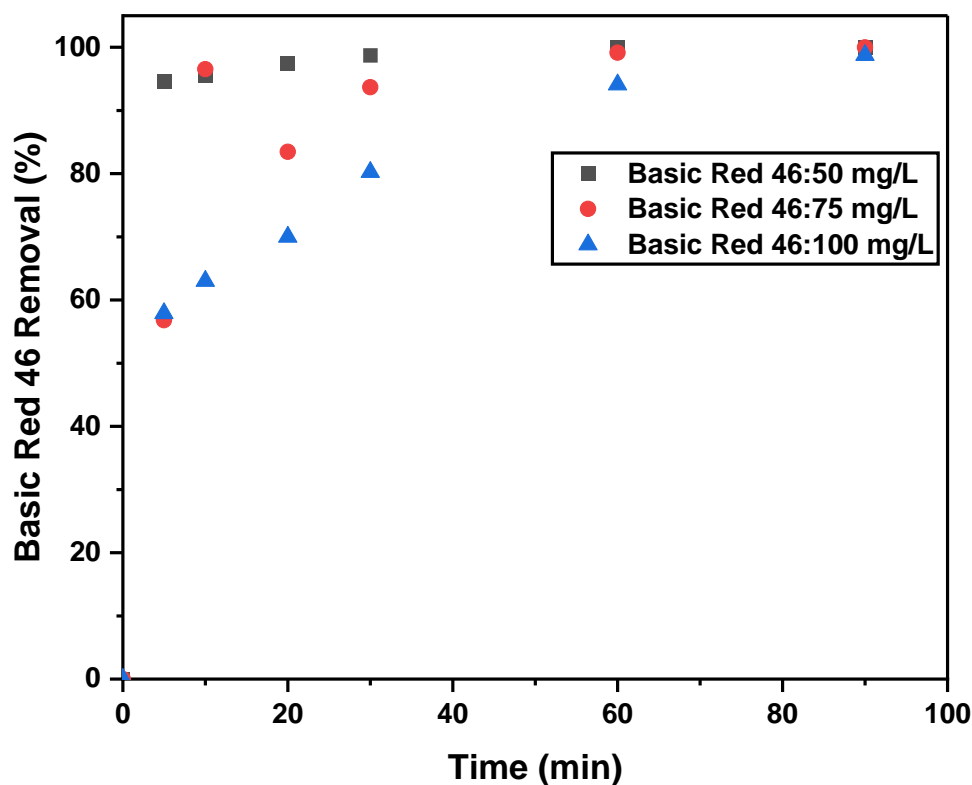


Figure 6. Effect of initial BR 46 concentration on BR 46 adsorption by $Ti_3C_2T_x$ (conditions: MXene concentration = 2 g/L, temperature = 25 °C, and pH = 2)

4. Conclusions

This study successfully demonstrates the high adsorption capacity of $Ti_3C_2T_x$ MXene for the removal of BR 46 dye from aqueous solutions. The synthesis of $Ti_3C_2T_x$ from the Ti_3AlC_2 MAX phase using $LiF+HCl$ was confirmed through FTIR, XRD, and SEM characterization, showing the formation of a typical accordion-like multilayer structure conducive to adsorption. Maximum BR 46 removal efficiency of 99.98% was achieved under optimal conditions of pH 2, 2 g/L $Ti_3C_2T_x$ dosage, 50 mg/L BR 46 concentration, and 60 min contact time. The findings of the study highlight the potential of $Ti_3C_2T_x$ MXene as a highly effective adsorbent in removing toxic dyes from wastewater and offering a promising solution for environmental pollution control. The high adsorption efficiency, stability, and relatively simple synthesis of MXene make it a suitable option for practical applications in wastewater treatment.

Conflict of Interest

The Authors report no conflict of interest relevant to this article.

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Hashemi, S. H., & Kaykhali, M. (2022). Azo dyes: sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods. In *Emerging freshwater pollutants* (pp. 267–287). Elsevier.
- [2] Chadha, P., Mehra, S., & Singh, M. (2021). Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings. *Toxicology International (Formerly Indian Journal of Toxicology)*, 165–176.
- [3] Mojiri, A., Zhou, J. L., KarimiDermeni, B., Razmi, E., & Kasmuri, N. (2023). Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the removal of dyes from water and wastewater: progress, challenges, and future perspectives. *Processes*, 11(3), 855.
- [4] Lekhak, U. M. (2023). Ecotoxicity of synthetic dyes. In *Current Developments in Bioengineering and Biotechnology* (pp. 45–67). Elsevier.
- [5] Khan, M. D., Singh, A., Khan, M. Z., Tabraiz, S., & Sheikh, J. (2023). Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103579.
- [6] Vaiano, V., & De Marco, I. (2023). Removal of azo dyes from wastewater through heterogeneous photocatalysis and supercritical water oxidation. *Separations*, 10(4), 230.

- [7] 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.
- [8] Periyasamy, A. P. (2024). Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(2), 495.
- [9] Abdollahi Ghahi, N., Nohekhan, M., Rezazadeh Azari, F., Rezaei Fard, B., Bakhtiari Ramezani, M., Beigmohammadi, N., Aghamiri, S. Z., & Abdollahi Dargah, M. (2022). Degradation of basic red 46 dye from color wastewater using cold atmospheric plasma. *Journal of Nuclear Research and Applications*, 2(4), 21–24.
- [10] Ganaie, R. J., Rafiq, S., & Sharma, A. (2023). Recent advances in physico-chemical methods for removal of dye from wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1110(1), 12040.
- [11] Islam, A., Teo, S. H., Taufiq-Yap, Y. H., Ng, C. H., Vo, D.-V. N., Ibrahim, M. L., Hasan, M. M., Khan, M. A. R., Nur, A. S. M., & Awual, M. R. (2021). Step towards the sustainable toxic dyes removal and recycling from aqueous solution-A comprehensive review. *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105849.
- [12] Rial, J. B., & Ferreira, M. L. (2021). Challenges of dye removal treatments based on IONzymes: Beyond heterogeneous Fenton. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102065.
- [13] Wiśniewska, M., Chibowski, S., Wawrzekiewicz, M., Onyszko, M., & Bogatyrov, V. (2022). CI Basic Red 46 removal from sewage by carbon and silica based composite: equilibrium, kinetic and electrokinetic studies. *Molecules*, 27(3), 1043.
- [14] Alam, M. S., Chowdhury, M. A., Khandaker, T., Hossain, M. S., Islam, M. S., Islam, M. M., & Hasan, M. K. (2024). Advancements in MAX phase materials: structure, properties, and novel applications. *RSC Advances*, 14(37), 26995–27041.
- [15] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. In *MXenes* (pp. 15–29). Jenny Stanford Publishing.
- [16] Huang, P., & Han, W.-Q. (2023). Recent advances and perspectives of lewis acidic etching route: an emerging preparation strategy for MXenes. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 68.
- [17] Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78–81.

- [18] Gopalram, K., Kapoor, A., Kumar, P. S., Sunil, A., & Rangasamy, G. (2023). MXenes and MXene-Based Materials for Removal and Detection of Water Contaminants: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(17), 6559–6583.
- [19] Irfan, S., Khan, S. B., Din, M. A. U., Dong, F., & Chen, D. (2023). Retrospective on Exploring MXene-Based Nanomaterials: Photocatalytic Applications. *Molecules*, 28(6), 2495.
- [20] Maleski, K., Mochalin, V. N., & Gogotsi, Y. (2017). Dispersions of two-dimensional titanium carbide MXene in organic solvents. *Chemistry of Materials*, 29(4), 1632–1640.
- [21] Alhabeb, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S., & Gogotsi, Y. (2017). Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene). *Chemistry of Materials*, 29(18), 7633–7644.
- [22] Demirelli, K., Barim, E., Çelik, A., Yegin, M., Aksoy, Y., Hanay, Ö., & Hasar, H. (2024). Photoresponse, thermal and electrical behaviors of MXene-based polysulfone nanocomposite. *Polymer Bulletin*, 1–22.
- [23] Yan, P., Zuo, Z., Hou, M., Zhao, S., & Zhang, Z. (2023). MXene/nano-sized carbide-derived carbon composite with enhanced supercapacitive performance in acidic electrolyte. *Ionics*, 29(1), 411–418.
- [24] Lu, X., Zhu, J., Wu, W., & Zhang, B. (2017). Hierarchical architecture of PANI@ TiO₂/Ti₃C₂T_x ternary composite electrode for enhanced electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 228, 282–289.
- [25] Wang, R., Cao, H., Yao, C., Peng, C., Qiu, J., Dou, K., Tsidaeva, N., & Wang, W. (2023). Construction of alkalized MXene-supported CoFe₂O₄/CS composites with super-strong adsorption capacity to remove toxic dyes from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 624, 157091.
- [26] Yan, J., Liu, P. F., Wen, H. X., & Liu, H. J. (2022). Effective Removal of Basic Red 46 with Ti₃C₂ Powder Modified with Citric acid. *ChemistrySelect*, 7(29), e202201733.
- [27] Li, Z., Li, J., Tan, J., Jiang, M., Fu, S., Zhang, T., & Wang, X. (2022). In situ synthesis of novel peroxy-functionalized Ti₃C₂T_x adsorbent for aqueous pollutants removal: Role of oxygen-containing terminal groups. *Chemosphere*, 286, 131801.
- [28] Humelnicu, D., Ignat, M., & Sucheș, M. (2015). Evaluation of Adsorption Capacity of Montmorillonite and Aluminium-pillared Clay for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Acta Chimica Slovenica*, 62(4).
- [29] Nezami, S., Ghaemi, A., & Yousefi, T. (2024). Experimental exploring of Ti₃C₂T_x MXene for efficient and deep removal of magnesium in water sample. *Scientific Reports*, 14(1), 27508.

[30] Sen, N., Shefa, N. R., Reza, K., Shawon, S. M. A. Z., & Rahman, M. W. (2024). Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath. *Scientific Reports*, *14*(1), 5349.

[31] Basu, S., Ghosh, G., & Saha, S. (2018). Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design. *Process Safety and Environmental Protection*, *117*, 125–142.

[32] Li, J., Dong, X., Liu, X., Xu, X., Duan, W., Park, J., Gao, L., & Lu, Y. (2022). Comparative study on the adsorption characteristics of heavy metal ions by activated carbon and selected natural adsorbents. *Sustainability*, *14*(23), 15579.

Araştırma Makalesi

Hardox 500 Çeliğinin Delinmesinde Minimum Miktarda Yağlama Yönteminin Yüzey Pürüzlülüğü ve Kesme Sıcaklığına Olan Etkisinin İncelenmesi

Aybars MAHMAT 

Gönderim: 22.07.2024

Kabul: 01.10.2024

Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye; aybarsmahmat@munzur.edu.tr

Özet: Hardox 500 aşınma ve kırılmalara karşı dirençli, yüksek sertlik ve mekanik mukavemete sahip sertleştirilmiş bir çeliktir. Bu yüksek mekanik özellikler bu malzemenin işlenebilirliğini sınırlamaktadır. Bu çalışmanın amacı işlenmesi zor olan Hardox 500 çeliğine farklı soğutma yöntemleri ve işleme parametrelerinin uygulanmasıyla işlenebilirliğini artırmaktır. Endüstriyel açıdan önemli bir malzeme olan Hardox 500 çeliğinin çeşitli kesme ortamları kullanılarak işlenebilirliğini artırmak amaçlanmıştır. Farklı ilerleme hızları, kesme hızları ve soğutma yöntemlerinin yüzey pürüzlülüğüne, kesme sıcaklıklarına, takım aşınmasına olan etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre Minimum miktarda yağlama (MMY) yöntemi yüzey kalitesini artırdığı ve yan yüzey aşınması ile kesme sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür. Kuru koşullara göre MMY yöntemi kullanılarak yüzey pürüzlülüğünde yaklaşık %20-30, kesme sıcaklığında yaklaşık %15-35 yan yüzey aşınmasında %22-30 oranında iyileşme elde edilmiştir. Yüzey kalitesini optimize etmek için yüksek kesme hızı ve düşük ilerleme hızlarının seçilmesi gerektiği görülmüştür. Yüksek kesme hızı ve ilerleme hızı sürünmeyi artırarak sıcaklığı artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Delme; Hardox 500; kesme sıcaklığı; MMY; yüzey pürüzlülüğü

Investigation of the Effect of Minimum Amount of Lubrication Method on Surface Roughness and Cutting Temperature in Drilling Hardox 500 Steel

Abstract: Hardox 500 is a hardened steel that is resistant to wear and breakage, has high hardness and mechanical strength. These high mechanical properties limit the processability of this material. The aim of this study is to increase the machinability of Hardox 500 steel, which is difficult to process, by applying different cooling methods and processing parameters. A new approach has been applied using various cutting media to increase the machinability of Hardox 500 steel, an industrially important material. The effects of different feed rates, cutting speeds and cooling methods on surface roughness, cutting temperatures and tool wear were examined. According to experimental results, it has been observed that the minimum amount of lubrication (MMY) method improves the surface quality and reduces flank wear and cutting temperatures. Compared to dry conditions, by using the MMY method, approximately 20-30% improvement in surface roughness, approximately 15-35% improvement in cutting temperature, 22-30% improvement in flank wear was achieved. It has been observed that high cutting speed and low feed rates should be selected to optimize surface quality. High cutting speed and feed rate increased the temperature by increasing the friction.

Keywords: Cutting temperature; drilling; Hardox 500; MQL; surface roughness

1. Giriş

Yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip olan malzemelerin endüstride kullanımı yaygındır ve kullanım ömrü önemlidir [1]. Yüksek tokluk ve sertliğe sahip olan Hardox çeliği karbon ve alaşım elementlerinin (Mn, Cr, Ni, Mo, B) birleşiminden dolayı martenzit yapı oluşturmak için özel bileşime sahip bir levhadan elde edilir [2–4]. Yüksek mekanik özelliklerinden dolayı kırıcıların ve dişlilerin çalışma ömrünü artırmak için kullanılmaktadır [5,6]. Yüksek mukavemet, süneklik ve tokluk Hardox çeliklerinin işlenebilirliğini etkilemektedir [7]. İşleme esnasında yüksek kesme kuvvetleri oluştururken kesme sıcaklığını artırarak takım aşınmasını artırır [8]. Talaş yüzeyinde birikme tabakasının oluşması nedeniyle Hardox çeliklerinin işlenmesinde zorluklar yaşanmaktadır [9].

İşleme, bir iş parçasının teknik gerekliliklere uygun olarak son şekil ve boyuta getirildiği çeşitli süreçlerden biridir. Bunlar arasında, delme işlemi delik oluşturmada önemli bir rol oynar. Kesme bölgesindeki sürtünme ve kesme bölgesi sıcaklığı delmede işleme performansını etkiler [10]. Kesme bölgesi sıcaklığının artması takım ömrünün azalmasını ve yüzey kalitesinin bozulmasına yol açar [11]. Bu olumsuz durum kesme sıvısı kullanılarak giderilebilir. Delme işleminde talaşlı imalatta kesme sıvılarıyla soğutma sıvısı uygulanmaktadır. Ancak modern endüstride kullanılan kesme sıvıları çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu sebeple çevre üzerindeki bu olumsuz etkileri önlemek için farklı soğutma yöntemlerine yönelik çalışmalar geliştirilmiştir. Metal kesme sıvısının azaltılması bu sorunlara çözüm yolu olarak kabul edilmiştir [12]. Önerilen alternatif yöntemler arasında kuru, basınçlı ve minimum miktarda yağlama (MMY) yöntemleri delme işlemlerine uygulanmaya başlanmıştır. MMY yönteminde kesme bölgesine soğutma sıvısının ulaşması için yüksek hava basıncı uygulanır. Bu sayede az miktarda soğutma sıvısı kesme bölgesine ulaşarak bir yağ filmi oluşturulur. Bu yağ filmi kesme bölgesindeki talaşların atılması esnasında tekrarlanan yükü azaltarak kesme kuvvetini düşürür [13]. MMY tekniği kesme sıvısı tüketimini en aza indirdiği, çevre ve operatör sağlığı üzerine etkileri azalttığı için sürdürülebilir ve çevre dostu bir soğutma tekniği kabul edilir [14]. MMY yönteminin işlenebilirlik üzerindeki etkileri üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bhowmick vd.[15] magnezyum alaşımlarının mikro delmesinde MMY ve kuru işleminin takım aşınmasına ve itme kuvvetine olan etkisini incelemişlerdir. MMY yönteminin kuru işlemeye göre takım aşınmasını ve itme kuvvetini azalttığını belirlemişlerdir. Nam ve Lee [16] MMY yönteminin titanyum alaşımlarının delinmesinde itme kuvvetlerini ve delme torklarını minimuma indirdiği sonucuna varmışlardır. Sun vd. [17] MMY yönteminin takım ömrünü kuru işlemeye göre %80 oranında artırdığını belirlemişlerdir. Chatha vd. [18] yüksek hızlı çelik takımını kullanarak MMY yöntemiyle Al 6063'ün delme performansını incelediler. MMY yönteminin sürtünme kuvvetini azalttığı ve böylece kesme sıcaklığını azaltarak takım ömrünü artırdığını gözlemlemişlerdir.

Kesme sıcaklığı ve kesici takım aşınması Hardox çelikleri gibi işlenmesi zor olan malzemelerin işlenmesinde önemli kriterlerdir. Yapılan incelemelerde Hardox 500 çeliğinin delme ile işlenmesinde MMY yönteminin uygulandığı çok az çalışma olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada Hardox 500 çeliğinin delinmesinde iki farklı soğutma yöntemi (kuru, MMY) ve farklı kesme parametrelerinin (kesme hızı, ilerleme hızı) kesme sıcaklığı ve takım ömrüne olan etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Delme deneyleri için kurulum modeli Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneyler CNC frezede (Jetco 3 axis CNC- Çin) gerçekleştirildi. Kesme sıcaklığını ölçmek için termal kamera (Testo 883; Almanya), iş parçasında oluşan ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri profilometre (MİTUTOYO-SJ-20, Japonya) yardımıyla ölçülmüştür. Soğutma sisteminde WERTE marka STN 40 model minimum miktarda yağlama ünitesi kullanılmıştır. Sistemde ayrıca soğutma sıvısının kesme bölgesine aktarılması için basıncı sağlayan kompresör kullanılmıştır. Kesme sıvısında hazırlama 1/20 oranında boraks-etilen glikol karışımı içerisine hacimce % 1 oranında nano boyutlu Al₂O₃ partikül eklenmiştir. Karışımdaki Al₂O₃ nano partiküller 50-100 nm boyutlarındadır. Delme deneylerinde 100x90x10 mm boyutlarında iş

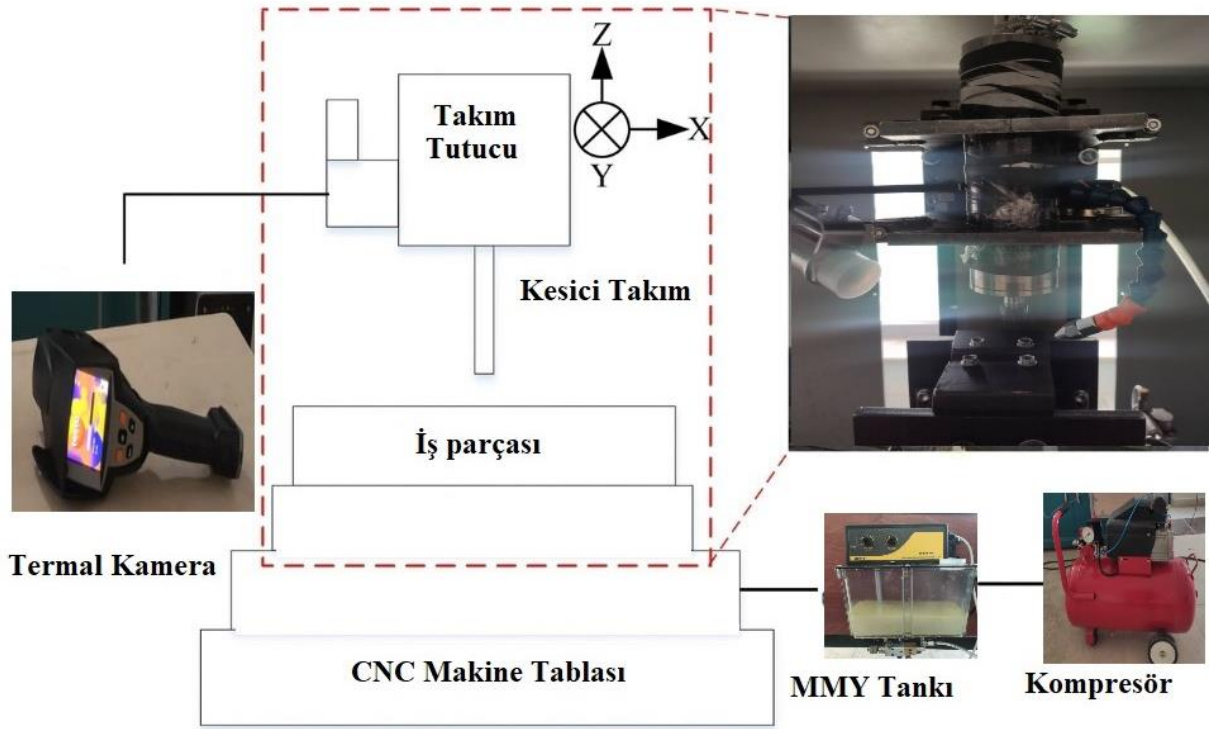
parçaları kullanılmıştır. Hardox 500 çeliğinin kimyasal özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Net gözlemler yapmak için her deneyde kullanılmamış 10 mm çapında HSS kesici takımlar kullanılmıştır. Kesme parametrelerinin etkilerinin değerlendirilmesi için üç farklı kesme hızı (25, 35, 45 m/dak), üç ilerleme hızı (0,03, 0,06, 0,09 mm/dev) ve iki soğutma yöntemi (kuru, MMY) olmak üzere 18 adet deney gerçekleştirilmiştir. Her deney numunesinde 6 adet delme yapılmıştır. Kesici takımların takım aşınma değeri ölçülürken 5 adet ölçüm sonundaki aşınma değerleri optik mikroskop (Nikon Eclipse MA100; Japonya) ile ölçülmüştür. Deneysel parametreler Tablo 2’de verilmiştir. Şekil 2’de kesici takım ve delme sonrasındaki iş parçasının fotoğrafı verilmiştir.

Tablo 1. *Hardox 500 çeliğinin mekanik özellikleri ve kimyasal bileşimi*

Element	Ağırlıkça	Parametre	Değer
Fe	93,765	Akma dayanımı (MPa)	1250
C	0,3	Çekme dayanımı (MPa)	1400
Si	0,7	Uzama (%)	10
Mn	1,6	Sertlik aralığı (HBW)	470-530
P	0,02	Sertlik aralığı (HRC)	49-50
S	0,01		
Cr	1,5		
Ni	1,5		
Mo	0,6		
B	0,005		

Tablo 2. *Deneysel parametreler*

Parametre	Birimler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Kesme hızı	(m/dak)	25	35	45
Soğutma yöntemi	-	Kuru	MMY	
İşleme yöntemi	-	Geleneksel		
İlerleme hızı	(mm/dev)	0,03	0,06	0,09



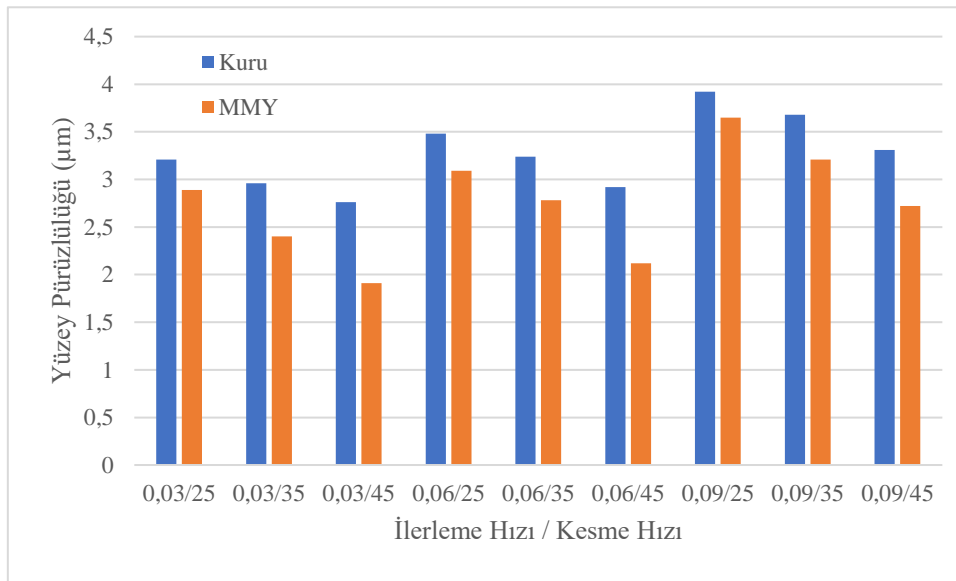
Şekil 2. Kesici takım ve iş parçası

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yüzey pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü iş parçası yüzey kalitesi değerlendirmesi için önemli bir parametredir. Yüzey pürüzlülüğü iş parçasının yorulma mukavemetini, temas sertliğini ve korozyon direncini etkileyebilir

[19,20]. Düşük yüzey kalitesi iş parçası performansını bozar ve iş parçası beklenen ömründen önce bozulur [21]. Çeşitli işleme parametrelerinin delme performansını değerlendirmek için farklı kesme hızı, ilerleme hızı ve soğutma yöntemlerinin yüzey pürüzlülüğüne olan etkisi incelenmiştir. Olası yüzey pürüzlülük ölçüm hatalarını minimize etmek amacıyla her bir test numunesinin 5 farklı bölgesinden alınan ölçümlerin ortalaması dikkate alınmıştır. Şekil 3'e göre yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde kesme hızının artmasıyla ve ilerleme hızlarının azalmasıyla yüzey kalitesinin arttığı görülmektedir. Bu Hardox 500 çeliğinin yüzey kalitesini optimize etmek için yüksek kesme hızı düşük ilerleme hızlarının seçilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. İlerleme hızlarının artması kesici takımın iş parçasından hızla talaş alması nedeniyle iş parçası yüzeyinde oluklar ve tepecikler oluşturmasıyla açıklanabilir [22]. Kesme hızının artması kesici takım üzerinde talaş yığılmasını önleyerek yüzey kalitesini iyileştirir [23]. Şekil 3'de görüldüğü gibi 0.03 mm/dev ilerleme hızı ve 45 m/dak kesme hızı değerlerinde 1,91 μm yüzey pürüzlülük değeriyle en düşük değer elde edilmiştir. Bu değer MMY işleme koşullarındadır. Her ilerleme hızı ve kesme hızı değerlerinde MMY ile elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri kuru ile işlemeye göre düşüktür. MMY yönteminin yağlama ve soğutma etkisi nedeniyle kesme bölgesinde sıcaklığı, takım aşınmasını ve sürtünmeyi azalmasından dolayı yüzey kalitesi artar [24]. Ayrıca MMY'nin iş parçası üzerinde oluşturduğu koruyucu filmin yüzeyde yapışma ve kimyasal reaksiyonları engeller [25]. Bundan dolayı kesme bölgesindeki kuru ortama kıyasla titreşim eğilimini, termal etkileri ve sürtünme kuvvetlerini engeller. Yüzey pürüzlülük değerleri kıyaslandığında kuru-MMY arasında yaklaşık %20-%30 oranında daha iyi yüzey kalitesi elde edilmiştir.

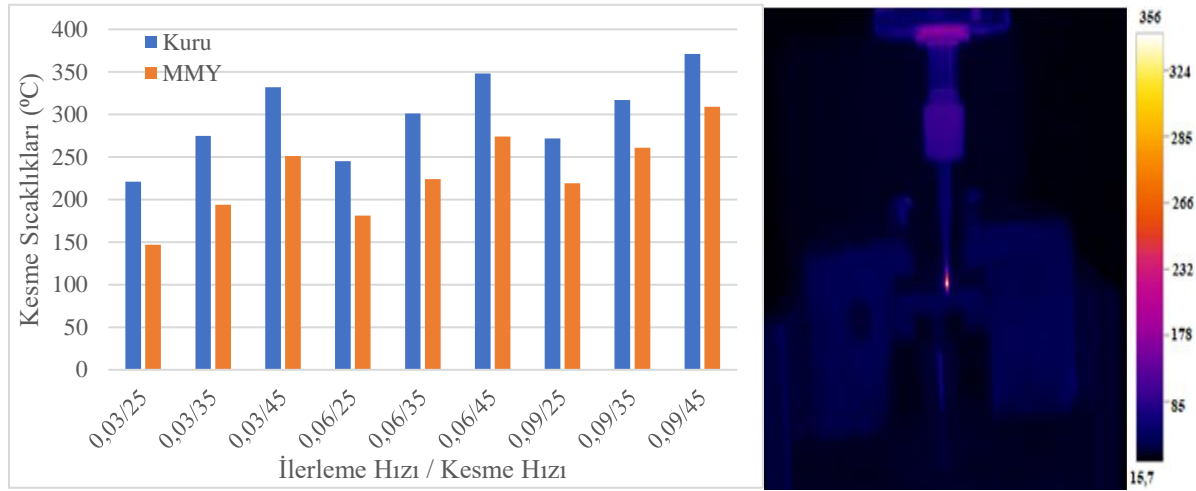


Şekil 3. Farklı soğutma ve işleme koşullarındaki yüzey pürüzlülük değerleri

3.2. Kesme sıcaklıkları

Talaşlı imalatta kesici takımın iş parçasından talaş kaldırması esnasında kesme bölgesindeki iş parçası-kesici takım arasında oluşan sürtünme nedeniyle sıcaklık artmaktadır [26]. Kesme bölgesi sıcaklığının artışı takım ömrünü ve aşınmasını önemli bir şekilde etkilemesinden dolayı talaşlı imalatta önemlidir [27]. Kesme sıcaklıkları ayrıca yüzey kalitesinde etki eder. Bu nedenle yüzey kalitesini artırmak ve takım aşınmasını azaltmak için sürtünmeyi ve kesme bölgesi sıcaklığını azaltmak gerekir [28]. İşlenebilirliğin artırılması için kesici takımın iş parçasına temas ettiği bölgedeki sıcaklığın azalması gerekmektedir [29]. Etkili soğutma ve işleme yöntemlerinin kullanılması işleme performansını ve kesme sıcaklıklarını önemli ölçüde iyileştirebilir [30]. Bu yöntemlerden biri olan MMY soğutma yön-

temi çevre dostu olma, takım ömrünü iyileştirme, kesme sıcaklığını azaltma, yüzey kalitesini iyileştirme ve maliyetleri düşürme gibi avantajları olan bir yöntemdir [31]. Literatürdeki araştırmalar sonucunda elde edilen bilgiler dikkate alındığında yapılan çalışma, minimum sıcaklığı ölçmek için hangi kesme parametreleri ve soğutma yöntemlerinin kullanılması gerektiğini amaçlamaktadır. Şekil 4'e göre kesme sıcaklıklar incelendiğinde ilerleme hızının ve kesme hızının artması sonucunda sürtünme katsayısının artması nedeniyle daha yüksek kesme sıcaklıkları elde edilmiştir. Kesme hızının artmasıyla kaldırılan talaş miktarının artması ve kesme bölgesindeki iş parçası-kesici takım temasının artmasıyla sıcaklığın ve sürtünmenin arttığı görülmüştür [32]. İlerleme hızının artması kesici takımın talaşla temas alanı artması sonucunda yüksek sürtünme ve sıcaklığa sebep olmuştur [33]. Kuru işleme ile delmede sıcaklıkları düşürmek etkili bir soğutma yöntemi değildir. En yüksek kesme sıcaklıkları kuru işlemede 371 °C ile 0.09 mm/dev ilerleme hızı ve 45 m/dak kesme hızında elde edilmiştir. MMY yönteminin uygulanmasıyla tüm işleme parametrelerinde kuru işlemeye göre sıcaklığı azaltmıştır. Sıcaklığın düşme sebebi kesme sıvısında yer alan nano partiküller ve diğer katkı maddeleri termal iletkenliği, ısı transfer katsayısını ve yağlama özelliklerini iyileştirmesidir [34]. Ayrıca kesme sıvısının kesme bölgesine basınçlı bir şekilde iletilmesi nedeniyle ara yüzlere daha iyi nüfuz etmesinin de etkisi vardır. Kesme sıcaklık değerleri kıyaslandığında kuru-MMY arasında yaklaşık %15-%35 oranında daha iyi kesme sıcaklıkları elde edilmiştir.

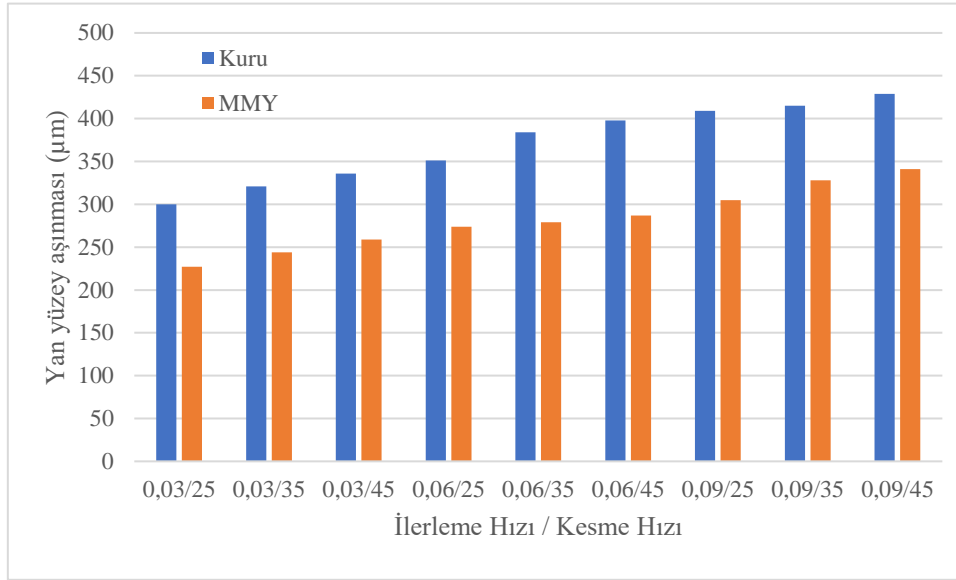


Şekil 4. Farklı soğutma ve işleme koşullarındaki kesme sıcaklık değerleri

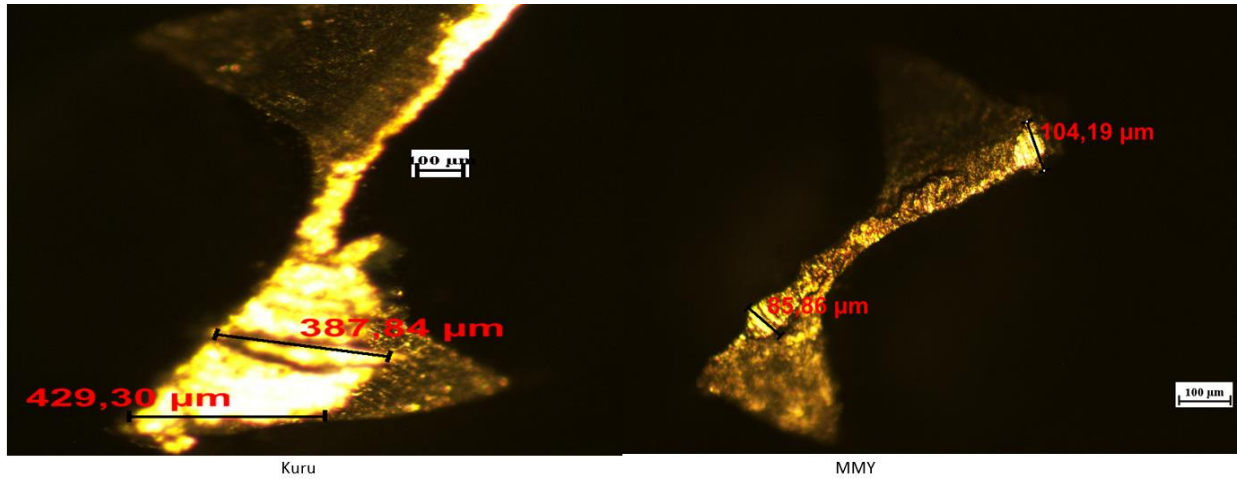
3.2. Takım aşınması

Takım aşınması talaşlı imalatta işlenebilirliğe büyük bir etkisi vardır. Talaş kaldırma işleminde sürekliliği sağlamak için başlangıç takım geometrisini korumak kritik bir görevdir. Bu nedenle takımdaki aşınma durumu üretkenliğin yanı sıra işleme verimliliğini artırmada önemli bir rol oynar [35]. Takım aşınması tek başına bir işleme süreci olarak görülse de yüzey pürüzlülüğü ve yüzey bütünlüğü gibi ürün kalitesi üzerinde de büyük etkiye sahiptir [36]. Şekil 5'de farklı kesme koşulları ve soğutma yöntemleri için takım aşınma değerleri verilmiştir. İlerleme hızı ve kesme hızının artmasıyla takım yüzey aşınma değerlerinin arttığı görülmüştür. Artan kesme hızları ve ilerleme hızları sıcaklık dahil tüm üretim enerjilerini teşvik eder ve bu durum aşınma mekanizmalarını artırarak şiddetli takım aşınmalara sebep olur [37]. Ayrıca yüksek ilerleme hızı ve kesme hızı kaldırılan talaş kesici takım-iş parçası arasında sıkıştırarak kesici takımı aşındırır. Aynı kesme parametrelerinde MMY işleme ile elde edilen takım aşınma değerleri kuru işlemeye göre düşük elde edilmiştir. MMY yönteminde kullanılan nano partiküller ve karışımdaki diğer maddeler kesme bölgesi sıcaklığını azaltarak sürtünmeyi azaltır [38]. Aynı zamanda MMY yönteminde basınçlı olarak gönderilen soğutma sıvısı kesme bölgesine daha iyi nüfuz ederek

termal gerilmeleri azaltarak takım aşınmasını azaltır. Şekil 5’de görüldüğü gibi 0.03 mm/dev ilerleme hızı ve 25 m/dak kesme hızı değerlerinde MMY ile işlemede 227 μm yan yüzey aşınma değeriyle en düşük değer elde edilmiştir. Grafikten elde edilen değerler göz önüne alındığında MMY ile işleme ile kesme bölgesindeki sürtünme ve sıcaklık azaltılarak hem aşınma ve korozyon gibi etkiler ortadan kaldırılmış hem de iş parçası yüzey kalitesini artmıştır. Hardox 500 çeliğinin delinmesinde MMY, takım yüzey aşınmasını kuru işlemeye göre yaklaşık %22-%30 oranında azaltmıştır. Şekil 6’da farklı soğutma yöntemine göre kesici takım üzerinde oluşan aşınma bölgeleri görülmektedir.



Şekil 5. Farklı soğutma ve işleme koşullarındaki takım aşınma değerleri



Şekil 6. Farklı soğutma koşullarındaki takım aşınma bölgeleri

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada Hardox 500 çeliğinin delinmesinde yüzey pürüzlülüğü ve kesme sıcaklıklarının elde edilmesinde farklı kesme parametreleri ve soğutma yöntemlerinin performansı incelenmiştir. Temel sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

- Kuru işlemeye göre MMY ile daha iyi bir yüzey kalitesi elde edilmiştir. Ortalama yüzey pürüzlülükleri kıyaslandığında kuru-MMY arasında yaklaşık %20-%30 oranında daha iyi yüzey kalitesi elde edilmiştir.

- Hardox 500 çeliğinin yüzey kalitesini optimize etmek için yüksek kesme hızı ve düşük ilerleme hızlarının seçilmesi gerektiği görülmüştür. En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri MMY ile işleme koşulları altında 0.03 mm/dev ilerleme hızı ve 45 m/dak kesme hızı değerlerinde 1.91 µm olarak ölçülmüştür.
- Kuru ortamda daha yüksek kesme sıcaklıkları görülmüştür. MMY yöntemiyle elde edilen kesme sıcaklıkları her deney parametresinde kuruya göre daha düşük elde edilmiştir. Kesme sıcaklık değerleri kıyaslandığında kuru-MMY arasında yaklaşık %15-%35 oranında daha iyi kesme sıcaklıkları elde edilmiştir.
- İlerleme hızı ve kesme hızı arttıkça kesme sıcaklık değerlerinin arttığı görülmüştür. En yüksek ölçülen kesme sıcaklığı kuru işlemede 371 °C ile 0.09 mm/dev ilerleme hızı ve 45 m/dak kesme hızında elde edilmiştir.
- Takım aşınması ilişkin değerler incelendiğinde kuru ortamda kesme sıcaklıklarını artırması nedeniyle takım aşınma değerlerini artırdığı görülmüştür. MMY yöntemi takım yüzey aşınmasını kuru işlemeye göre yaklaşık %22-%30 oranında azaltmıştır. Bu nedenle kuru ortam Hardox 500 çeliğinin delinmesinde takım aşınmasını azaltmak için en kötü seçenek olarak görülmüştür.
- Düşük ilerleme hızı ve kesme hızı takım aşınması için ideal kesme parametresi olarak belirlenmiştir. 0.03 mm/dev ilerleme hızı ve 25 m/dak kesme hızı değerlerinde MMY ile işlemede 227 µm yan yüzey aşınma değeriyle en düşük değer elde edilmiştir. İlerleme hızı ve kesme hızı soğutma yönteminden sonra ikinci etkili kesme parametresi olduğu görülmüştür.

Çıkar Çatışması

Yazar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Bensaïd, K., & Fredj, N. B. (2021). Influence of sliding speed and normal loads on the wear resistance of Hardox 500 steel ground surfaces. In *Advances in Mechanical Engineering, Materials and Mechanics: Selected contributions from the 7th International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Mechanics, ICAMEM 2019, December 16-18, 2019, Hammamet, Tunisia* (pp. 84-90). Springer International Publishing.
- [2] dos Santos Passari, É., de Souza, A. J., & Vilanova, A. M. (2023). Surface roughness analysis in finishing end milling of Hardox® 450 steel using multilayer graphene-based nanofluid. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 45(3), 147.
- [3] Ivanov, Y., Gromov, V., Konovalov, S., Kormyshev, V., Aksenova, K., & Teresov, A. (2017). Structure and properties of strengthening layer on Hardox 450 steel. *Materials Science and Technology*, 33(17), 2040-2045.
- [4] Gallina, B., Biehl, L. V., Medeiros, J. L. B., & de Souza, J. (2020). The influence of different heat treatment cycles on the properties of the steels HARDOX® 500 and STRENGTH® 700. *Revista Liberato*, 21(35), 67-74.

- [5] Duc, T. M., Long, T. T., & Van Thanh, D. (2020). Evaluation of minimum quantity lubrication and minimum quantity cooling lubrication performance in hard drilling of Hardox 500 steel using Al₂O₃ nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering*, 12(2), 1687814019888404.
- [6] Kirik, I., Balalan, Z., Imak, A., & Yaz, M. (2020). Properties of different TIG coatings of Stellite on the Hardox 450 and St 52 steel. *Materials Testing*, 62(11), 1089-1093.
- [7] Filip, A. C., Mihail, L. A., & Vasiloni, M. A. (2017). An experimental study on the dimensional accuracy of holes made by abrasive waterjet machining of Hardox steels. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 137, p. 02003). EDP Sciences.
- [8] Klocke, F., & Kuchle, A. (2009). *Manufacturing processes* (Vol. 2, p. 433). Berlin: Springer.
- [9] Salur, E. (2022). Understandings the tribological mechanism of Inconel 718 alloy machined under different cooling/lubrication conditions. *Tribology International*, 174, 107677.
- [10] Tasdelen, B., Wikblom, T., & Ekered, S. (2008). Studies on minimum quantity lubrication (MQL) and air cooling at drilling. *Journal of Materials Processing Technology*, 200(1-3), 339-346.
- [11] Alves, S. M., Barros, B. S., Trajano, M. F., Ribeiro, K. S. B., & Moura, E. J. T. I. (2013). Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. *Tribology international*, 65, 28-36.
- [12] Korkmaz, M. E., Gupta, M. K., Demirsöz, R., Boy, M., Yaşar, N., Günay, M., & Ross, N. S. (2022). On tribological characteristics of TiC rollers machined under hybrid lubrication/cooling conditions. *Tribology International*, 174, 107745.
- [13] Salur, E., Aslan, A., Kuntoglu, M., Gunes, A., & Sahin, O. S. (2019). Experimental study and analysis of machinability characteristics of metal matrix composites during drilling. *Composites Part B: Engineering*, 166, 401-413.
- [14] Eltaggaz, A., Zawada, P., Hegab, H. A., Deiab, I., & Kishawy, H. A. (2018). Coolant strategy influence on tool life and surface roughness when machining ADI. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 94, 3875-3887.
- [15] Bhowmick, S., Lukitsch, M. J., & Alpas, A. T. (2010). Dry and minimum quantity lubrication drilling of cast magnesium alloy (AM60). *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 50(5), 444-457.
- [16] Nam, J., & Lee, S. W. (2018). Machinability of titanium alloy (Ti-6Al-4V) in environmentally-friendly micro-drilling process with nanofluid minimum quantity lubrication using nanodiamond particles. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 5, 29-35.
- [17] Sun, J., Wong, Y. S., Rahman, M., Wang, Z. G., Neo, K. S., Tan, C. H., & Onozuka, H. (2006). Effects of coolant supply methods and cutting conditions on tool life in end milling titanium alloy. *Machining Science and Technology*, 10(3), 355-370.
- [18] Chatha, S. S., Pal, A., & Singh, T. (2016). Performance evaluation of aluminium 6063 drilling under the influence of nanofluid minimum quantity lubrication. *Journal of Cleaner Production*, 137, 537-545.
- [19] Yin, Q., Li, C., Dong, L., Bai, X., Zhang, Y., Yang, M., ... & Liu, Z. (2021). Effects of physicochemical properties of different base oils on friction coefficient and surface roughness in MQL

- milling AISI 1045. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 1-19.
- [20] Gupta, M. K., Boy, M., Korkmaz, M. E., Yaşar, N., Günay, M., & Krolczyk, G. M. (2022). Measurement and analysis of machining induced tribological characteristics in dual jet minimum quantity lubrication assisted turning of duplex stainless steel. *Measurement*, 187, 110353.
- [21] Khunt, C. P., Makhesana, M. A., Patel, K. M., & Mawandiya, B. K. (2021). Performance assessment of vegetable oil-based minimum quantity lubrication (MQL) in drilling. *Materials Today: Proceedings*, 44, 341-345.
- [22] Aslan, A. (2024). Machine learning models and machinability analysis for comparison of various cooling and lubricating mediums during milling of Hardox 400 steel. *Tribology International*, 109860.
- [23] Ercetin, A., Aslantaş, K., Özgün, Ö., Perçin, M., & Chandrashekarappa, M. P. G. (2023). Optimization of machining parameters to minimize cutting forces and surface roughness in micro-milling of Mg13Sn alloy. *Micromachines*, 14(8), 1590.
- [24] Saha, S., Deb, S., & Bandyopadhyay, P. P. (2021). Progressive wear based tool failure analysis during dry and MQL assisted sustainable micro-milling. *International Journal of Mechanical Sciences*, 212, 106844.
- [25] Cristino, V. A. M., Rosa, P. A. R., & Martins, P. A. F. (2010). Cutting under active and inert gas shields: A contribution to the mechanics of chip flow. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 50(10), 892-900.
- [26] Wang, Y., Li, C., Zhang, Y., Yang, M., Li, B., Jia, D., ... & Mao, C. (2016). Experimental evaluation of the lubrication properties of the wheel/workpiece interface in minimum quantity lubrication (MQL) grinding using different types of vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 127, 487-499.
- [27] Abd Halim, N. F. H., Ascroft, H., & Barnes, S. (2017). Analysis of tool wear, cutting force, surface roughness and machining temperature during finishing operation of ultrasonic assisted milling (UAM) of carbon fibre reinforced plastic (CFRP). *Procedia Engineering*, 184, 185-191.
- [28] Ni, C., & Zhu, L. (2020). Investigation on machining characteristics of TC4 alloy by simultaneous application of ultrasonic vibration assisted milling (UVAM) and economical-environmental MQL technology. *Journal of Materials Processing Technology*, 278, 116518.
- [29] Binali, R., Demirpolat, H., Kuntoğlu, M., & Salur, E. (2023). Different aspects of machinability in turning of AISI 304 stainless steel: a sustainable approach with MQL technology. *Metals*, 13(6), 1088.
- [30] Mahdavinejad, R. A., & Saeedy, S. (2011). Investigation of the influential parameters of machining of AISI 304 stainless steel. *Sadhana*, 36, 963-970.
- [31] Xavior, M. A., & Adithan, M. (2009). Determining the influence of cutting fluids on tool wear and surface roughness during turning of AISI 304 austenitic stainless steel. *Journal of materials processing technology*, 209(2), 900-909.
- [32] Singh, T., Sharma, V. K., Rana, M., Saini, A., Rooprai, R. S., & Singh, M. (2021). Multi response optimization of process variables in MQL assisted face milling of EN31 alloy steel using grey relational analysis. *Materials Today: Proceedings*, 47, 4062-4066.

- [33] Zha, X., Qin, H., Yuan, Z., Xi, L., Zhang, T., & Jiang, F. (2024). Effect of cutting feed rate on machining performance and surface integrity in cutting process of Ti-6Al-4V alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 131(5), 2791-2809.
- [34] Saidur, R., Leong, K. Y., & Mohammed, H. A. (2011). A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1646-1668.
- [35] Gupta, M. K., Niesłony, P., Sarikaya, M., Korkmaz, M. E., Kuntoğlu, M., & Królczyk, G. M. (2023). Studies on geometrical features of tool wear and other important machining characteristics in sustainable turning of aluminium alloys. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 10(4), 943-957.
- [36] Rosnan, R., Murad, M. N., Azmi, A. I., & Shyha, I. (2019). Effects of minimal quantity lubricants reinforced with nano-particles on the performance of carbide drills for drilling nickel-titanium alloys. *Tribology International*, 136, 58-66.
- [37] Ezugwu, E. O., & Okeke, C. I. (2001). Tool life and wear mechanisms of TiN coated tools in an intermittent cutting operation. *Journal of Materials Processing Technology*, 116(1), 10-15.
- [38] Khaliq, W., Zhang, C., Jamil, M., & Khan, A. M. (2020). Tool wear, surface quality, and residual stresses analysis of micro-machined additive manufactured Ti-6Al-4V under dry and MQL conditions. *Tribology International*, 151, 106408.

Araştırma Makalesi

Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Cürufu Esaslı Alkali Aktivasyonlu Kompozitlerin Yüksek Sıcaklık Performanslarının Araştırılması

Servet YILDIZ¹ , Mehmet EMİROĞLU² , Edip Furkan ÖZSOY^{3,*} 

Gönderim: 19.07.2024

Kabul: 07.11.2024

¹ Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Yapı Malzemeleri Bölümü, Elazığ, Türkiye, syildiz@firat.edu.tr

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, mehmetemiroglu@sakarya.edu.tr

³ Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, edipfurkan1470@gmail.com

*Sorumlu yazar

Özet: Öğütülmüş yüksek fırın cürufu (YFC) ve F sınıfı uçucu kül (UK) kullanılarak alkali aktivasyonlu kompozitlerin yüksek sıcaklık altındaki davranışları bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Çalışmada, alkali aktivatör olarak Na_2SiO_3 solüsyonu ile 14 mol konsantrasyonlu NaOH kullanılmıştır. Tüm karışımlarda aktivatör/bağlayıcı oranı 0.40 olarak belirlenmiş ve üretilen numuneler 90°C aktivasyon sıcaklığına tabi tutulacak şekilde ve ağırlıkça %0 UK-%100 YFC, %75 UK-%25 YFC, %50 UK-%50 YFC, %75 YFC-%25 UK ve %100 UK-%0 YFC kullanılarak seriler hazırlanmıştır. Hazırlanan taze harç numuneleri üzerinde yayılma çapı ve priz süreleri belirlenmiştir. Kalıptan çıkartılan numuneler laboratuvar ortamında 7 ve 28 gün süresince bekletildikten sonra 20°C (laboratuvar sıcaklığı), 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C yüksek sıcaklık altındaki performansları incelenmiştir. Yüksek sıcaklık uygulaması sonrasında numunelerin basınç ve eğilme dayanımları belirlenerek referans numuneyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklık öncesi ve sonrasında numunelerin mikro yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak sıcaklık artışına bağlı olarak hazırlanan kompozit numunelerin dayanımlarında düşüşler gözlemlenmiştir. En yüksek basınç dayanımı, eğilme dayanımı ve aşınma direnci %50 UK-%50 YFC içeren 20°C'de 28 gün bekletilen referans numunelerinde elde edilmiştir. En düşük değerler ise %75 YFC-%25 UK içeren 800°C'de 28 gün bekletilen numunelerde elde edilmiştir. Karışımlarda yüksek UK kullanımı ile (%75 ve %100) 800°C sıcaklık uygulaması sonrasında dayanım kaybı %30-%50 seviyelerinde kalırken YFC kullanımının yüksek olduğu serilerde yüksek sıcaklık sonrası basınç dayanımı kayıpları %60-%80 gibi yüksek değerler almıştır.

Anahtar Kelimeler: Alkali aktivasyonlu kompozitler; yüksek sıcaklık; yüksek fırın cürufu; alkali aktivatör; uçucu kül

Investigation of High Temperature Performance of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Alkali Activated Composites

Abstract: In this study, alkali activated composite specimens were prepared using ground granulated blast furnace slag (YFC) and F class fly ash (UK). NaOH with 14 mol concentration and Na_2SiO_3 solutions were used as alkaline activators. The activator/binder ratio was set as 0.40 in all mixtures and series were prepared by using 0% UK-100% YFC, 75% UK-25% YFC, 50% UK-50% YFC, 75% YFC-25% UK and

100% UK-0% YFC by weight. The produced samples were subjected to 90°C activation temperature. The demolded specimens were kept in the laboratory for 7 and 28 days and their performances under high temperatures of 20 °C (laboratory temperature), 200°C, 400°C, 600°C and 800°C were investigated. The, compressive strength, flexural strength, tests were performed after determined curing period compared with the reference specimens. In addition, SEM method was used for microstructure analysis of the samples before and after high temperature. As a result, decreases in the strength of the composite specimens prepared due to temperature increase were observed. The highest compressive strength and flexural strength were obtained in the reference specimens containing 50% UK-50% YFC kept at 20°C for 28 days. The lowest values were obtained in specimens containing 75% YFC-25% UK kept at 800°C for 28 days.

Keywords: Alkali activated composites; high temperature; blast furnace slag; alkaline activator; fly ash

1. Giriş

Ekonomi ve sanayi alanında meydana gelen gelişmeler, beraberinde enerji ihtiyacını artırmakta ve neticesinde artan enerji tüketimine karşı alternatif çözümler gerektirmektedir. Bu çözümlerden birisi de sanayisi gelişmiş bölgelerde bulunan fabrikalardan çıkan atıkların değerlendirilip farklı alanlarda kullanılmasıdır. Fiziksel ve mekanik açıdan ön plana çıkan performansları ve çevre dostu olmaları nedeniyle, uçucu kül (UK) ve yüksek fırın cürufu (YFC) esaslı alkali aktivasyonlu kompozitler, Portland çimentosuna alternatif olarak büyük potansiyele sahip olmaya adaydırlar. Literatürde alkali aktivasyonlu kompozitler veya başka bir ifadeyle geopolimerler geleneksel Portland çimentosuna alternatif yeni bağlayıcılar olarak ifade edilmekte ve genellikle seramik benzeri özellikleri nedeniyle üstün yangın dayanımı özellikleri sağladıklarına inanılmaktadır [1]. Alkali aktivasyonlu kompozit üretiminde, silis ve alümin içeren yapay ya da doğal puzolanik malzemeler (UK, YFC, silis dumanı, volkanik kül, meta-kaolin, pirinç kabuğu külü, volkanik kayaçlar) veya doğal puzolanik malzemeler vb.) alkali aktivatörlerle sentezlenerek alüminosilikat esaslı bir bağlayıcı elde edilir. Bu yolla hem yeterli dayanım ve dayanıklılığın sağlandığı kompozitlerin üretimi hem de endüstriyel atıkların (UK, YFC gibi) yönetimine katkı sağlayarak çevresel kazanımlar elde edilir [2-5]. Üretiminde hammaddelerin yüksek sıcaklıkta kalsinasyonuna veya sinterlenmesine ihtiyaç olmaması, sadece bazı kısımlarının göreceli olarak düşük sıcaklıkta fırınlanması veya ön işlemden geçirilmesine gerek duyulması, jelleşme işleminin oda sıcaklığından 150 °C'ye kadar düşük sıcaklıkta tamamlanabilir olması yanında üretim sürecinde neredeyse hiç NO_x, SO_x ve CO üretimi olmaması ve CO₂ emisyonların da çok düşük olması nedenleriyle alkali ile aktive edilmiş kompozitler, iklim değişikliği sorunları için gerekli acil çözümlere alternatif oluşturmaktadır [6-7]. 1940'lu yıllardan beri alkali-aktivasyonlu cüruf esaslı kompozitler araştırılmaktadır ve o zamandan beri bu kompozitlerin özellikleriyle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genel olarak incelendiğinde, hidrasyon mekanizmaları ve dayanım gelişimi, alkali aktivatör seçimini, mikro yapıyı incelemesi, büzülme ve işlenebilirlik vb. konuları içermektedir [1]. Yapılan araştırmalar alkali aktivasyonlu kompozitlerde UK kullanımı ile yüksek sıcaklıkta küremeye ihtiyaç duyulduğu ve genellikle ortam sıcaklığında alkali aktivatörlerle aktive edilemediği raporlanmıştır. Bu durum, reaksiyon sürecinde tam olarak reaksiyona girmemiş jellerle dolu yapıların oluşmasına ve polimerizasyonun tamamlanamamasına neden olmasına dayandırılmaktadır. Ancak, YFC'nin özellikle CaO içermesi nedeniyle, UK esaslı alkali aktivasyonlu kompozitlerin ortam sıcaklığında dahi dayanım kazanmasına neden olabileceği keşfedilmiştir. Bu sayede enerji tasarrufu sağlanarak, daha da azaltılmış CO₂ emis-

yonları ve atık geri dönüşüme katkı gibi faydalar elde edilebilmektedir. UK-YFC esaslı alkali aktivasyonlu kompozitlerin mükemmel mekanik özellikler, donma-çözülme direnci, korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı ve iyileştirilmiş arayüzey bağ özellikleri gibi benzersiz özelliklere sahip olduğunu belirten çalışmalar literatürde yer almaktadır [7-16]. Günümüze kadar UK veya YFC esaslı alkali aktivasyonlu kompozitlerle ilgili, kür koşulları, durabilite özellikleri, iç yapı özellikleri, farklı puzolanların veya alkalilerin kullanımını gibi çok sayıda çalışma yapıldığı bilinmekle birlikte araştırmacılar bu kompozitlerin karakterizasyonu için çalışmaya devam etmektedirler [17-22]. Yapı malzemelerinin dayanım özellikleri yanında durabiliteleri de her zaman önemli bir kriter olarak ele alınmaktadır. Yapı malzemelerinin çevresel koşullara karşı direncini ifade eden durabilite performansı birçok parametre ile karakterize edilmektedir. Yüksek sıcaklığa karşı direnç bu özelliklerin önemlilerinden biridir. Yüksek sıcaklıkta çimento hidratasyon ürünlerinin dehidrate olmasına benzer şekilde alkali aktivasyon bağları da bozunabilmekte ve ilgili kompozitin fiziksel ve mekanik performansı da dahil olmak üzere durabilitesi azalmaktadır. Bu kapsamda, UK-YFC esaslı alkali aktivasyonlu kompozitlerin yüksek sıcaklık performanslarının araştırılması yönündeki çalışmaların kısıtlı olması nedeniyle bu çalışmada üretilen alkali aktivasyonlu kompozitlerin yüksek sıcaklık (20°C, 200°C, 400 °C, 600°C ve 800°C) altındaki dirençleri incelenmiştir. Bu yönüyle, çimentoya kıyasla daha çevreci yapı malzemelerinin kullanılmasına katkıda bulunmak ve atık malzemelerin alkali aktivasyonlu kompozitler gibi sürdürülebilir yapı malzemelerinin üretimlerinde kullanımının yaygınlaştırılmasına katkıda bulunmak amacıyla yüksek sıcaklık performansları araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Puzolanik Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan YFC öğütülmüş olarak Zonguldak Ereğli Oyak Beton tesisinden, F sınıfı UK ise İskenderun Sugözü Termik Santralinden tedarik edilmiştir. Çalışmada YFC ve UK 125 µm olan elekten elenerek kullanılmıştır. Kullanılan YFC'nin yoğunluğu 2.80 g/cm³ tür. Tablo 1'de YFC ve UK'nın kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan YFC ve UK'nın kimyasal analizi

Oksit(%)	YFC	UK
SiO ₂	41.00	54.4
Al ₂ O ₃	13.32	26.5
Fe ₂ O ₃	1.11	4.80
SO ₃	0.11	1.70
MgO	7.29	2.50
Na ₂ O	0.44	0.40
K ₂ O	0.96	0.60
Mn ₂ O ₃	0.76	-
TiO ₂	0.87	1.50
CaO	34.17	3.5

2.1.1. Agrega

Yapılan çalışmada Elazığ yöresinden elde edilen maksimum tane çapı 8 mm olan agrega kullanılmıştır.

Alkaliler

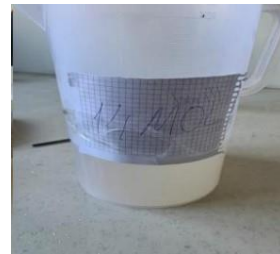
Çalışmada aktivasyon malzemesi olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) kullanılmıştır. Temin edilen NaOH ve sulu çözelti halinde bulunan Na_2SiO_3 'e ait görseller Şekil 1'de, bazı teknik özellikler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan alkali aktivatörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Sodyum Hidroksit	Sodyum Silikat
Formül	NaOH	Na_2SiO_3
Renk	Beyaz	Sarımsı
pH	13.5	12.5
Bağıl Yoğunluk (g/cm ³)	2.12	1.38
1 mol/g	39.996	122.0632
SiO ₂		%23
NaO ₂		%11



a) Sodyum hidroksit



b) Sodyum silikat

Şekil 1. Sodyum hidroksit ve sodyum silikat

Alkali Aktive Edilmiş Kompozitlerin Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Üretilen UK-YFC esaslı alkali aktivasyonlu kompozitlerde aktivatör/bağlayıcı oranı 0.40, aktivasyon sıcaklığı 90°C, aktivasyon süresi 24 saat, NaOH molaritesi 14M ve NaOH/Na₂SiO₃ oranı 1/2 olacak şekilde hem ön denemeler hem de literatür bilgisi dikkate alınarak seçilmiştir. Ayrıca tüm karışımlarsa YFC-UK miktarları ağırlıkça %0-%100, %75-%25, %50-%50, %75-%25 ve %100-%0 olacak şekilde 5 farklı oranda olacak şekilde tasarlanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Alkali aktive edilmiş kompozitlerin karışım oranları (kg/m³)

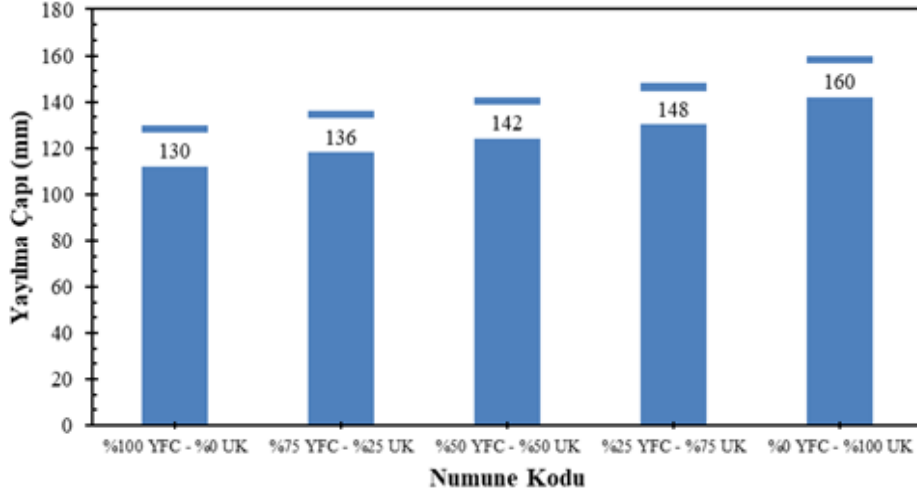
Numunenin Adı	YFC (kg)	UK (kg)	Agrega (kg)	Aktivatör		Akt./Bağ. Oranı
				NaOH (kg)	Na ₂ SiO ₃ (kg)	
%100UK-%0YFC (Referans)	0	875	1750	116.62	233.37	0.40
%75UK-%25YFC	218.75	656.25	1750	116.62	233.37	0.40
%50UK-%50YFC	437.5	437.5	1750	116.62	233.37	0.40
%25UK-%75YFC	656.25	218.75	1750	116.62	233.37	0.40
%0UK-%100YFC	875	0	1750	116.62	233.37	0.40

Alkali Aktive Edilmiş Kompozitlerin Hazırlanması

Karışıma önce aktivatörün hazırlanmasından başlanılmıştır. Aktivatör soğumaya bırakıldığında malzemeler hassas terazide tartılarak kap içerisinde homojen hale getirilmiştir. Agregası, UK ve YFC kuru karışımı 1 dakika düşük devirde mikser içerisinde karıştırıldıktan sonra kademeli olarak alkali solüsyon karışıma eklenerek 2 dakika düşük devirde ve 1 dakika yüksek devirde karıştırılarak numune hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Hazırlanan karışım hızlıca kalıp yağıyla yağlanan kalıplara yerleştirilmiştir. Deneylerde 5x5x5 cm küp (basınç dayanımı, ultrases geçiş hızı ve birim ağırlık deneylerinde) ve 4x4x16 cm'lik (eğilme dayanımı deneylerinde) prizmatik çelik kalıplar kullanılmıştır. Kalıplara yerleştirilen numuneler hızlıca şişlenerek üzeri mala yardımıyla düzeltilmiş daha sonra 24 saat 90°C sıcaklıktaki etüve yerleştirilmiştir. Etüvden çıkartılan numuneler 7 ve 28 gün süresince laboratuvar ortamında bekletilmiştir. İlgili sürelerde bekletilen numuneler 20°C (laboratuvar sıcaklığı), 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C sıcaklıklarına 1 saat süreyle maruz bırakılıp belirlenen deneyler numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Yayılma Çapı DeneY Sonuçları

Üretilen numunelerin taze harç özelliklerinden biri olan yayılma çapı deney sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

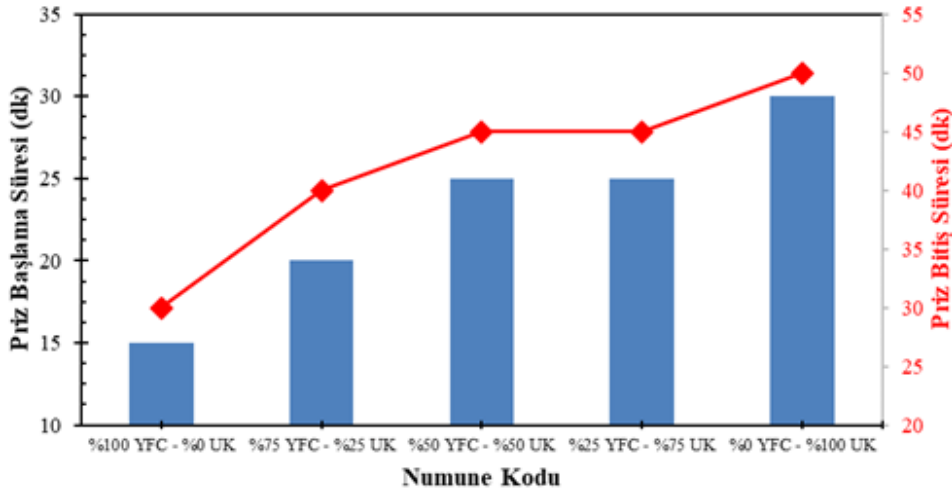


Şekil 2. Yayılma çapı deney sonuçları

Şekil 2 incelendiğinde, UK miktarındaki artışla birlikte yayılma çapı değerlerinde artış ve YFC artışıyla yayılma çapı değerlerinde azalma gözlemlendiği görülmektedir. Tüm karışımların yayılma çapı değeri 130 ile 160 mm arasında değişmekte olup işlenebilir bir kıvamda oldukları söylenebilir. Daha kohezif harç karışımları genellikle düşük yayılma çaplarına sahipken, küresel taneli UK'nin kullanımı taneler arasındaki sürtünmeyi azaltarak daha yüksek yayılma çaplarına yol açmaktadır. Su/bağlayıcı oranı ve silis dumanı oranının artmasıyla parçacıkların dağılması ve sürtünmenin azalması, literatürde yayılma çapı değerlerinin artmasına neden olabileceği belirtilmektedir [23]. Benzer durumun bu çalışmada elde edilen yayılma çapı değerleri için söz konusu olduğu söylenebilir.

Priz Süresi Deneyleri

Çalışmada elde edilen priz başlangıç ve priz sona erme süreleri Şekil 3’te sunulmuştur.



Şekil 3. Priz başlama ve priz sona erme süreleri

Şekil 3 incelendiğinde, priz başlama sürelerinin 15 ile 30 dakika arasında ve priz sona erme sürelerinin 30 ile 50 dakika arasında değişimler gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Bu değerler, üretilen kompozitlerin çok hızlı priz sürelerine sahip olduğunu göstermekte olup, bu kompozitlerin üretiminde priz sürelerinin daha uygun bir çalışma süresi için farklı yöntemlerle düzenlenmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 3'ten anlaşıldığı üzere, UK miktarındaki artış priz başlama ve sona erme sürelerinde bir artışa neden olmakla birlikte, YFC'nin bünyesindeki CaO sayesinde kendi başına bağlayıcı özellik göstermesinden dolayı karışımlarda YFC oranının azalmasıyla priz başlangıç ve sona erme sürelerinin kısaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, alkali aktivasyonlu kompozitlerde YFC kullanımıyla ilgili olası kıvam ve prizle ilgili sorunların üstesinden gelmek için UK'nın bir alternatif olarak değerlendirilebileceği anlaşılmaktadır.

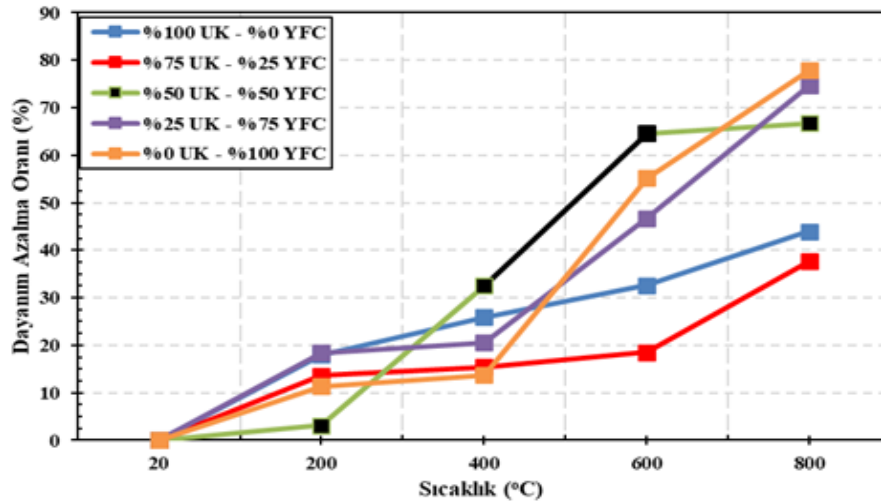
Basınç Dayanımı Değerleri

7 ve 28 gün bekleme süresi ardından yüksek sıcaklık deneylerine maruz bırakılan serilere ait basınç dayanımı sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde, yüksek sıcaklığa maruz bırakılan serilerde sıcaklık artışına bağlı olarak basınç dayanımı değerlerinde beklendiği üzere azalmalar gözlemlenmiştir. Tablo 4'e göre en yüksek dayanımın 73.38 MPa ile 20°C sıcaklık altındaki %50 UK %50 YFC kodlu seriden elde edildiği gözlemlenirken en düşük basınç dayanımının ise 9.91 MPa ile 800°C sıcaklık altındaki 28 günlük numunelerde %75 YFC içeren serilerde elde edilmiştir. UK kullanılan serilerin dayanım azalma oranları yüksek sıcaklık altında YFC'nin yüksek kullanıldığı oranlara göre daha düşük seviyelerde kalmıştır. 800°C incelendiğinde UK'nın yüksek olarak kullanıldığı (%75 ve %100) serilerde dayanım azalma oranları %30-%50 seviyelerinde kalmıştır. YFC'nin yüksek oranda kullanıldığı (%50, %75 ve %100) serilerde ise dayanım azalma oranları %60-%80 aralığında meydana gelmiştir. YFC kullanımı ile 400°C sıcaklığa kadar UK kullanılan serilere benzer performanslar gözlemlense de daha yüksek sıcaklıklarda (600°C ve 800°C) YFC kullanımının yüksek sıcaklık performansını olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır.

Tablo 4. 7 ve 28 günlük serilerin basınç dayanımı değerleri (MPa)

Sıcaklık (°C)	20	200		400		600		800	
Kür Günleri	28	7	28	7	28	7	28	7	28
%100UK- %0YFC (Referans)	38.97	27.22	31.95	22.09	28.88	20.35	26.27	19.25	21.83
%75UK- %25YFC	31.77	21.63	27.45	19.69	26.86	18.49	25.89	18.35	19.82
%50UK- %50YFC	73.38	60.04	71.08	40.02	49.51	23.36	25.99	19.24	24.40
%25UK- %75YFC	39.06	30.95	31.88	28.19	31.03	19.30	20.81	9.15	9.91
%0UK- %100YFC	71.09	61.88	63.04	57.22	61.37	30.89	31.89	15.59	15.78

28 günlük dayanım kazanan serilere ait dayanım azalma grafiği Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda serilere ait 28 günlük basınç dayanımı azalma miktarları

Şekil 4 incelendiğinde 200°C sıcaklıkta %50UK-%50 YFC hibrit karışımının en düşük dayanım azalması değerine sahip olduğu gözlemlenirken daha yüksek sıcaklıklarda (400°C, 600°C ve 800°C) bu seriye ait dayanım azalma değerleri kademeli bir artış göstermiştir. Diğer seriler incelendiğinde 400°C sıcaklığın kritik bir eşik olarak değerlendirilebileceği ve bu sıcaklığa kadar daha düşük seviyelerde bir dayanım azalması değeri gözlemlenirken 600°C ve 800°C sıcaklıklarda dayanım azalması değerlerinin artmış olduğu açıktır. Tüm seriler içerisinde yüksek sıcaklığa karşı en iyi performansın %100 UK - %0 YFC ile %75 UK - %25 YFC hibrit karışımlarından elde edildiği anlaşılmaktadır. Bu durum UK'nın alkalilerle oluşturduğu bağ yapılarının daha stabil olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yalnızca YFC'nin değerlendirildiği %0 UK - %100 YFC serisinin 28 günlük basınç dayanımı en yüksek (71.09 MPa) değer olarak karışıma çıksa da 800°C sıcaklıkta bu serinin dayanım azalma oranının %70.68 ile en yüksek değerlere ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu yönüyle YFC-UK hibrit karışımlarının yüksek dayanım ve yüksek sıcaklık performansının beklendiği uygulamalarda tercih edilebilir.

Eğilme Dayanımı Değerleri

7 ve 28 gün bekleme süresi ardından yüksek sıcaklık deneylerine maruz bırakılan serilere ait eğilme dayanımı sonuçları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. 7 ve 28 günlük serilerin eğilme dayanımı verileri (MPa)

Sıcaklık (°C)	20	200		400		600		800	
Gün	28	7	28	7	28	7	28	7	28
%100 UK - %0 YFC	3.66	2.98	3.13	2.38	3.38	2.57	3.25	2.62	3.04
%75 UK - %25 YFC	2.57	2.24	2.90	2.23	2.40	2.22	2.75	2.52	2.86
%50 UK - %50 YFC	6.92	6.14	6.67	3.96	4.42	2.27	2.78	2.58	2.98
%25 UK - %75 YFC	3.46	3.11	3.62	2.92	3.14	2.43	2.65	1.45	1.53
%0 UK - %100 YFC	6.65	6.01	6.37	4.52	5.45	2.40	2.47	1.86	1.95

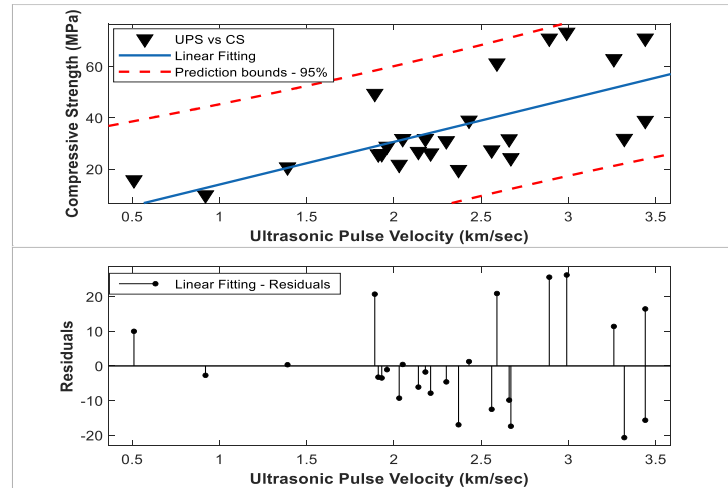
Tablo 5 incelendiğinde basınç dayanımı değerlerinde olduğu gibi eğilme dayanımı değerleri de sıcaklık artışına bağlı olarak azalma göstermiştir. 28 günlük eğilme dayanımı değeri en yüksek (6.92 MPa) olan seri 20°C %50 UK %50 YFC içeren hibrit seri olarak belirlenmiştir. En düşük eğilme değeri ise 800 °C sıcaklığa maruz bırakıla %75 YFC-%25 UK içeren seride gözlemlenirken 7 ve 28 günlük dayanımları sırasıyla 1.45 ve 1.53 MPa olarak hesaplanmıştır. Jel yapısındaki Ca. Si/Al oranı kadar C-A-S-H ve N-A-S-H alkali ile aktive edilen jellerin oluşumunda önemlidir ve Ca'nın mukavemet gelişimine olumlu katkısı bulunmaktadır [24-25].

Ultras ses Geçiş Hızı Değerleri

Serilere ait ultras ses geçiş hızı değerlerini basınç dayanımı ile ilişkisini vurgulayan grafik Şekil 5'te verilmiştir.

Tablo 6'da regreasyon analizi sonuçlarından anlaşılacağı üzere tüm veriler üzerinde yapılan analizi sonucunda sıcaklığa bağlı olarak serilerin basınç dayanımı değerleri ile ultras ses geçiş hızı değerleri arasında düşük bir lineer ilişki olduğu belirlenmiştir ($R^2=0.437$). Tüm sıcaklık değerleri için elde edilmiş olan regreasyon analizi sonucunda basınç dayanımını tahmin eden denklem Eşitlik 1'de ifade edilmiştir.

$$CS = -2.713 + 16.673 \times UPV \quad (1)$$



Şekil 5. CS ve UPV arasındaki ilişki

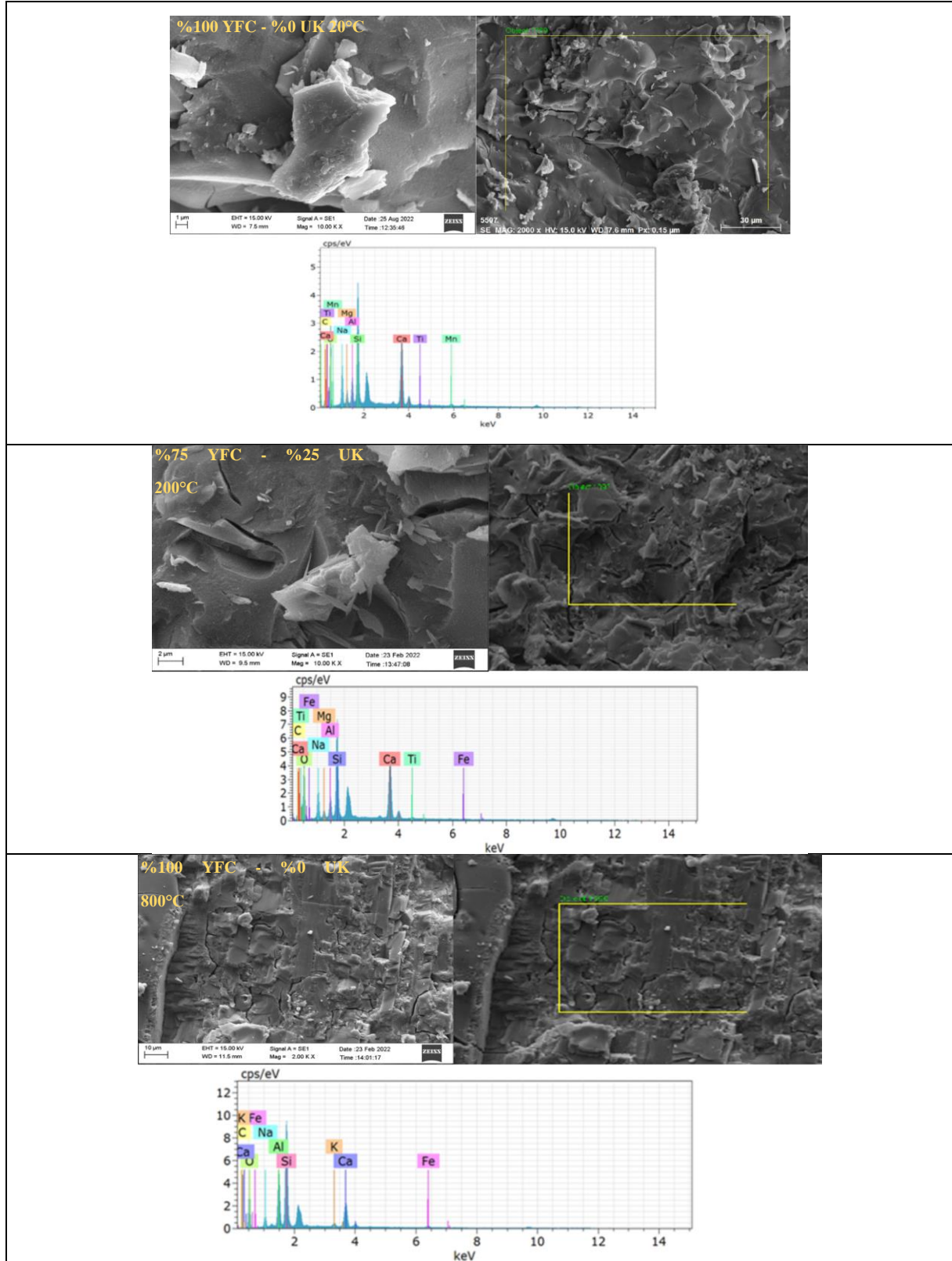
Tablo 6. Regreasyon analizi sonuçları

Regression Statistics								
R	0.661343							
R ²	0.437375							
Adj. R ²	0.412913							
Std. Err.	13.9448							
Obs.	25							
ANOVA								
	df	SS	MS	F	Signif. F			
Regression	1	3476.86	3476.86	17.879	0.000319			
Residual	23	4472.5	194.46					
Total	24	7949.4						
	Coeff.	Std. Err.	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	-2.713	9.5698	-0.2835	0.7794	-22.5094	17.08406	-22.5094	17.08406
UPV	16.673	3.9432	4.2285	0.0003	8.516403	24.83047	8.516403	24.83047

Mikroyapı (SEM ve EDX) Değerlendirmesi

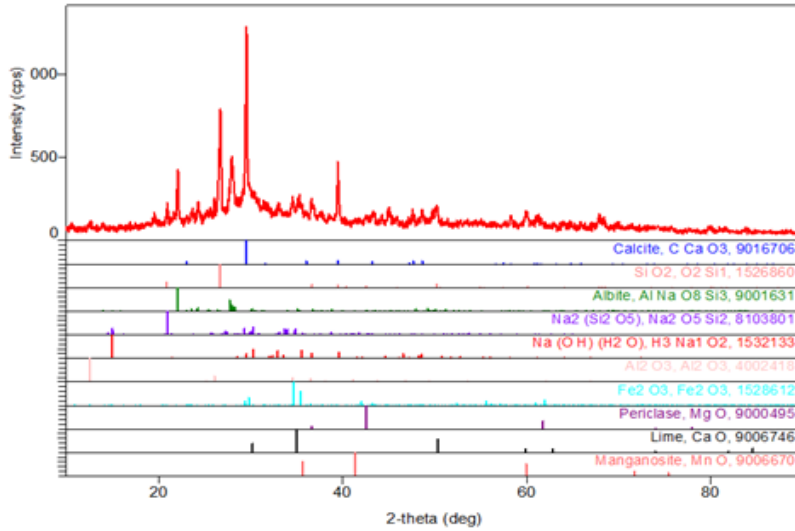
Çalışmada SEM ve EDX analizleri Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapılmış olup farklı sıcaklıklarda ve farklı serilerde olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizlerindeki numuneler basınç dayanımı deneyi uygulanan numuneler üzerinden alınmıştır. Mikroyapı analizlerine ait sonuçlar Tablo 7’de sunulmuştur. %100 YFC içeren serilere ait 20°C ve 800°C sıcaklıklar ardından analizler gerçekleştirilirken. %25UK-%75YFC içeren seride ise 200°C sıcaklık ardından analizler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7. SEM ve EDX analizleri



Tablo 7 incelendiğinde 20°C sıcaklıktaki %100 YFC içeren serinin SEM görüntülerinin düzgün yapılı hidrate ürünlerden teşkil olduğu, yer yer tepkimeye girmeyen beyazımsı yapıların yer aldığı ve

EDX analizleri incelendiğinde ise beyazımsı renkte olan küçük parçacıkların kısmen tepkime vermeyen sodyum ve kalsiyum gibi parçalar olabileceği söylenebilir. XRD sonuçlarına göre (Şekil 6.) 20 °C yüksek sıcaklık altında %100 YFC içeren seride şu fazlar gözlemlenmiştir; i) triklinik kristal sisteme sahip olan Albite, ii) $(\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8))$, iii) Natrosilite ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), iv) sodyum hidroksit monohidrat ve v) kalsiyum oksit (CaO).



Şekil 6. %100 YFC içeren 20 °C sıcaklıktaki numuneye ait XRD sonuçları

EDX analizi sonuçları incelendiğinde sodyum, kalsiyum ve silis elementlerine rastlanmış olması nedeniyle bağlı yapıların sodyum-silikat-hidrat ve kalsiyum-silikat-hidratlardan meydana geldiği şeklinde yorumlanmıştır. 800°C sıcaklıktaki %100 YFC içeren serinin mikro yapı analizleri ise, yüksek sıcaklık etkisiyle bağlı suyun dehidrate oluşu ardından gözenekli bir yapıya rastlanmaktadır. Zhang ve ark. (2022), yaptığı çalışmada sodyum-alumina-silikat-hidrat (N-A-S-H) jelinin uzun zincirli ağ yapısının, özellikle 300 °C ve üzerinde sıcaklığa maruz numunelerin daha yüksek basınç dayanımına yol açtığını raporlanmaktadır. Yine de sıcaklık arttıkça, N-A-S-H jeli kristal bir faza dönüşerek numune mikro yapısını bozmakta olduğu belirtilmiştir [26]. Benzer bulgular bu çalışmada da elde edilmiştir. Bunun yanında Zhang ve ark. (2022) Ca iyon değişimi nedeniyle kalsiyum-alumina-silikat-hidratın (C-A-S-H) tabakaları arasındaki geniş boşluklar sonucunda, kimyasal olarak bağlı suyun düşük NaOH içerikli numunelerden kaçması için bir kanal sağladığı belirtilmiştir [26]. Bu durum yüksek sıcaklıkta ısı etkilerinden daha az etkilenmesinin nedenlerinden biri olabilir. Bu çalışmada özellikle NASH ve CASH fazları açısından daha zengin olan hibrit karışımlardaki yüksek sıcaklığa daha dirençli olma durumunun belirtilen bu fenomenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca EDX analizi sonuçları incelendiğinde, silisyumun ve alüminyumun yüksek oranlarda ve kalsiyum ile sodyumun ise daha düşük oranlarda yer aldığı anlaşılmaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklığın (800°C) sodyum-silikat-hidrat ve kalsiyum-silikat-hidratlar açısından olumsuz etkiye neden olduğu ve bağ yapılarını etkilediği şeklinde yorumlanmıştır. Bu çalışmada daha önce yorumlanan mekanik (basınç ve eğilme dayanımı) ile fiziksel (ultrases geçiş hızı, aşınma direnci vb.) özelliklerdeki azalmalar bu mikroyapı analizleriyle benzerlik göstermektedir. Tüm seriler içerisinde 200°C ve 800°C sıcaklıkta en yüksek dayanım azalması sergileyen %25UK-%75YFC serisinin mikro yapı analizleri dikkate alındığında, boşluklu ve çatlamış bir

yüzey morfolojisi yanında EDX sonuçları açısından kalsiyum, silisyum, sodyum, karbon ve alüminyumun açısından zengin bir yapı göze çarpmaktadır.

Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, YFC ile F sınıfı UK'nın farklı miktarlarda hibrit kullanılması yoluyla alkali aktivasyonlu kompozitler üretilerek yüksek sıcaklığa karşı davranışları deneysel olarak incelenmiştir. Karışımlarda aktivatör/bağlayıcı oranı 0.40 olarak seçilmiş ve 14 mol NaOH konsantrasyona sahip karışımlar hazırlanmıştır. Tüm seriler kalıplandıktan hemen sonra 24 saat süresince 90°C aktivasyon sıcaklığına maruz bırakılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde varılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. En yüksek basınç dayanımı 20°C'de %50 UK - %50 YFC karışımında, en düşük basınç dayanımı ise 800°C'de %25 UK - %75 YFC karışımından elde edilmiştir. Eğilme dayanımı deney sonuçları basınç dayanımı deney sonuçlarıyla uyum içerisinde olup; yüksek basınç dayanımı olan karışımlar yüksek eğilme dayanımı sergilemiştir. Sıcaklık artışının özellikle yalnızca YFC'nin kullanıldığı %0 UK - %100 YFC karışımlarında dayanım kaybını artırdığı görülmekte olup; bu durum, UK'nın YFC'ye göre yüksek sıcaklıklarda daha stabil olduğuna işaret etmektedir. Mikroyapı analizleri, yüksek sıcaklıklarda çatlak oluşumu ve boşluklu yapıların arttığını göstermiştir. Mekanik özelliklerin yanında yüksek sıcaklıklara direncin de önemli olduğu uygulamalarda UK-YFC hibrit karışımların daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ancak kullanılmadan önce bu karışımların donma-çözülme ve kimyasal dirençlerinin de test edilmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma kapsamında hammadde desteği sağlayan OYAK Çimento A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

References

- [1] Guerrieri, M. ve Sanjayan, J. G. (2010). Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures. *Fire and Materials: An International Journal*, 34(4), 163-175.
- [2] Yazıcı, N. ve Karagöl, F. (2022). Uçucu Kül Esaslı ve Cüruf Katkılı Geopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1592-1606.
- [3] Nawaz, M., Heitor, A. ve Sivakumar, M. (2020). Geopolymers in construction-recent developments. *Construction and Building Materials*, 260, 120472.
- [4] Ekinci, E. ve Türkmen, İ. (2021). Farklı Aktivatör ve Ham Madde Değişkenlerinin Geopolimer Hamurun Basınç Dayanımına Etkisinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (24), 169-175.
- [5] Sharma, A., Basumatary, N., Singh, P., Kapoor, K. ve Singh, S. P. (2022). Potential of geopolymer concrete as substitution for conventional concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*, 57, 1539-1545.

- [6] Guo, X. ve Pan, X. (2018). Mechanical properties and mechanisms of fiber reinforced fly ash–steel slag based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 179, 633-641.
- [7] Zhang, P., Gao, Z., Wang, J., Guo, J., Hu, S. ve Ling, Y. (2020). Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122389.
- [8] Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P. ve Chindaprasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90(6), 2118-2124.
- [9] Junaid, M. T., Khennane, A., Kayali, O., Sadaoui, A., Picard, D. ve Fafard, M. (2014). Aspects of the deformational behaviour of alkali activated fly ash concrete at elevated temperatures. *Cement and Concrete research*, 60, 24-29.
- [10] Puligilla, S. ve Mondal, P. (2013). Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and concrete Research*, 43, 70-80.
- [11] Ding, Y., Dai, J. G. ve Shi, C. J. (2016). Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 127, 68-79.
- [12] Abd. Razak, S. N. ve Nuruddin, M. F. (2015). The Effects of Alkali Silica Reaction (ASR) towards Fly Ash Based Geopolymer Concrete. *Applied Mechanics and Materials*, 699, 271-276.
- [13] Ferdous, W., Manalo, A., Khennane, A. ve Kayali, O. (2015). Geopolymer concrete-filled pultruded composite beams–concrete mix design and application. *Cement and concrete composites*, 58, 1-13.
- [14] Ariffin, M. A. M., Bhutta, M. A. R., Hussin, M. W., Tahir, M. M. ve Aziah, N. (2013). Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Construction and building materials*, 43, 80-86.
- [15] Khater, H. M. (2014). Studying the effect of thermal and acid exposure on alkali-activated slag geopolymer. *Advances in Cement Research*, 26(1), 1-9.
- [16] Moon, J., Bae, S., Celik, K., Yoon, S., Kim, K. H., Kim, K. S. ve Monteiro, P. J. (2014). Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. *Cement and Concrete Composites*, 53, 97-104.
- [17] Guo, X. ve Yang, J. (2020). Intrinsic properties and micro-crack characteristics of ultra-high toughness fly ash/steel slag based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 230, 116965.
- [18] Waqas, R. M., Butt, F., Zhu, X., Jiang, T. ve Tufail, R. F. (2021). A comprehensive study on the factors affecting the workability and mechanical properties of ambient cured fly ash and slag based geopolymer concrete. *Applied Sciences*, 11(18), 8722.
- [19] Durak, U. ve Şimşek, A. A. (2022). Uçucu kül ve yüksek fırın cürufu temelli geopolimer sistemlerde atık demir tozunun agrega yerine kullanımının araştırılması. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(2), 812-828.
- [20] Yurt, Ü. (2020). High performance cementless composites from alkali activated GGBFS. *Construction and Building Materials*, 264, 120222.
- [21] Öz, H. Ö. ve Güneş, M. (2023). Tasarlanmış çimento esaslı kompozit ile uçucu kül ve cüruf esaslı tasarlanmış geopolimer kompozitlerin mekanik ve mikroyapısal özellikleri. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(2), 452-471.
- [22] Kurtoglu, A. E., Alzebaree, R., Aljumaili, O., Nis, A., Gulsan, M. E., Humur, G. ve Cevik, A. (2018). Mechanical and durability properties of fly ash and slag based geopolymer concrete. *Advances in concrete construction*, 6(4), 345.

- [23] Senff, L., Barbeta, P. A., Repette, W. L., Hotza, D., Paiva, H., Ferreira, V.M. ve Labrincha, J. A. (2009). Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments. *Construction and Building Materials*, 23, 3107-3111.
- [24] Bayer Ozturk, Z., Cırık, R. ve Atabey, İ. İ. (2023). Sustainable environment approach by the usage of ceramic pottery waste in geopolymer mortar. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 7577–7588.
- [25] Bayer Ozturk, Z. ve Çam, T. (2023). Performance of eco-friendly fly ash-based geopolymer mortars with stone-cutting waste. *Materials Chemistry and Physics*, 307, 128112.
- [26] Zhang, D. W., Sun, X. M., Zhao, K. F., Xu, Z. Y., ve Li, H. (2022). An application of alkali-activated fly-ash materials with low-compressive strength: Thermal stability at elevated temperatures. *Journal of Building Engineering*, 61, 105256.

Araştırma Makalesi

Bir Kurşun Madeninde Titreşim ve Gürültü Maruziyetlerinin Araştırılması

Seren TÜRKYILMAZ YAZGI^{1*} , Sezgin AYGÜN² 

Gönderim: 25.07.2024

Kabul: 19.09.2024

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale, Türkiye, seren.turkyilmaz@comu.edu.tr

² Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çanakkale, Türkiye, saygun@comu.edu.tr

* Sorumlu yazar

Özet: Bu çalışma Marmara Bölgesi'nde bir kurşun madeninde fiziksel risk etmenlerinden olan gürültü ve titreşimin iş sağlığı ve güvenliği yönünden uygunluğunu belirlemek amacıyla 2021 ve 2023 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Kurşun madeninde, A Galerisi'nde gürültü, iç ortam gürültü ölçümleri ve titreşim ölçümleri alınmış, elde edilen sonuçlar ilgili standartlar ile karşılaştırılmış ve çeşitli tablo ve grafikler yardımı ile yorumlanmıştır. Kişisel gürültü ölçüm sonuçları 2023 yılında 2021 yılına göre oransal olarak azalmış fakat standartların üzerinde olduğu saptanmıştır. İç ortam gürültü düzeyi de 2021'den 2023'e artış göstermiş ve 2023 yılında standartların üzerine çıkmıştır. Titreşim ölçüm sonuçları incelendiğinde 2021 yılına göre 2023 yılında artış olduğu görülmüştür. Hem gürültü hem de titreşim değerlerini standartların altına düşürülmesi çalışanlarda ciddi sağlık ve güvenlik risklerini en aza indirmek için çok önemli olup, gerekli kontroller, eğitimler, çalışma yöntem değişimleri, uygun koruyucu donanımlar ve yeni teçhizatlar ile gerekli önlemleri almak mümkündür.

Anahtar Kelimeler: Kurşun madeni; gürültü; titreşim; iş sağlığı ve güvenliği

Investigation of Vibration and Noise Exposures in a Lead Mine

Abstract: This study was carried out in 2021 and 2023 to determine the suitability of occupational health and safety features of temperature and vibration, which are physical risk factors, in a lead mine in the Marmara Region. In the lead mine, noise, indoor noise, and vibration measurements were conducted in Gallery A. The obtained results were compared with relevant standards and analyzed using various tables and graphs. Personal noise measurement results decreased proportionally in 2023 compared to 2021, but were operated above the standards. Indoor noise level also increased from 2021 to 2023 and exceeded the standards in 2023. The resolution of vibration measurement results appeared in 2023 compared to 2021. Reducing the standards of both noise and rating values is very important to minimize serious health and safety risks for employees, and it is possible to take the necessary precautions with the necessary controls, training, changes in working methods, appropriate protective equipment and new technologies.

Keywords: Lead mine; noise; vibration; occupational health and safety

1. Giriş

Son yıllarda dünya genelinde ve ülkemizde yaşanan sanayileşme faaliyetleri, teknolojik gelişme ve otomasyon süreçleri ile beraber çeşitli sektörlerin bu gelişmelere adapte olma süreçlerinde, çalışma alanlarında çeşitli sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu sorunlar ve öngörülen tehlikeler doğrultusunda, çalışanları korumak amacıyla geliştirilen sistemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bunun sonucunda iş yerlerinde, işin yürütülmesi esnasında ortaya çıkabilecek ve çalışan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilecek durumların önlenmesi için sistemli ve bilimsel çalışmalar yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda, özel tehlikelerin ve olumsuz sağlık durumlarının önlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar iş sağlığı ve güvenliği çerçevesinde değerlendirilmektedir.

İşyerlerinde meydana gelebilecek iş kazaları ve meslek hastalıkları, işyerinde yürütülen temel işin doğası gereği sektörel farklılıklar göstermektedir. Çalışanı veya işyerini etkileyebilecek zarar veya hasar verme potansiyeli taşıyan tehlikeler, iş sağlığı ve güvenliği değerlendirmelerinde kritik bir öneme sahiptir. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı'nın belirlediği tehlike sınıfları tebliğine göre işyerleri; az tehlikeli, tehlikeli ve çok tehlikeli işler olarak üç ana kategoride toplanmaktadır. Özellikle madencilik sektörü, çok tehlikeli işler kategorisinde yer almakta olup, maden kömürü işletmeciliği, krom, bakır gibi madenlerin üretimi ve zenginleştirme işlemleri bu kategoriye girmektedir [1].

Madencilik, dünya genelinde en tehlikeli sektörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu sektörde iş kazası ve meslek hastalıklarının yüksek oranda görülmesinin nedenleri arasında kullanılan patlayıcı maddeler, zararlı gazların varlığı, yangın riski ve ağır ekipman kullanımı gibi unsurlar bulunmaktadır. Maden işletmeleri, açık ocak ve kapalı ocak olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir. Açık ocak madenciliği, kapalı ocak madenciliğine göre iş kazası ve meslek hastalıkları açısından daha güvenli kabul edilirken, kapalı ocak madenciliğinde karşılaşılan tehlikeler arasında karbondioksit, karbonmonoksit, metan gibi gazlar ve grizu patlamaları yer almaktadır. Bu derecede tehlike içeren bir çalışma alanında iş kazaları ve meslek hastalıklarının önlenmesi için iş sağlığı ve güvenliği yönetiminin etkin bir şekilde uygulanması, çalışanların eğitilmesi ve ortam ölçümlerinin düzenli olarak yapılması gerekmektedir [2]. İş sağlığı ve güvenliğinde fiziksel risk etmenleri olarak gürültü, titreşim, toz, radyasyon, termal konfor şartları gibi maddeler çalışma koşullarının gözetiminde büyük rol oynamaktadır. Dolayısıyla işyerlerinde bu etmenlerin ölçümleri gerçekleştirilmeli ve çalışanlarda bu konulara karşı bilinç oluşturulmalıdır. Madencilik sektöründe ise bu etmenler arasından gürültü ve titreşim kullanılan cihazlardan ve ortamın yapısından kaynaklı olarak büyük önem taşımaktadır.

Genel anlamda risk etmenleri arasında yer alan gürültüyü tanımlamak gerekirse; akustik ve fizyolojik perspektiften gürültü; harmonik ilişkisi olmayan çoklu frekans bileşenleri içeren, yüksek basınçlı ve zaman içinde basıncı değişken olan karmaşık sesler topluluğu olarak tanımlanabilir. Fizyolojik açıdan ise hoş gitmeyen her tür ses gürültü kategorisine girer [3]. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) insan sağlığını fiziksel, ruhsal ve sosyal iyilik hali olarak tanımlaması ışığında, gürültü kirliliği önemli bir çevresel risk faktörüdür ve insan sağlığını dört ana başlık altında etkiler. Bu etkileri fiziksel, fizyolojik, psikolojik ve performansa yönelik etkiler olarak sıralayabiliriz. Diğer bir yandan bu etkiler, işitme kaybından stres yanıtının tetiklenmesine, psikolojik rahatsızlıklardan öğrenme ve çalışma performansının düşmesine kadar değişebilir [4].

Sağlıklı bir birey (20-20000) Hz frekans aralığındaki ve 0 dB-140 dB arasındaki sesleri duyabilmektedir [5]. İnsan kulağı düşük ve yüksek frekanslı seslere nazaran orta frekanstaki seslere

daha duyarlıdır. Dolayısıyla orta frekanstaki sesler insan kulak sağlığı için daha zararlıdır. Düşük frekanstaki seslerin engelleri aşarak kişiye ulaşması da daha kolay olduğundan, engellenmeleri ve kişisel korumalarının sağlanması daha güç olmaktadır. Diğer bir deyişle düşük frekanslı seslerin şiddetini azaltmak için ses emici ekipmanların kalın olması gerekmektedir [6].

İş sağlığı ve güvenliğinde değerlendirilmesi gereken diğer bir risk etmeni ise titreşimdir. Titreşim, özellikle madencilik sektöründe sıklıkla karşılaşılan bir durum olup, enerjinin potansiyel ve kinetik haller arasındaki dönüşümü sonucunda meydana gelen mekanik salınımlar olarak tanımlanabilir. Bu süreç, özellikle maden ocaklarındaki delme, patlatma, taşınma ve öğütme işlemleri sırasında ön plana çıkar. Madencilik ekipmanlarının işletilmesi sırasında üretilen titreşimler genellikle istenmeyen bir etki olarak enerji kayıplarına yol açar ve çalışma ortamında istenmemektedir [7]. Bu istenmeyen titreşimler, ekipmanların dengesiz çalışmasından, mekanik parçaların düzensiz sürtünmesinden veya operasyonel işlemlerin doğasından kaynaklanabilir. Söz konusu titreşimlerin sonuçları, madencilik sektöründe çalışan bireylerin sağlığı üzerinde ciddi etkiler yaratabilir ve uzun vadede meslek hastalıklarına yol açabilir. Dolayısıyla, madencilik endüstrisinde titreşimin kontrol altına alınması ve minimize edilmesi, iş sağlığı ve güvenliği açısından büyük önem taşır. Madenlerde kaya deliciler ile çalışanlarda titreşim maruziyeti daha çok ellerde ve kollarda dolaşım bozukluğuna sebep olmaktadır [8]. Tüm vücut titreşimi, vücuda çeşitli yollarla giren ve vücudun titreşimin girdiği noktadan komşu organları da etkileyebilecek titreşim türüdür. Ayaklar yoluyla iletilen titreşimler, alt vücut üzerinde etkili olabilir ve genel duruş ve dengeyi etkileyebilir. Kalça yoluyla giren titreşimler alt sırtı etkileyebilir ve bu da kas-iskelet sistemini etkileyebilir. Sırt yoluyla giren titreşimler, omurgayı ve üst vücudu etkileyebilir, bu da rahatsızlık veya uzun vadeli sağlık sorunlarına yol açabilir. Kafanın arkasından iletilen titreşimler, beyin ve boynu etkileyebilir, bu da baş ağrılarına veya diğer nörolojik etkilerle sonuçlanabilir [9].

Bu durumlara örnek olarak; Erol ve Su tarafından 2015 yılında yapılan bir araştırmada, mekanize bir yeraltı maden işletmesinde kullanılan makinelerin gürültü seviyelerini incelenmiştir. Çalışanlar için maruz kalınan gürültü seviyeleri ölçülmüş ve gürültü yönetmelikleri ile karşılaştırılmıştır. Bulgular, belirli makinelerin gürültü maruziyet sınır değerlerinin üzerinde olduğunu göstermektedir, bu da uzun vadede işitme kaybı gibi meslek hastalıklarına yol açabilir. Makalenin değerlendirme kısmında, gürültü maruziyetini azaltmak için kulak koruyucu kullanımı gibi koruyucu önlemler ve iş sağlığı uygulamalarının artırılması önerilmektedir [10].

Duran ve ark., 2018 yılında Sivas ve çevresindeki illerde yaptıkları çalışmada 67 adet maden makinesi üzerinde gürültü ölçümlerini ve bu ölçümlerin frekansla ilişkisini incelemişlerdir. İnsan kulağının duyarlılık gösterdiği (20-20000) Hz frekans aralığında, gürültü düzeyleri farklı frekans aralıklarında değişiklik göstermiş, özellikle düşük frekans aralığındaki makinelerin operatörler üzerinde yorgunluk ve konsantrasyon bozukluğu gibi olumsuz etkiler yarattığı gözlemlenmiştir. Çalışma, gürültü düzeylerinin zamanla nasıl değiştiğini sınıflandırarak, maden makinelerinin çoğunun kararsız gürültü ürettiğini ortaya koymaktadır. Bu araştırma, ayrıca gürültünün maruz kalma süresi ve frekans içeriği gibi etmenlerin işitme sağlığı üzerindeki etkilerini değerlendirerek, etkili koruma yöntemleri ve mühendislik çözümleri sunmayı amaçlamaktadır. Sonuç olarak, maden makinelerinin ürettiği gürültünün insan sağlığı üzerindeki olası uzun vadeli etkilerini azaltacak düzenlemelerin önemi vurgulanmaktadır [11].

Erol, 2022 yılında yeraltı kömür madeni operatörlerinin maruz kaldıkları gürültü ve titreşim değerlerini incelemiştir. Çalışmada, kullanılan çeşitli maden makineleri ve operatörlerin bu makinelerle yaptıkları çalışmalar sırasında ortaya çıkan gürültü ve titreşim miktarları ölçülmüş, elde edilen sonuçlar mevcut yönetmeliklerle kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın bulguları, tüm makina operatörlerinin kulak koruyucu kullanmalarına rağmen, gürültü ve titreşime daha fazla maruz kaldığını ortaya koymuştur. Ayrıca, operatörlerin kişisel gürültü ve titreşim maruziyetleri arasında %88 gibi yüksek bir ilişki saptanmıştır. Sonuç olarak, gürültü ve titreşim maruziyetinin azaltılması için çeşitli önlemlerin alınması gerektiği vurgulanmıştır [12].

Yağcı ve ark. (2022), madencilik sektöründe görülen ergonomik risk faktörlerini ve bu risklerin iş sağlığı ve güvenliği üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmada, fiziksel, kişisel, psikososyal, organizasyonel ve çevresel boyutlarda ergonomik riskler sınıflandırılmıştır. Madencilik sektörünün yüksek kazanç ve üretim hedeflerinin, çalışanların maruz kaldığı ergonomik risklerle dengelenmesi gerektiği vurgulanmıştır. Araştırma, ergonomik risklerin azaltılması için sistemli çözümler önerileri ve koruyucu önlemler sunarak madencilikte iş sağlığı ve güvenliği standartlarının artırılmasının önemine dikkat çekmektedir [13].

Tekin ve ark., 2023 yılında, Türkiye'nin Soma havzasında yeraltı madenlerinde çalışan işçilerin gürültü maruziyetini ve bu maruziyetin kardiyovasküler sistem üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırma, 100 maden işçisinin fizyolojik sinyallerini ölçerek, bu verileri istatistiksel yöntemlerle analiz etmiştir. Bulgular, gürültü maruziyetinin kardiyovasküler risk faktörü olduğunu göstermekte ve işçilerin kan basıncı, oksijen saturasyonu (doygunluk), nabız ve solunum hızları gibi değerlerinde değişiklikler tespit edilmiştir. Çalışma, kardiyovasküler değişiklikler ile gürültü arasında sebep sonuç ilişkisi olduğu ve bunun da bireysel duyarlılıklardan da kaynaklanabileceğini öne sürmektedir [14].

Bu çalışmada, fiziksel risk etmenlerinden olan gürültü ve titreşimin kurşun madenindeki çalışanlar üzerindeki etkileri 2021 ve 2023 yılları arasında alınan veriler ışığında karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve sonuçlar ilgili yönetmelikler göz önünde bulundurularak yorumlanmıştır.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, Marmara Bölgesinde bulunan bir kurşun madeninde iş sağlığı ve güvenliği açısından fiziksel risk etmenlerinden gürültü ve titreşimin yönetmelik sınır değerlerinin altında olup olmadığı araştırılmış ve elde edilen verilere göre alınması gereken önlemler belirlenmiştir. Ölçümler 2021 ile 2023 yıllarında yapılmış olup karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ölçüm sonuçları, gürültü ve titreşime karşı alınan önlemlerin yeterli olup olmadığının sağlıklı olarak belirlenmesi için aynı galerilerde tekrarlanmış, ortam koşulları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Gürültü ölçümünde Şekil 1'de görülen Svantek-Sv104 marka dozimetre cihazı kullanılmış olup, iç ortam gürültü ölçümlerinde ise Svantek-957 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 1. İç ortam gürültü ölçümlerinde kullanılan Svantek-957 marka (solda) ve gürültü ölçümü için kullanılan Svantek-Sv104 marka dozimetre cihazları (sağda)

Gürültü ölçümleri yapılırken Leq (Eş değer gürültü seviyesi) hesabı, ses basınç seviyesi, ölçüm sayısı ve mesafe gibi çeşitli unsurlar oldukça önemlidir. Ses kaynağı periyodik ise ölçme zamanı periyodun tamamını en az üç kere içermelidir [15]. Böyle bir periyot boyunca sürekli ölçme yapılamıyorsa ölçme zaman aralıkları her bir zaman aralığı çevrimin bir bölümünü temsil edecek şekilde ve hepsi birlikte tüm çevrimi temsil edecek şekilde seçilmelidir [16].



Şekil 2. Titreşim ölçümü için kullanılan SVANTEK Svan 958 marka titreşim ölçüm cihazı ve cihazın kullanımı

Titreşimin özellikleri; frekans, büyüklük, yönü (x, y, z eksenleri) ve maruziyet süresi (günlük, yıllık), maruziyet türü (devamlı, aralıklı, dinlenme aralıklı) ve biriken maruziyet süresine göre değişmektedir [17]. Çalışanlar üzerinde gerçekleştirilen El-Kol Titreşim Ölçümleri TS EN 5349-1 ve TS EN 5349-2 standartlarına uygun olarak yapılmak zorundadır.

Kişisel titreşim maruziyeti ölçümlerinde Şekil 2'de gösterilen SVANTEK Svan 958 marka titreşim ölçüm cihazı kullanılmıştır. El kol titreşim ölçümünde transdüserin x, y, z yönleri aşağıda belirtil-

diği gibidir. Transdüser ölçüm yapılan kişinin sağ eli ile borunun yüzeyi arasına yerleştirilmiştir. Buna göre;

X – yönü: El ayasının altında kalan eksendir.

Y – yönü: İki eksene diktir ve başparmağa olan yönde pozitiftir.

Z – yönü: Elin üçüncü parmağının bağlandığı tarak kemiğinin uzunlamasına eksenini olarak tanımlanır [18, 19].

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde Marmara bölgesinde faaliyet gösteren bir kurşun madenine ilişkin 2021 ve 2023 yılları arasında elde edilen gürültü ve titreşim değerleri karşılaştırmaları tablo, çizelge ve grafikler yardımı ile aşağıdaki gibi hesaplanmış ve sonuçlar analiz edilmiştir.

3.1. 2021 ve 2023 Yılları Arasındaki Gürültü Ölçüm Analizleri

Kurşun madenine ilişkin yapılan işlerin tanımı ve çalışan sayısı gibi bilgiler Tablo 1’de aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. *Gürültü ölçüm analizi yapılan madenin işletme bilgileri*

Yıl	İşletme Bölümü	Yapılan İşler	Çalışan Sayısı
2021	A Galerisi	Yer altı maden ocağında delik delme, maden çıkarma, yükleme işlemleri yapılmaktadır.	31
2023	A Galerisi	Yer altı maden ocağında delik delme, maden çıkarma, yükleme işlemleri yapılmaktadır.	40

Kurşun madeninin ortam sıcaklığı, basıncı ve nemi gibi özellikleri ise aşağıda gösterilmiştir.

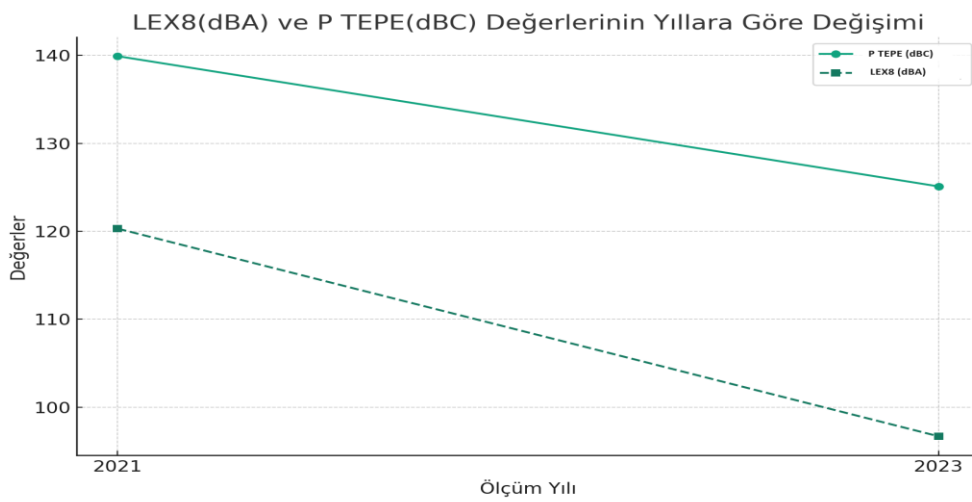
Tablo 2. *Gürültü ölçüm analizi yapılan madenin ortam ölçümleri*

Ölçüm Tarihi	Ortam Sıcaklığı (°C)	Ortam Basıncı (hPa)	Ortam Nemi (%RH)
16.06.2021	17	1015,4	74
08.09.2023	28,8	1013,2	51

TS EN ISO 9612-2009 standardına göre görev tabanlı gürültü maruziyet ölçüm sonuçları 2021 ve 2023 yılları için verilmiş olup, Şekil 3’de ise $L_{EX8}(dBA)$ yani en düşük maruziyet eylem değeri ve $P_{TE-PE}(dBC)$ değerlerinin yıllara göre değişim grafiği aşağıda sunulmuştur.

Tablo 3. TS EN ISO 9612-2009 standardına göre görev tabanlı gürültü maruziyet ölçüm sonuçları

Ölçüm Yılı	Personel Adı	Ölçüm Yapılan Bölüm	Gerçekleştirilen İşler		Ölçüm Süresi (dk)	Maruziyet Süresi (dk)	A-Ağırlıklama	C-Ağırlıklama
			Görev Tanımı	Süre dk			$L_{EX8}(dBA)$	$P_{TEPE}(dBC)$
2021	X Kişisi	A Galerisi	Delik Delme	180	30	180	120,3	139,9
2023	Y Kişisi	A Galerisi	Maden Çıkarma	180	15	180	96,7	125,1

**Şekil 3.** $L_{EX8}(dBA)$ ve $P_{TEPE}(dBC)$ değerlerinin değişim grafiği

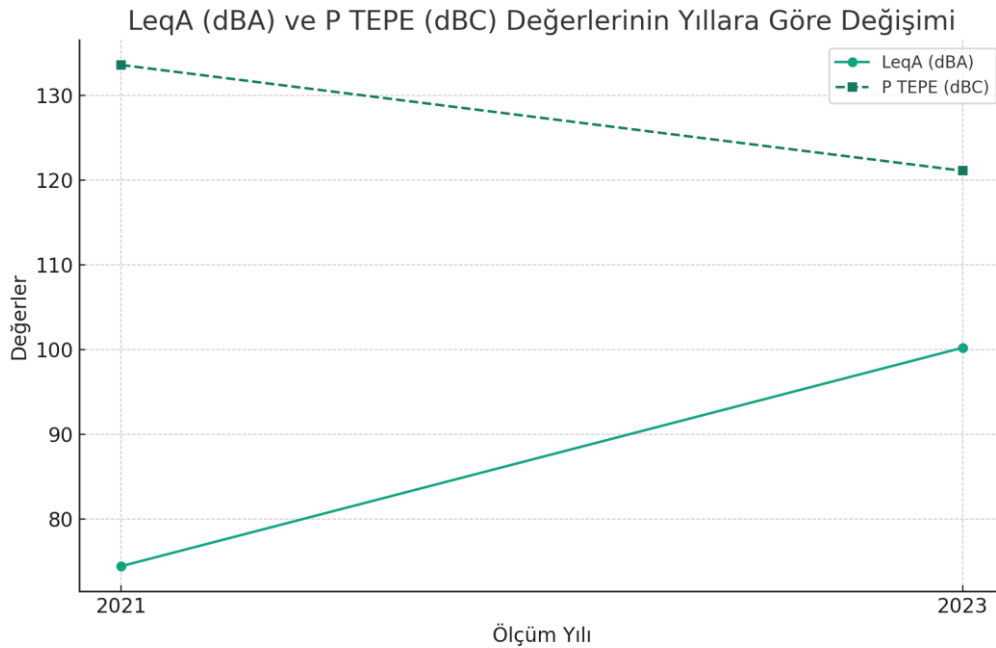
Bu sonuçlara göre, 2021'den 2023'e gürültü maruziyet seviyelerinde bir düşüş görülmektedir. Ancak her iki yıl için de $L_{EX8}(dBA)$ ve P_{TEPE} değerleri, TS EN ISO 9612-2009 standardında belirtilen kabul edilebilir sınırların üzerindedir. Özellikle $L_{EX8}(dBA)$ değeri, en düşük 8 saatlik maruziyet eylem değerini ifade eder ve günlük gürültü maruziyetinin 80 dBA'nın üzerinde olması durumunda koruyucu önlemlerin alınması gerektiğini belirtir. P_{TEPE} değeri ise anlık gürültü zirvelerini belirtir ve yasal olarak 135 dBC'nin altında olmalıdır. Bu değerler, çalışanların ciddi işitme kaybı riski altında olduğunu göstermektedir. Gürültü maruziyet seviyelerindeki bu düşüş, alınan önlemlerin etkisini gösteriyor olabilir. Ancak, değerler hala yüksek olduğundan, daha etkili gürültü kontrol stratejilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Gürültüyü azaltma yöntemleri (örneğin makinelerin bakımı, ses yalıtımı) ve çalışma pratiklerinin (örneğin maruziyet sürelerinin kısaltılması) iyileştirilmesine devam edilmelidir. Çalışanlara yönelik eğitim programları ile gürültünün potansiyel sağlık etkileri ve korunma yöntemleri hakkında bilgilendirme yapılmalıdır. Gürültü seviyeleri kabul edilebilir limitlerin üzerinde olduğunda, işitme koruyucuların kullanımı zorunludur. Kişisel koruyucu donanımların doğru kullanımı ve bakımı konusunda çalışanlar düzenli olarak eğitilmelidir. Bununla beraber, Kurşun madeni için iç ortam gürültü ölçümlerine ait bilgi ve değerler Tablo 4'da gösterilmiştir.

Tablo 4. İç Ortam Gürültü Ölçüm Sonuçları

Ölçüm Yılı	Ölçüm Yapılan Bölüm	Zemin Bilgileri	Ölçüm Süresi (dk)	LeqA (dBA)	P _{TEPE} (dBC)
2021	A Galerisi	Toprak	5	74,40	133,6
2023	A Galerisi	Toprak	5	100,2	121,1

LeqA (dBA) Değerleri: LeqA, belirli bir süre zarfında maruz kalınan ortalama gürültü seviyesidir ve genellikle işitme kaybı riskinin değerlendirilmesinde kullanılır. TS EN ISO 9612-2009 standardına göre, 80 dBA üzerindeki değerler işitme koruyucu kullanımını gerektirirken, 85 dBA ve üzeri uzun süreli maruziyet ciddi sağlık riskleri oluşturur. 2021'de LeqA değeri 74,40 dBA iken, 2023'te 100,2 dBA'ye yükselmiştir. Bu artış, çalışma ortamındaki gürültü seviyesindeki önemli bir yükselişi ve potansiyel sağlık risklerinin artışı göstermektedir. P_{TEPE}, maruz kalınan maksimum anlık gürültü seviyesidir. Anlık gürültü darbeleri, işitme üzerinde aniden zararlı etkiler yapabilir. TS EN ISO 9612-2009 standardına göre, 135 dBC'nin altındaki değerler genellikle güvenli kabul edilir. Her iki yıl için de P_{TEPE} değerleri (133,6 ve 121,1 dBC) kabul edilebilir sınırlar içindedir, ancak yüksek seviyeler işitme korumasının önemini vurgular.

Beş dakikalık zaman zarfı içerisinde maruz kalınan ortalama gürültü seviyesi ve maruz kalınan maksimum anlık gürültü seviyesine ait ölçümlerin yıllara göre değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir.

**Şekil 4.** LeqA (dBA) ve P_{TEPE} (dBC) değerlerinin değişim grafiği

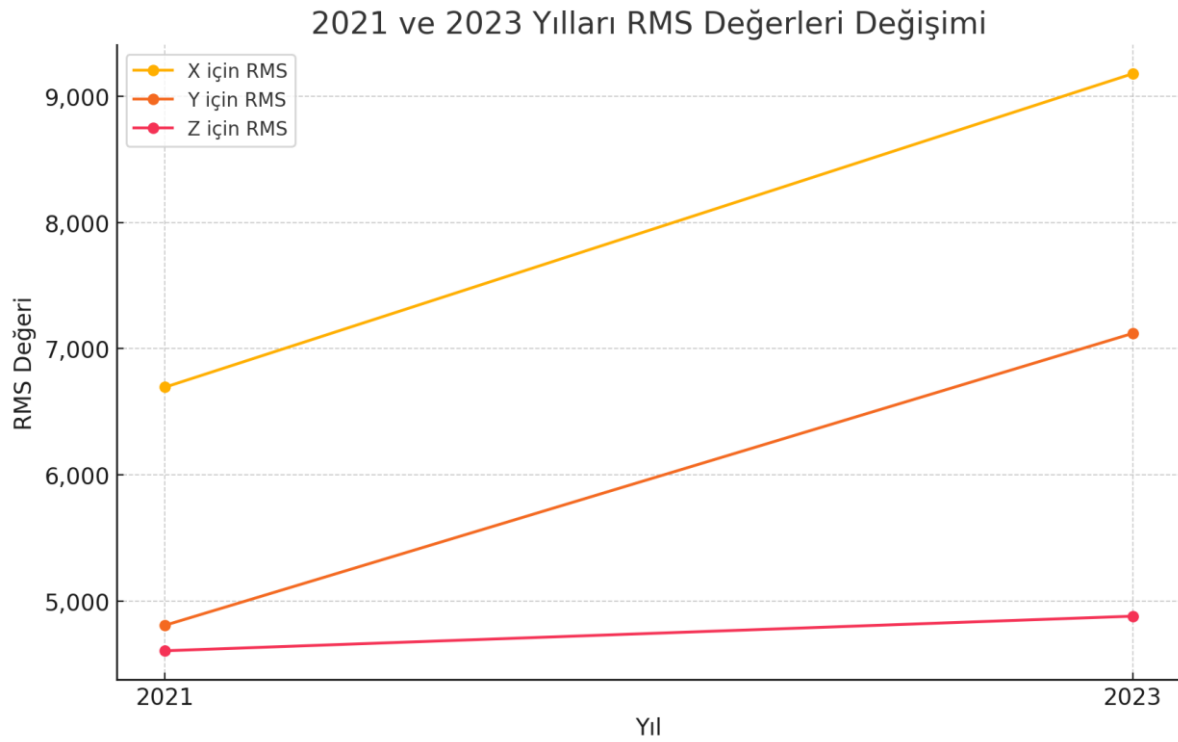
Arka plan gürültüsü, ölçüm yapılan ortamdaki ana işlemler dışındaki gürültüdür ve genel maruziyet değerlendirilmesinde dikkate alınmalıdır. 2021 yılında arka plan gürültü seviyesi 56,3 dBA olarak ölçülmüş, ancak 2023 yılında bu değer verilmemiştir. Arka plan gürültüsünün düşük olması, ana işlemlerin gürültü maruziyetindeki asıl katkıyı gösterir.

3.2. 2021 ve 2023 Yılları Arasındaki Titreşim Ölçüm Analizleri

2021 ve 2023 yılları arasında titreşim ölçümünün yapıldığı Kurşun madeninde işletme bilgileri ve ortam ölçümleri yukarıda verilen Tablo 1 ve Tablo 2'deki gibidir. TS EN ISO 5349-1, 2 Standardına göre El Kol Titreşim değerleri; el-kol titreşiminde; sekiz saatlik çalışma süresi için günlük maruziyet sınır değeri yani MSD: 5 m/s^2 sekiz saatlik çalışma süresi için günlük maruziyet eylem değeri yani MED: $2,5 \text{ m/s}^2$ dir. El-kol titreşiminde maruziyet düzeyinin değerlendirilmesi sekiz saatlik bir referans döneme A(8) normalize edilen günlük maruziyet değerinin hesaplanmasına dayalı olarak, frekans ağırlıklı ivme değerlerinin karelerinin toplamının (RMS) karekökü olarak ifade edilir. Ayrıca; Tüm vücut titreşiminde; sekiz saatlik çalışma süresi için günlük maruziyet sınır değeri: $1,15 \text{ m/s}^2$ ve sekiz saatlik çalışma süresi için günlük maruziyet eylem değeri: $0,5 \text{ m/s}^2$ olarak belirlenmiştir. [20]. Aldığımız ölçüm sonuçlarından elde ettiğimiz veriler aşağıda Tablo 5'de, bu değerler yardımı ile çizilen grafik Şekil 5'te ve ölçüm yıllarına göre ortalama RMS değerleri ise Tablo 6'de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

Tablo 5. TS EN ISO 5349-1,2 Standardına göre El Kol Titreşim Ölçüm Sonuçları

Ölçüm Yılı	Ölçüm Yapılan Bölüm	Ölçüm Alınan Konum	Maruziyet Süresi (dk)	Ölçüm Süresi (saniye)	RMS Değerleri m/sn^2		A(8) Titreşim Değerim/ sn^2	<MED m/sn^2	<MSD m/sn^2
2021	A Galerisi Havalı Tabanca	Sağ El	120	20	X	6,808	4,651	2,5	5
					Y	3,832			
					Z	5,346			
				20	X	6,660			
					Y	4,482			
					Z	4,892			
				20	X	6,615			
					Y	5,882			
					Z	3,345			
2023	A Galerisi Havalı Tabanca	Sağ El	120	60	X	8,502	6,114	2,5	5
					Y	7,771			
					Z	5,303			
				60	X	8,204			
					Y	5,861			
					Z	3,819			
				60	X	10,641			
					Y	7,577			
					Z	5,358			



Şekil 5. Ölçümlere göre ortalama RMS değerleri

Tablo 6. Ölçüm yıllarına göre ortalama RMS değerleri

Ölçüm Yılları	RMS Değerleri (m/s ²)
2021	X için RMS: 6,695 Y için RMS: 4,808 Z için RMS: 4,606
2023	X için RMS: 9,179 Y için RMS: 7,121 Z için RMS: 4,880

Titreşimin büyüklüğü, hareketin ivmesinin ortalama değeri, genellikle karelerin toplamının karekökü olan RMS (Root Mean Square) değeri ile verilir. RMS değerlerinin artışı, özellikle X, Y ve Z eksenlerinde, işçilerin maruz kaldığı titreşim gücünde belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Bu artış, uzun vadeli maruziyetin sonuçları açısından endişe vericidir. Çünkü el-kol titreşimine bağlı sağlık sorunları doza ve süreye bağlıdır. Yüksek RMS değerleri, vasküler, nörolojik ve kas-iskelet sistemi üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir bu da Raynaud fenomeni (beyaz parmak), nöropati ve tendonitis gibi meslek hastalıklarına neden olabilir [21]. Ölçüm süresinin 20 saniyeden 60 saniyeye çıkarılması, elde edilen verilerin güvenilirliğini artırır ve gerçek çalışma koşullarının daha iyi bir temsilini sağlar. Bu, risk değerlendirmesinin doğruluğunu artırarak, alınacak önlemlerin daha etkili olmasını sağlar.

A(8) değeri 8 saatlik frekans ağırlıklı toplam titreşim değeri olup; A(8) değerindeki artış, işçilerin gündelik maruziyetlerinin zamanla arttığını ve bu durumun işçi sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabileceğini gösterir. A(8) değeri, işçilerin titreşim maruziyeti açısından güvenli sınırların belirlenmesinde kullanılır. Bu değerlerin artması, işçilerin el-kol titreşim sendromu riskinin arttığını gösterir. RMS ve A(8) değerlerindeki artış, mevcut ekipmanın ve iş pratiklerinin gözden geçirilmesini gerektirir. Ekipmanın modern, daha az titreşim üreten modellerle değiştirilmesi, iş pratiklerinin titreşim maruziyetini azaltacak şekilde düzenlenmesi, titreşim sönümleyici materyallerin kullanımı, işçilerin düzenli aralıklarla mola vermesi ve farklı işler arasında rotasyon yapması gibi önlemler uygulanabilir. İşçilere el-kol titreşimine bağlı riskler ve önleyici stratejiler hakkında eğitim verilmesi önemlidir. Bu, işçilerin maruziyeti azaltmak için kendi sağlıklarını koruma bilincini artırır.

4. Sonuç ve Tartışma

Marmara Bölgesinde faaliyet gösteren bir yeraltı kurşun madeninde 2021 ve 2023 yıllarında gerçekleştirilen gürültü ve titreşim ölçümlerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar şu şekildedir: Tablo 3’de açıkça görüldüğü gibi 2021 ve 2023 yılları arasında gürültü maruziyet seviyelerinde gözlenen düşüş olumlu bir gelişme olmakla birlikte, değerlerin hala TS EN ISO 9612-2009 standardının önerdiği limitlerin üzerinde olması, iş sağlığı ve güvenliği açısından ciddi endişeler doğurur. Gürültü yönetmeliğine göre belirlenen maruziyet limit değerleri, işyerlerindeki gürültü düzeylerinin çalışan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek amacıyla konmuştur. Yönetmelik genellikle günlük maruziyet limitini ve pik gürültü değerlerini belirler. 2021 yılında alınan ölçüm delik delme işlemi sırasında gerçekleşmiş, toplam çalışma süresi 180 dakika iken, gürültüye maruz kalma süresi 30 dakika olarak kaydedilmiştir. A-ağırlıklamada 120,3 dBA ve C-ağırlıklamada 139,9 dBC olarak ölçülen değerler, genellikle kabul edilen günlük en yüksek maruziyet limiti olan 85 dBA'nın çok üstündedir. Ayrıca, C-ağırlıklamada ölçülen pik değer, genellikle kabul edilen (günlük en yüksek maruziyet limiti) 140 dBC'nin altında olmasına rağmen, bu seviyeye yakın bir değer göstermektedir. Bu durum, işitme koruması ve diğer önleyici tedbirlerin gözden geçirilmesini zorunlu kılar. 2023 yılında Y Kişisi'nin maden çıkarma işlemi sırasında gerçekleştirilen ölçümde, A-ağırlıklamada 96,7 dBA ve C-ağırlıklamada 125,1 dBC olarak gürültü seviyeleri belirlenmiştir. Bu değerler de yönetmelikte belirtilen günlük 85 dBA limitini aşmaktadır. Maruz kalınan süre 15 dakika olmasına rağmen, gürültü düzeylerinin yüksekliği nedeniyle risk değerlendirmesi ve gürültü kontrol stratejileri önem arz etmektedir. Genel olarak iki ölçüm karşılaştırıldığında yönetmelik değerlerini aşan gürültü seviyelerini ortaya çıkmaktadır. Bu durum, çalışma ortamında işitme kaybı riskinin yüksek olduğunu göstermekte, özellikle madencilik gibi yüksek gürültü seviyelerinin olduğu sektörlerde, iş sağlığı ve güvenliği önlemlerinin güçlendirilmesi, gürültü maruziyetini azaltacak teknik ve idari tedbirlerin uygulanmasını vurgulamaktadır. Ayrıca, düzenli sağlık kontrolleri ve işitme koruyucu donanımların kullanımı, bu tür risklerin yönetilmesinde kritik rol oynar. Bu bağlamda, maden işletmelerinin gürültü maruziyetini azaltmak için sürekli olarak stratejiler geliştirmesi ve uygulaması, çalışan sağlığının korunması açısından hayati öneme sahiptir. Bu stratejiler, teknik kontroller, organizasyonel değişiklikler, sürekli denetimler ve çalışanların eğitimi gibi çeşitli önlemleri mutlaka içermelidir.

Tablo 5’de belirtilen değerlere göre; 2021'den 2023'e titreşim ölçüm sonuçlarındaki değişiklikler, işyerindeki mevcut risk değerlendirme ve kontrol stratejilerinin yetersiz kaldığını göstermektedir. Türkiye'de iş sağlığı ve güvenliği kapsamında, el-kol titreşimi için günlük maruziyet eylem değeri (MED)

2,5 m/s² ve günlük maruziyet limit değeri (MSD) 5 m/s² olarak belirlenmiştir. 2021 yılında yapılan ölçümlerde maruziyet limit değerine yakın bir sonuç olarak 4,651 olarak A(8) Titreşim değeri hesaplanmış iken, 2023 yılında maruziyet limit değerinin üstüne çıkarak 6,114 olarak hesaplanmıştır. Artan maruziyet değerleri, hem işverenler hem de işçiler için ciddi sağlık ve güvenlik riskleri oluşturur. Bu nedenle, titreşim maruziyetini azaltmak için kapsamlı bir yaklaşımın benimsenmesi gerekmektedir. Bu yaklaşım, risk değerlendirmelerinin güncellenmesi, ekipman ve iş pratiklerinin iyileştirilmesi, makinelerin tutma kollarının titreşim önleyici malzeme ile kaplanması, sönümleyici eldiven gibi koruyucu donanımlar kullanılması, dönüşümlü çalışmaya riayet edilmesi, işçi eğitimi ve sağlık izlemesinin artırılmasını ve düzenli denetimleri içermelidir. Bu önlemler, işçi sağlığını korumak ve işyerindeki güvenliği artırmak için kritik öneme sahiptir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder. Bu makale Prof. Dr. Sezgin AYGÜN danışmanlığında yapılan “Bir Kurşun Madeninde Fiziksel Risk Etmenlerinin Ölçülmesi ve Değerlendirilmesi” başlıklı doktora çalışmasından faydalanarak üretilmiştir. Çalışmamızın yayınlanması sürecinde değerli vakitlerini ayırarak, makalemizin eksiklerinin giderilmesi için görüşlerini sunan hakemlerimize teşekkürlerimi sunarım.

Referanslar

- [1] Altinel, H. (2011). İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği, Detay Yayıncılık, Ankara.
- [2] Bilim, N. (2017). Maden İşyerlerinde İş Sağlığı ve Güvenliği, M. Altın, Ş. Taşdemir (Ed.), İSG İş Sağlığı ve Güvenliği, Konya, s. 654-672.
- [3] Brandt, A. (2023). Noise and vibration analysis: Signal analysis and experimental procedures, Wiley, Aarhus University.
- [4] Sabancı, A., & Sümer, S. K. (2015). Ergonomi, Nobel Yayıncılık, Ankara.
- [5] Duran, Z., Erdem, B., ve Doğan, T. (2018). Maden Makinelerinin Frekans Gürültü İlişkisi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Derg, c6, s4, s.737-752.
- [6] Reeves, E., Randolph, F., Yantek, S., ve Peterson, J. Noise Control In Underground Metal Mining, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and health, Information circular IC 9518, Pittsburg, A.B.D.
- [7] Sabancı, A., ve Sümer, S. K. (2015). Nobel Yayıncılık, Ankara.
- [8] Güven, H. N. R. (2002). Titreşimin El Kol Üzerindeki Sağlık Etkileri, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] South, T. (2004). Managing noise and vibration at work: A practical guide to assessment, measurement and control, Elsevier.

- [10] Erol, İ., ve Su, O. (2015). Mekanize bir yeraltı maden işletmesinde gürültü seviyelerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 30(2), s.191-200.
- [11] Duran, Z., Erdem, B., ve Doğan, T. (2018). Maden Makinelerinin Frekans-Gürültü İlişkisi. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6(4), 737-752.
- [12] Erol, İ. (2022). Yeraltı Kömür Maden Makinaları Operatörlerinin Gürültü ve Titreşim Maruziyetlerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 37(1), 55-65.
- [13] Yağcı, M., Yıldızlar, O., ve Yıldırım, M. (2022). Madencilik Sektöründe Görülen Ergonomik Risk Faktörleri. Ergonomi, 5(1), s. 55-71.
- [14] Tekin, A., Nalbant, M. O., Orhan, M., Tekin, F., Suvaydan, F., Berki, K., Gümüş, S., ve Savran, A. A. (2023). Türkiye Soma Havzasında Yeraltı Maden İşçilerinin Maruz Kaldıkları Gürültü Etkilerinin İstatistiksel Analizi. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 11(2), 449-458.
- [15] Gürültü Yönetmeliği (2013). ÇSGB, Resmi Gazete, 28.07.2013 Tarih, Sayı: 28701, Ankara.
- [16] TS ISO 1996-2, Akustik-Çevre Gürültüsünün Tarifi Ölçülmesi ve Değerlendirilmesi (Kabul Tarihi: 09.11.2020)
- [17] Ruffle, P. A. B., Lee, W. R., McCallom, R. I., & Murray, R. (1987). Hunters Diseases of Occupations, Chapter 10, Sixth Edition, London.
- [18] TS EN ISO 5349-1 Mekanik titreşim-Kişilerin maruz kaldığı elle iletilen titreşimin ölçülmesi ve değerlendirilmesi (Kabul Tarihi: 27.12.2005)
- [19] TS EN ISO 5349-2 Mekanik titreşim- Kişilerin maruz kaldığı elle iletilen titreşimin ölçülmesi ve değerlendirilmesi (Kabul Tarihi: 29.11.2001).
- [20] Çalışanların Titreşimle İlgili Risklerden Korunmalarına Dair Yönetmelik (2013). ÇSGB, Resmi Gazete, 22.08.2013 Tarih, Sayı: 28743, Ankara.
- [21] Bilir, N. (2016). İş Sağlığı ve Güvenliği,. Güneş Tıp Kitabevi, Ankara.

Research Article

Effects of *Nigella sativa* Oil on Immune Mechanisms in Rainbow Trout, *Oncorhynchus mykiss*

Unal ISPIR¹ , Mikail OZCAN^{2*} , Muammer KIRICI³ 

Received: 01.08.2024
Accepted: 13.11.2024

¹ Malatya Turgut Özal University, Faculty of Agriculture, Department of Fisheries, Malatya, Türkiye; unal.ispir@ozal.edu.tr

² Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Agriculture Faculty, Department of Animal Science, Kahramanmaraş, Türkiye; mikailozcan@ksu.edu.tr

³ Bingöl University, Vocational School of Social Sciences, Department of Property Protection and Security, Program of Occupational Health and Safety, Bingöl, Türkiye; mkirici@bingol.edu.tr

*Corresponding author

Abstract: The purpose of this study was to evaluate the efficacy of *Nigella sativa* oil on serum responses in rainbow trout. Fish were injected intraperitoneally (i.p.) with 1% and 10% doses of NSO. Serum bactericidal activity, lysozyme activity, myeloperoxidase, total protein and total immunoglobulin levels were analyzed 3, 7, 14 and 21 days after injection. The same procedure was performed in a control group. There were significant changes in all immunological parameters among the treatment groups except for total protein and immunoglobulin levels. In conclusion, the present study showed that the immune parameters of rainbow trout were increased. Therefore, injection of *Nigella sativa* oil leads to a positive effect on the immune response of rainbow trout.

Keywords: Rainbow trout; *Oncorhynchus mykiss*; *Nigella sativa* oil; immune response

Araştırma Makalesi

Nigella sativa Yağının Gökkuşluğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)'nin Bağışıklık Mekanizmaları Üzerindeki Etkileri

Özet: Bu çalışmanın amacı, *Nigella sativa* yağının gökkuşluğu alabalığında serum yanıtı üzerindeki etkinliğini değerlendirmektir. Balıklara %1 ve %10 dozlarında NSO intraperitoneal (i.p.) olarak enjekte edilmiştir. Serum bakterisidal aktivite, lizozim aktivitesi, miyeloperoksidaz, total protein ve total immünoglobulin seviyeleri enjeksiyondan 3, 7, 14 ve 21 gün sonra analiz edilmiştir. Aynı prosedür bir kontrol grubunda da gerçekleştirilmiştir. Tedavi grupları arasında total protein ve immünoglobulin seviyeleri hariç tüm immünolojik parametrelerde anlamlı

değişiklikler olmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma gökkuşağı alabalığının immün parametrelerinin arttığını göstermiştir. Bu nedenle, Çörek otu yağı enjeksiyonu gökkuşağı alabalığının immün yanıtı üzerinde olumlu bir etkiye yol açmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Gökkuşağı alabalığı; *Oncorhynchus mykiss*; *Nigella sativa* yağı; bağışıklık yanıtı

1. Introduction

Intensive culture systems, characterized by associated stress and various husbandry risks, significantly increase the risk of infection. In addition, the high density of fish in aquaculture exacerbates the spread of disease [1]. A significant number of plants have been used in traditional medicine for the treatment and control of a wide range of diseases, including [2]. Many medicinal plants possess the ability to enhance the immune system has been demonstrated including *Nigella sativa* [3]; black cumin oil [4]; *Allium sativum* [5], *Muscari comosum* [6], *Zingiber officinale*, *Urtica dioica* and *Viscum album* [7] in several fish species. The results indicate that the plants studied have significant potential as alternative therapies for bacterial fish diseases.

Nigella sativa is an annual herbaceous plant of the Ranunculaceae family, commonly known as black cumin seed. It has been traditionally used for centuries in the world for the treatment of various diseases [8]. *Nigella sativa* and its oil showed antioxidant [9], bronchodilatory and anticholinergic [10] anticancer [11], hepatoprotective [12], anti-ulcer [13], antiviral [14], anti-inflammatory [12], anti-diabetic [15] improves growth performance [16] and has immunomodulatory properties [3].

The supplementation of black seed oil derivatives in fish has been demonstrated to significantly enhance growth performance and immune system function [17]. The addition of black cumin to fish feed has been demonstrated to positively influence the growth rate of fish, while simultaneously reducing microbial activity during storage [18]. It has been demonstrated that black cumin has the capacity to diminish the production of ammonia and biogenic amines during the storage of fish meat [19].

Black seed oil boosts the immune system thanks to its thymoquinone [20] and antioxidant [21] compounds. Black cumin oil added at 1% in the diet significantly improved fish growth, hemato-biochemical parameters, and histopathologic tissues [22].

It was established that the nutritional attributes of black cumin oil were efficacious enough to elevate protein levels even when employed at minimal ratios in groups administered via the feeding method [23].

Adding black cumin oil to fish feed is recommended to increase the growth rate of fish and to protect fish health [24].

The aim of this study was to evaluate the effect of *Nigella sativa* oil (NSO) on serum bactericidal activity, lysozyme activity, myeloperoxidase (MPO), total protein and total immunoglobulin levels of rainbow trout.

2. Materials and Methods

2.1. Experimental fish

The research was conducted at the Fish Disease Laboratory of Kahramanmaraş University, Faculty of Agriculture, and Fisheries Department. Fish were obtained from a commercial fish farm in Kahramanmaraş and brought alive to the laboratory where the research was conducted. Approximately 200 rainbow trout with an average weight of 40 ± 1.44 g were used. The fish were kept in 600 L fiber-glass tanks with dimensions of 120x10x50 cm. Prior to the experimental study, the fish were acclimated for two weeks to adapt to the study conditions. During the acclimatization period, the fish were fed commercial trout feed (Abalıoğlu Blueaq, Denizli, Türkiye) twice a day until satiation.

2.2. *Nigella sativa* oil (NSO)

The black cumin (*Nigella sativa* L.) oil employed in the experiment was procured from a commercial enterprise and produced via cold pressing. The dose of black cumin oil employed in the study was determined in accordance with the findings of previous studies [23]. Solutions were prepared with 1% and 10% of black cumin oil.

2.3. Experimental fish groups

The experiment was maintained in 600 L tanks. The fishes were divided into four groups (two is the control and two experimental groups) of 50 fish each groups.

- Group I (negative control): Control fish (without *Nigella sativa* oil and sunflower oil)
- Group II (positive control): Control fish (Fish were intraperitoneal injection with 100µl of sunflower oil)
- Group IV (*Nigella sativa* oil, 1.0%): Fish were intraperitoneal injection with 100µl of 1.0% *Nigella sativa* oil.
- Group V (*Nigella sativa* oil, 10.0%): Fish were intraperitoneal injection with 100µl of 10.0% *Nigella sativa* oil.

2.4. Water quality parameters

During the research period, water temperature was measured regularly with a 0.1 precision thermometer (WTW, Monoline Oxi 3310), pH with a 0.003 precision digital pH meter (HACH, HQ11d) and dissolved oxygen levels with a 0.01 precision oxygen meter (WTW, Monoline Oxi 3310). Throughout the experiment, dissolved oxygen, average water temperature, and pH were measured as 8.5 ± 0.14 ppm, 12 ± 0.22 °C, and 7.8 ± 0.09 respectively.

2.5. Collection of Samples

At the end of the experimental period of 3, 7, 14, and 21 days, the fish were sedated with an anesthetic substance (2- phenoxyethanol). Analyses were performed on seven fish from each group at 3, 7, 14, and 21 days of exposure. Fish were not fed on sampling days. Blood was collected from the tail. For serum separation, blood was transferred to serological tubes. The tubes were kept at room temperature for two hours and then overnight at 4°C. The samples were centrifuged at 2500 rpm for 10 minutes. Serum was collected and stored at -20°C.

2.6. Immunology study

Serum antibacterial activity against *Yersinia ruckeri* was determined according to Zhang et al. Lysozyme activity was determined according to Zhang et al [25] with slight modifications. Total serum myeloperoxidase activity was determined according to Quade and Roth [26] and Sahoo et al. [27] Total protein levels were determined by the Biuret method [28, 29]. Total immunoglobulin levels were determined by the method previously published by Siwicki et al [28].

2.7. Statistical analysis

All experiments were performed in triplicate, and the means and standard deviations of the immune parameter data were calculated from the experimental data obtained. The mean significance of the immune parameters for the experimental groups was analyzed by analysis of variance (ANOVA). Differences between means were considered significant when $P < 0.05$.

3. Results and Discussion

Serum bactericidal activity and lysozyme activity were significantly increased in fish injected with 10.0% NSO (Fig. 1 and Fig. 2). Lysozyme activity on days 3 and 7 was similar in the experimental group. There was a significant increase in serum lysozyme activity ($P < 0.05$) compared to the control group. On days 14 and 21, serum lysozyme activity had decreased but increased significantly compared to control values ($P < 0.05$). In lysozyme activity, the maximum level was 2.06 ± 0.23 ml/mg (in the 1.0% NSO group, day 7) and the minimum level was 1.29 ± 0.40 ml/mg (in the 10.0% NSO group, day 3) in the experimental group (Fig. 2).

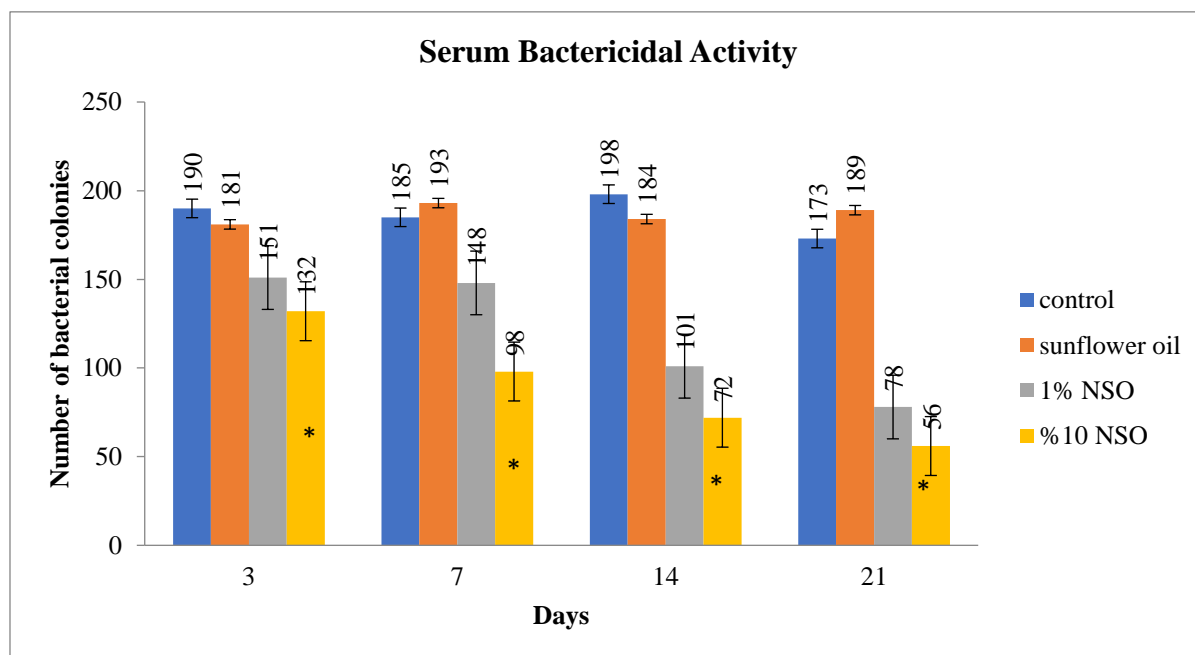


Figure 1. Changes in serum bactericidal activity of rainbow trout on the days after injection with NSO

* Significant difference compared to the control groups $P < 0.05$.

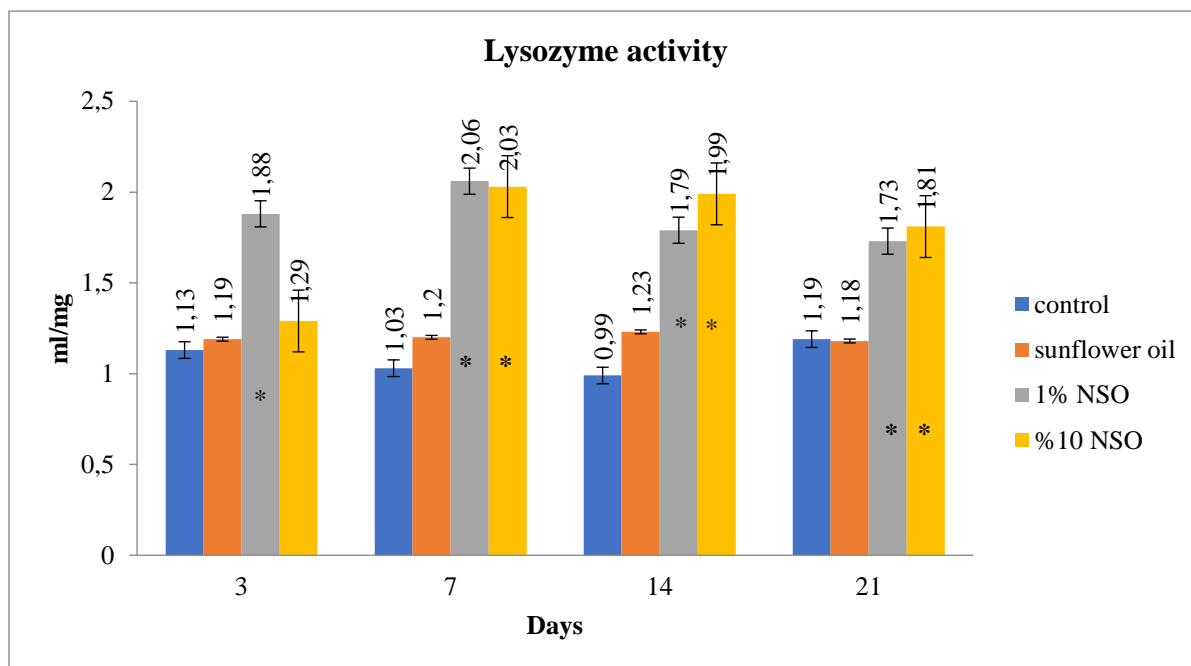


Figure 2. Changes in lysozyme activity of rainbow trout on the days after injection with NSO.

* Significant difference compared to the control groups $P < 0.05$.

Myeloperoxidase levels in rainbow trout were affected by NSO. MPO levels were significantly increased when rainbow trout were injected with NSO at all times tested. The maximum values of myeloperoxidase activity were 0.813, 0.818, 0.238, and 0.203 (OD at 450 nm) for the experimental and control groups, respectively (Fig. 3).

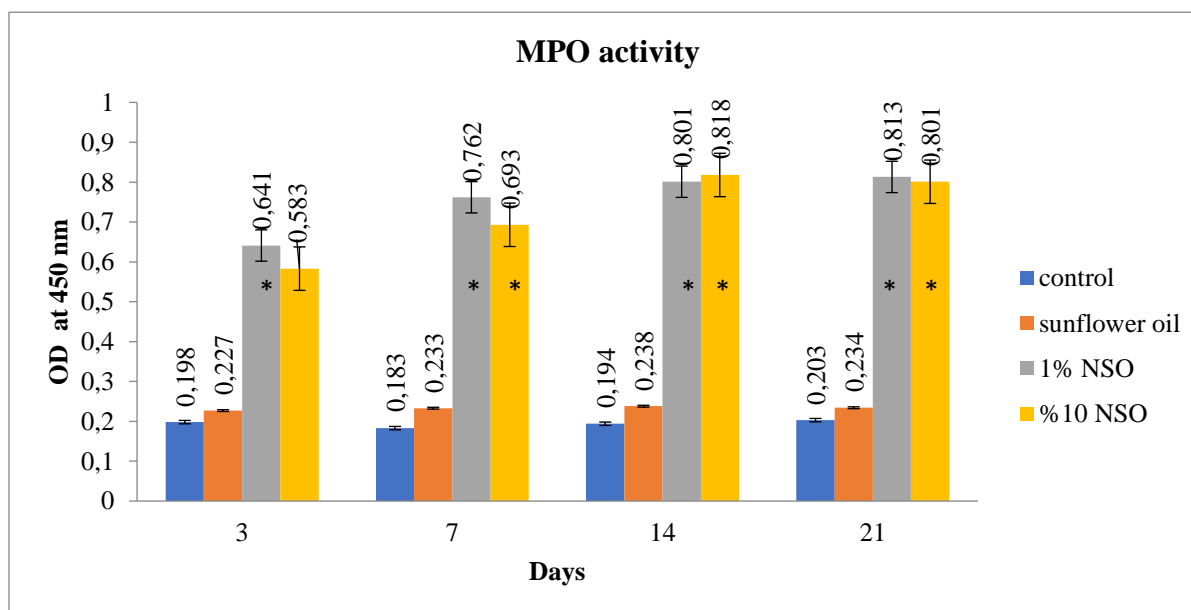


Figure 3. Changes in myeloperoxidase content of rainbow trout on the days after injection with NSO

* Significant difference compared to the control groups $P < 0.05$.

In the experimental group, total protein and total Ig levels at 3, 7, 14 and 21 days after injection are shown in Fig. 4 and Fig. 5. The total protein and total Ig levels in the NSO-injected group were not significantly different ($P > 0.05$) from those in the control group.

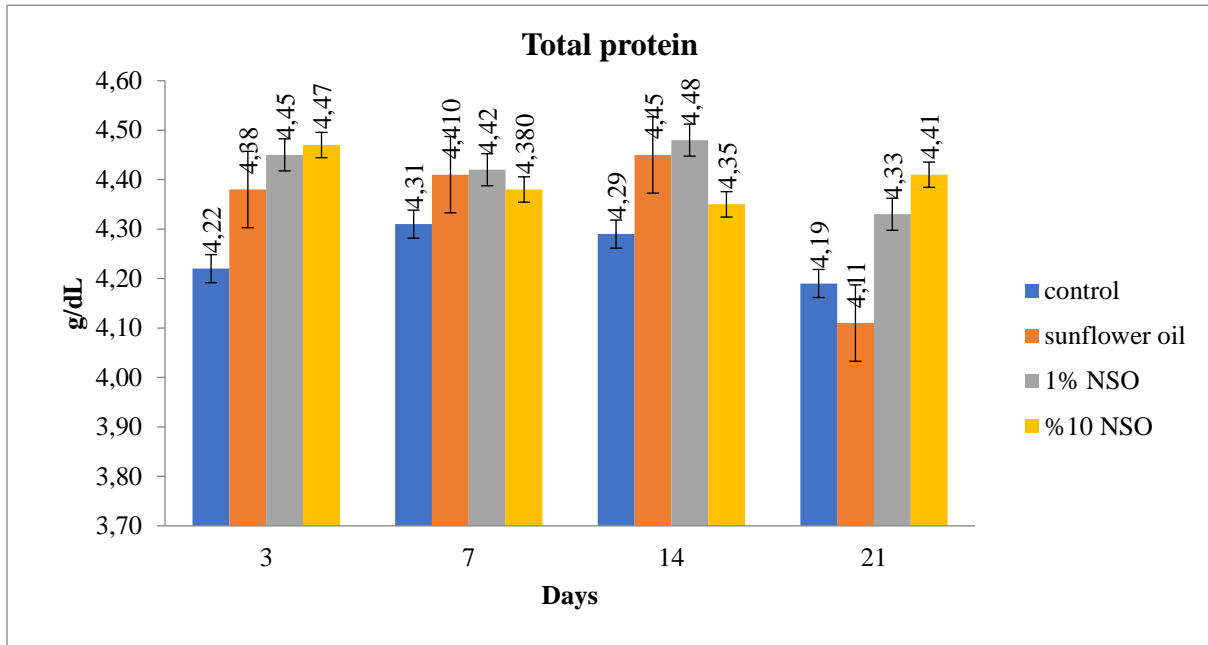


Figure 4. Changes in total protein levels of rainbow trout on the days after injection with NSO

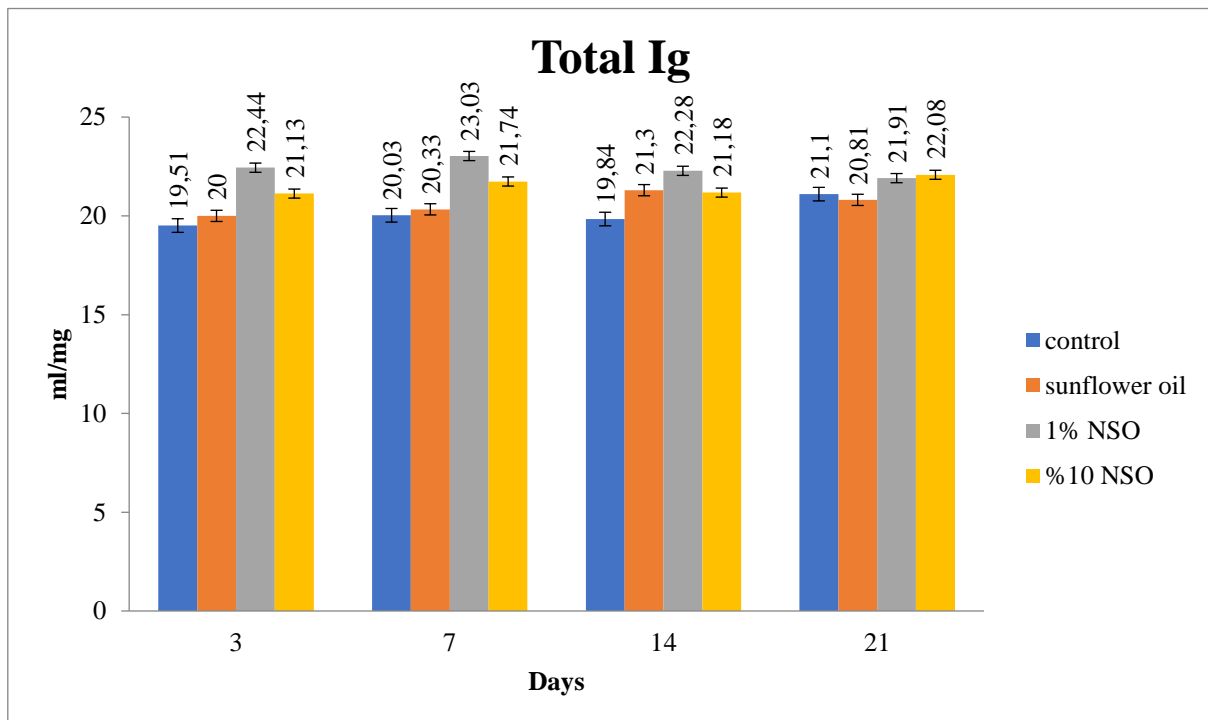


Figure 5. Changes in total Immunoglobulin levels of rainbow trout on the days after injection with NSO

Influence of intraperitoneal injection administration of *Nigella sativa* oil at doses of 1% and 10% was evaluated on some immunological factors (Bactericidal activity, Myeloperoxidase activity and Lysozyme activities; Total protein and Total immunoglobulin) of rainbow trout.

Serum bactericidal activity represents a mechanism that enables the resistance of pathogen growth [30]. Climbing perch (*Anabas testudineus*) of average weight 25 ± 5 g were fed for 1, 2 and 4 weeks with diet supplemented 20 ml (20%), 30 ml (30%) and 40 ml (40%) 100 g⁻¹ of *Nigella sativa*. Treatment groups fed the dose 30% *Nigella sativa* oil showed a significant enhancement in bactericidal activity [31]. Immunological parameters including bactericidal activity action of test fish increased after treatment [32]. Serum bactericidal activity in *Nigella sativa* administered groups increased in non-immunized fish on days 20 and 30 of treatment ($P < 0.05$) [33]. The effects of *Nigella sativa* were examined at doses of 2%, 4%, and 6% on immunological parameters, including bactericidal activity. The results of the present study revealed a significant increase in the bactericidal activity in day 14 with 4% *Nigella sativa* seed oil supplemented diet compared to the control group [34]. The objective of this study was to investigate the effect of bactericidal activity black cumin seed oil (*Nigella sativa*) at a rate of 1%, 2%, and 3% on the enhancement of immunity in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum). The results of this study revealed significantly higher serum bactericidal activity in treatment groups, especially in higher doses, i.e. and 3% of *Nigella sativa* oil [4]. In this study, serum bactericidal activity was significantly increased in fish injected with *Nigella sativa* oil at levels of 10.0% ($P < 0.05$). It is likely that the increase in their functions led to the improvement of serum protein levels.

The immune system comprises numerous components, and the activity of lysozyme is a significant indicator of innate immunity in fish. This enzyme is ubiquitous among living organisms [35]. Lysozyme has been demonstrated to function as an opsonin in fish, activating the complement system and phagocytes [36]. Awad et al. [4] studied Effect of black cumin seed oil (*Nigella sativa*) in a rate of 1%, 2% and 3% on enhancement of immunity in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum) and investigated Humoral immune parameters including lysozyme. Groups fed the highest doses, i.e. 3% *Nigella sativa* oil, showed a highly significant difference ($P < 0.05$) in lysozyme. The impact of *Nigella sativa* (0.5; 1.0; 2.5; 5.0; 10.0 and 20.0 g/kg) on the nonspecific defence mechanisms of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) was examined. With regard to lysozyme activity, the control group exhibited similarities across all groups in accordance with lysozyme activity. However, notable differences were observed between the experimental groups. The mathematical analysis revealed that the lysozyme activity was significantly elevated at the doses of 1.0 and 2.5 g/kg. In the 25-day feeding experiment, the highest lysozyme activity was observed in the 0.5 g/kg treatment group [37]. Çelik Altınoğlu et al. [38] determined significant increase in lysozyme in 0.1 and 0.5 g/kg dose group. Serum lysozyme activity increased significantly in immunized fish fed *Nigella sativa* supplemented diets for 20 and 30 days [33]. In this study, the lysozyme activity was similar on days 3 and 7 in the experimental group (1.0% and 10.0%). There was a significant increase in serum lysozyme activity ($P < 0.05$) compared to the control group. On days 14 and 21, serum lysozyme activity had decreased but increased significantly compared to control values ($P < 0.05$).

Myeloperoxidase (MPO) is a critical enzyme that reflects the cellular immune response in fish and indicates antimicrobial activity [39, 40]. Awad et al. [4] investigated the impact of black cumin seed oil (*Nigella sativa*) at concentrations of 1%, 2%, and 3% on the enhancement of immunity in

rainbow trout. Additionally, they examined the effects on humoral immune parameters, including myeloperoxidase. All doses of *Nigella sativa* led to the highest significant myeloperoxidase ($P < 0.05$), compared to the control which recorded the lowest value at all. Kumar et al. [41] It is abundantly present in fish neutrophils. In the current study, myeloperoxidase levels in rainbow trout were affected by *Nigella sativa* oil. The Myeloperoxidase content was significantly increased when rainbow trout were injected with *Nigella sativa* oil for all the times tested. In agreement with this study, the activity of Myeloperoxidase increased significantly in common tilapia fed with diets supplemented with different levels of aqueous extract of false daisy leaf for one week. However, no significant increase was observed when the feeding period was extended to two or three weeks [42].

Total serum protein is a key indicator of the general health of fish. [43]. The study conducted by Awad et al. [4] demonstrated that the administration of *Nigella sativa* oil resulted in an elevation of total protein levels, particularly in groups that received higher doses, which exhibited the most significant increase compared to the control group. A notable elevation in total serum protein levels was observed in rainbow trout fed a basal diet supplemented with 1, 2.5, and 5% annual flowering plant (*Nigella sativa*) compared to the control group. The present study demonstrated that the total protein levels in the *Nigella sativa* oil injected group were not significantly different ($P > 0.05$) from those observed in the control group [3]. These results are different from Awad et al. [4] and Dorucu et al. [3]. The total protein concentration in fish serum varies depending on a number of factors, including the diet of the animal, its species, the time of year, its degree of sexual maturity, and the temperature of the water in which it lives [44].

Serum immunoglobulin is an important part of humoral immune system of vertebrates [45]. Total Ig levels in the *Nigella sativa* oil injected group was not significantly different ($P > 0.05$) than that in the control group. The findings presented here differ from those reported by Dorucu et al. [3], who observed a significant elevation in total immunoglobulin levels in rainbow trout fed a basal diet supplemented with 1, 2.5 and 5% of the annual flowering plant *Nigella sativa*, in comparison to the control group. It has been previously reported that there is considerable individual variation in serum Ig levels among fish. Some changes may be related to environmental conditions [46, 47] or disease status [48, 49], size and/or age [50, 51].

4. Conclusions

Herbal extracts have a potential application as immunostimulants in fish culture mainly because they are readily available, inexpensive, and effective against a wide range of pathogens. Most herbs and herbal extracts are the most convenient method of immunostimulation. However, the effect is dose-dependent and there is always a potential for overdose, so dosage optimization is strongly recommended. The use of such plant products as immunostimulants in fish culture systems may also be of environmental value due to their biodegradability. Due to their beneficial properties, we conclude that herbal extracts and animal-derived products can be used in fish culture as alternatives to vaccines, antibiotics or chemotherapeutic agents. The results of the present study revealed that the administration of apricot oil (1% and 10%) by the injected route is a potential method in rainbow trout culture to enhance the resistance of rainbow trout. Further studies are needed to elucidate the bioavailability of apricot kernel oil and its role in immune response and disease resistance in fish.

Acknowledgements

This work was presented as a oral presentation at the International Symposium on Fisheries and Aquatic Science (FABA), 03 and 05 November 2016 in Antalya, Turkey.

Ethical approval

All fish studies were approved by the Experimental Ethics Committee of the Faculty of Agriculture, Sütcü Imam University (KSÜZİRHADYEK) (Protocol number: 2015/5-1).

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest regarding this article.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Magnadottir, B. (2010). Immunological control of fish diseases. *Marine biotechnology*, 12, 361-379.
- [2] Divyagnaneswari, M., Christyapita, D., and Michael, R. D. (2007). Enhancement of nonspecific immunity and disease resistance in *Oreochromis mossambicus* by *Solanum trilobatum* leaf fractions. *Fish and Shellfish Immunology*, 23(2), 249-259.
- [3] Dorucu, M., Ispir, U., Colak, S., Altinterim, B., and Celayir, Y. (2009). The effect of black cumin seeds, *Nigella sativa*, on the immune response of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Mediterranean Aquaculture Journal*, 2(1), 27-33.
- [4] Awad, E., Austin, D., and Lyndon, A. R. (2013). Effect of black cumin seed oil (*Nigella sativa*) and nettle extract (Quercetin) on enhancement of immunity in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum). *Aquaculture*, 388, 193-197.
- [5] Nya, E. J., Dawood, Z., and Austin, B. (2010). The garlic component, allicin, prevents disease caused by *Aeromonas hydrophila* in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum). *Journal of Fish Diseases*, 33(4), 293-300.
- [6] Baba, E., Uluköy, G., and Mammadov, R. (2014). Effects of *Muscari comosum* extract on nonspecific immune parameters in gilthead seabream, *Sparus aurata* (L. 1758). *Journal of the World Aquaculture Society*, 45(2), 173-182.
- [7] Karatas Düğenci, S., Arda, N., and Candan, A. (2003). Some medicinal plants as immunostimulant for fish. *Journal of Ethnopharmacology*, 88(1), 99-106.
- [8] Aljabre, S. H. M., Randhawa, M. A., Akhtar, N., Alakloby, O. M., Alqurashi, A. M., and Aldossary, A. (2005). Antidermatophyte activity of ether extract of *Nigella sativa* and its active principle, thymoquinone. *Journal of Ethnopharmacology*, 101(1-3), 116-119.

- [9] Kanter, M., Coskun, O., Korkmaz, A., and Oter, S. (2004). Effects of *Nigella sativa* on oxidative stress and β -cell damage in streptozotocin-induced diabetic rats. *The Anatomical Record Part A: Discoveries in Molecular, Cellular, and Evolutionary Biology: An Official Publication of the American Association of Anatomists*, 279(1), 685-691.
- [10] Boskabady, M.H., and Shahabi, M. (1997). Bronchodilatory and anticholinergic effects of *Nigella sativa* on isolated Guinea pig tracheal chains. *IJMS-Iranian Journal of Medical Sciences*, 22 (3-4), 127-133.
- [11] Bourgou, S., Pichette, A., Marzouk, B., and Legault, J. (2012). Antioxidant, anti-inflammatory, anticancer and antibacterial activities of extracts from *Nigella sativa* (black cumin) plant parts. *Journal of Food Biochemistry*, 36(5), 539-546.
- [12] Al-Suhaimi, E. A. (2012). Hepatoprotective and immunological functions of *Nigella sativa* seed oil against hypervitaminosis A in adult male rats. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 82(4), 288-297.
- [13] Rifat-uz-Zaman, M. S. A., and Khan, M. S. (2004). Gastroprotective and anti-secretory effect of *Nigella sativa* seed and its extracts in indomethacin-treated rats. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 7(6), 995-1000.
- [14] Salem, M.L., and Hossain, M.S., (2000). Protective effect of black seed oil from *Nigella sativa* against *Murine cytomegalovirus* infection. *Int. J. Immunopharmacol.* 22 (9), 729-740.
- [15] Kanter, M., Meral, I., Yener, Z., Ozbek, H., Demir, H. (2003). Partial regeneration/proliferation of the beta-cells in the islets of Langerhans by *Nigella sativa* L. in streptozotocin-induced diabetic rats. *Tohoku J. Exp. Med.* 201(4), 213-219.
- [16] Al-Dubakel, A. Y., Al-Mhawe, B. H., Majeed, M. F., and Shaeyal, L. W. (2012). Preliminary study on the effect of dietary black seed (*Nigella sativa*) on growth and blood glucose of common carp (*Cyprinus carpio*) fingerlings. *Thi-Qar University Journal for Agricultural Researches*, 2, 2222-5005.
- [17] Salama, S.M. (2023). Black cumin seeds as animal feed. In *Biochemistry, Nutrition, and Therapeutics of Black Cumin Seed*. Academic Press, pp. 119-126.
- [18] Öz, M. (2013). Effect of black cumin oil (*Nigella Sativa*) on the growth performance, body composition and shelf life of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Department of Fisheries Institute of Natural and Applied Sciences University of Çukurova. PhD Thesis.
- [19] Öz, M. (2018). Effects of black cumin (*Nigella sativa*) oil on ammonia and biogenic amine production in rainbow trout. *Indian J. Anim. Res.*, 52(2), 265-269.
- [20] Ahmad, M. F., Ahmad, F. A., Ashraf, S. A., Saad, H. H., Wahab, S., Khan, M. I., Ali, M., Mohan, S., Hakeem, K. R., and Athar, M. T. (2021). An updated knowledge of Black seed (*Nigella sativa*

Linn.): Review of phytochemical constituents and pharmacological properties. *Journal of herbal medicine*, 25, 25(100404), 1–11.

[21] Hannan, M. A., Rahman, M. A., Sohag, A. A. M., Uddin, M. J., Dash, R., Sikder, M. H., ... and Kim, B. (2021). Black cumin (*Nigella sativa* L.): A comprehensive review on phytochemistry, health benefits, molecular pharmacology, and safety. *Nutrients*, 13(6), 1784.

[22] Öz, M., Üstüner, E., and Bölükbaş, F. (2024). Effects of dietary black cumin (*Nigella sativa* L.) oil on growth performance, hemato-biochemical and histopathology of cypermethrin-intoxicated Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Journal of the World Aquaculture Society*, 55(1), 273-288.

[23] Altınterim, B., and Dörücü, M. (2013). The effects of *Nigella sativa* oil on the immune system of rainbow trout with different application methods. *Journal of FisheriesSciences. com*, 7(3), 209.

[24] Öz, M., Dikel, S., Durmuş, M., and Özoğul, Y. (2017). Effects of Black Cumin Oil (*Nigella sativa*) on Sensory, Chemical and Microbiological Properties of Rainbow Trout during 23 Days of Storage at $2 \pm 1^\circ\text{C}$. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 26(6), 665-674.

[25] Zhang, J., Zou, W., and Yan, Q. (2008). Non-specific immune response of bullfrog *Rana catesbeiana* to intraperitoneal injection of bacterium *Aeromonas hydrophila*. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 26, 248–255.

[26] Quade, M.J. and Roth, J. A. (1997). A rapid, direct assay to measure degranulation of bovine neutrophil primary granules. *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 58, 239-248.

[27] Sahoo, P. K., Kumari, J. and Mishra, B. K. (2005). Non-specific immune responses in juveniles of Indian major carps, *Journal of Applied Ichthyology*. 21, 151-155.

[28] Siwicki, A.K., Anderson, D.P., and Rumsey, G.L. (1994). Dietary intake of immunostimulants by rainbow trout effects non-specific immunity and protection against furunculosis. *Veterinary Immunology and Immunopathology*. 41, 125-139.

[29] Ispir, U., Gokhan, H.B., Ozcan, M., Dorucu, M., and Saglam, N. (2009). Immune response of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to selected antigens of *Yersinia ruckeri*. *Acta Veterinaria Brno*, 78, 145-150.

[30] Ellis, A.E. (2001). Innate host defense mechanisms of fish against viruses and bacteria. *Developmental & Comparative Immunology*, 25(8-9), 827-839.

[31] Khatun, A., Hossain, M. M. M., Rahman, M. Z., Alam, M. E., Yasmin, F., Islam, M. S., and Islam, M. M. (2015). Effect of black cumin seed oil (*Nigella sativa*) on enhancement of immunity in the climbing perch, *Anabas testudineus*. *British Microbiology Research Journal*, 6(6), 331.

- [32] Nur, I., Munaeni, W., and Abidin, L.O.B. (2020). Assessment of antibacterial and immunostimulating activity of black cumin (*Nigella sativa*) extract against vibriosis in white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). *The Thai Journal of Veterinary Medicine*, 50(4), 549-557.
- [33] Alishahi, M., Ghorbanpour, M., and Peyghan, R. (2012). Effects of *Viscum album* Linnaeus and *Nigella sativa* Linnaeus extracts on some immune responses of common carp *Cyprinus carpio* Linnaeus. *Asian Fisheries Science*, 25, 15-28.
- [34] Khondoker, S., Hossain, M. M. M., Hasan-Uj-Jaman, M., Alam, M. E., Zaman, M. F. U., and Tabassum, N. (2016). Effect of *Nigella sativa* (Black Cumin Seed) to enhance the immunity of common carp (*Cyprinus carpio*) against *Pseudomonas fluorescens*. *American Journal of Life Sciences*, 4(3), 87-92.
- [35] Saurabh, S., and Sahoo, P.K., (2008). Lysozyme: an important defence molecule of fish innate immune system, *Aquaculture Research*, 39, 223-239.
- [36] Grinde, B., (1989). Lysozyme from rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson, as an antibacterial agent against fish pathogens. *Journal of Fish Biology*, 12, 95–104.
- [37] Bektaş, Z. H., Savaşer, S., Akçimen, U., Ceylan, M., Yener, O., and Bulut, C. (2019). Using of black cumin seed powder (*Nigella sativa*) as immunostimulant and growth promoter in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 19(12), 987-999.
- [38] Çelik Altunoglu, Y., Bilen, S., Ulu, F., and Biswas, G. (2017). Immune responses to methanolic extract of black cumin (*Nigella sativa*) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Fish and Shellfish Immunology*, 67, 103-109.
- [39] Mahboub, H.H., Shahin, K., Zagloul, A.W., Roushdy, E.M., and Ahmed, S.S.A. (2020). Efficacy of nano zinc oxide dietary supplements on growth performance, immunomodulation and disease resistance of African Catfish, *Clarias gariepinus*. *Diseases of Aquatic Organisms*. 142, 147–160.
- [40] Johnston, R.B. (1978). Oxygen metabolism and the microbicidal activity of macrophages. *Federation Proceedings*, 37, 2759–2764.
- [41] Kumar, N., Sharma, J.G., Singh, S.P., Singh, A., Krishna, V.H., and Chakrabarti, R. (2019). Validation of growth enhancing, immunostimulatory and disease resistance properties of *Achyranthes aspera* in *Labeo rohita* fry in pond conditions. *Heliyon*, 5(2), 1-20.
- [42] Christyapita, D., Divyagnaneswari M., and Dinakaran, M.R. (2007). Oral administration of *Eclipta alba* leaf aqueous extract enhances the non-specific immune responses and disease resistance of *Oreochromis mossambicus*. *Fish and Shellfish Immunology*, 23, 840-852.
- [43] Yang, J.L., and Chen, H.C. (2003). Effects of gallium on common carp (*Cyprinus carpio*): acute test, serum biochemistry and erythrocyte morphology. *Chemosphere*, 53, 877- 882.

[44] Ahmed, S. M., and Ali, A. H. (2013). Serum proteins and leucocytes differential count in the common carp (*Cyprinus carpio* L.) infested with ectoparasites. *Mesopotamian Journal of Marine Sciences*, 28(2), 151-162.

[45] Salem, M.L. (2005). Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. seed. *International Immunopharmacology*, 5 (13-14), 1749-1770.

[46] Klesius, P.H., (1990). Effect of size and temperature on the quantity of immunoglobulin in Channel catfish *Ictalurus punctatus*. *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 24, 187–195.

Research Article

Algorithmic Approaches to Unraveling ESGC Impact on Financial Performance Based on the Ethical Investing in the Energy Sector

Ömür SALTİK 

Received: 28.08.2024

Accepted: 18.11.2024

Dokuz Eylül University, Department of Economics, İzmir, Türkiye,
omursaltik09@gmail.com

Abstract: This study investigates the connection between Environmental, Social, Governance, and Controversies (ESGC) scores and financial performance in the energy sector across 27 countries and 521 firms from 2000 to 2021 through algorithms and machine learning techniques. The research employs advanced machine learning methods such as clustering analysis (k-means, DBSCAN, Hierarchical Clustering, and Affinity Propagation), violin plots, co-occurrence analysis, and regression techniques to examine the effects of sustainable practices on corporate financial outcomes using a dataset with 640 variables. The study highlights sector-specific and geographical differences in the effectiveness of ESGC practices and demonstrates a positive association between high ESGC scores and better financial indicators, such as profitability, earnings quality, liquidity ratios, and leverage. By presenting a strong case for incorporating ESGC scores into investment strategies, policy formulation, and corporate governance, the study suggests that responsible and ethical practices lead to enhanced operational efficiencies and better risk-adjusted returns. The findings, analyzed using machine learning techniques, indicate that companies with strong ESG practices have higher earnings quality and profitability, showing that sustainable practices benefit not only the environment and society but also the financial base line.

Keywords: machine learning; clustering and regression algorithms; environmental, social, governance, and controversies (ESGC) scores; ethical investing; energy sector

Araştırma Makalesi

Enerji Sektöründe Etik Yatırıma Dayalı Finansal Performans Üzerindeki ESGC Etkisini Açığa Çıkarmada Algoritmik Yaklaşımlar

Özet: Bu çalışma, 27 ülkede ve 521 firmada, 2000'den 2021'e kadar enerji sektöründe Çevresel, Sosyal, Yönetişim ve Tartışmalar (ESGC) skorları ile finansal performans arasındaki bağlantıyı algoritmalar ve makine öğrenmesi teknikleri aracılığıyla araştırmaktadır. Çalışmada, kümeleme analizi (k-means, DBSCAN, Hiyerarşik Kümeleme ve Affinity Propagation), keman grafikleri, eşgörü analizi ve regresyon teknikleri gibi gelişmiş makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak, sürdürülebilir uygulamaların kurumsal finansal sonuçlar üzerindeki etkileri 640 değişkenlik bir veri seti üzerinden incelenmektedir. Araştırma, ESGC uygulamalarının etkinliğinde sektöre özgü ve coğrafi farklılıkları vurgulamakta ve yüksek ESGC skorları ile daha iyi finansal göstergeler, örneğin kârlılık, kazanç kalitesi, likidite oranları ve kaldıraç gibi, arasında pozitif bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. ESGC skorlarının yatırım stratejilerine, politika oluşturmaya ve kurumsal yönetişime entegre edilmesi gerektiği yönünde güçlü bir argüman sunan çalışma, sorumlu ve etik uygulamaların gelişmiş operasyonel verimliliklere ve daha iyi risk uyarlamalı getirilere yol açtığını öne sürmektedir. Bul-

gular, makine öğrenmesi teknikleriyle analiz edilen veriler ışığında, güçlü ESGC uygulamalarına sahip şirketlerin daha yüksek kazanç kalitesi ve kârlılığa sahip olduğunu, sürdürülebilir uygulamaların sadece çevre ve topluma değil, aynı zamanda finansal temele de fayda sağladığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: makine öğrenmesi; kümeleme ve regresyon algoritmaları; çevresel, sosyal, yönetim ve tartışmalar (ESGC) skorları; etik yatırım; enerji sektörü

1. Introduction

Environmental, Social, Governance, and Controversial (ESGC) scores have become increasingly vital for businesses, particularly energy firms, to demonstrate sustainability and responsibility. These scores, along with sustainability practices and financial metrics, are pivotal for energy companies to gain competitive advantage and stakeholder trust for long-term success.

This study explores the energy sector's critical role in addressing global challenges like energy crises, geopolitical tensions, and pandemics. It emphasizes the complexity of investment decisions in the sector, which must account for wide-ranging environmental, social, governance, and controversial impacts.

The research investigates the influence of ethical investments in the energy sector through ESGC elements. It aims to guide ethical investors in forming sustainable portfolios and understand how global crises influence energy investments. By analyzing ESGC impacts on financial performance, the study offers insights for strategic, sustainable decision-making in the sector.

This analytical endeavor aims to provide a detailed perspective on the energy sector's sustainable trajectory, highlighting the critical role of ethical investments in addressing externalities. It's designed to arm investors, policymakers, and stakeholders with the necessary insights for informed, responsible investment choices amidst global challenges.

The study's core goal is to dissect the interplay between ESGC scores and financial metrics, assessing their influence on financial risks. It will illustrate how ESGC scores can aid ethical investors in crafting resilient, sustainable portfolios, particularly focusing on the financial implications of environmental risks.

Through a detailed comparative analysis, the research will explore temporal changes and risk profiles of companies with varying ESGC scores. It aims to offer profound insights into the effects of ESGC factors on corporate performance and guide strategic, sustainable investment planning.

The study's novelty approach synthesizes a wide array of research on ethical investments, with a special focus on the energy sector. It employs advanced quantitative methods like clustering, violin plots, co-occurrence, and regression analyses to provide a thorough examination of the sector's financial performance over the past two decades, marking its novelty in the realm of sustainable and ethical investment research.

This study critically analyzes the financial performance and earnings quality of energy companies with and without ESGC scores, shedding light on the management of non-systematic risks within the sector. By examining 521 firms across 27 countries with a focus on the energy industry, it provides a nuanced understanding of the interplay between ESGC factors and financial metrics. The investigation's depth, covering a comprehensive temporal and geographical span, allows for a detailed exploration of trends and outliers, offering significant insights for a wide array of stakeholders.

The research goes beyond measuring ESGC's impact on financial performance by examining how these components are woven into the fabric of companies' risk management and sustainability strategies. Offering a fresh and profound perspective on sustainable finance and investment in the energy sector, the study paves the way for future exploration, aiming to guide investors, policymakers, and industry participants in navigating the complexities of ethical and sustainable investment. This meticulous approach ensures that the findings are well-informed, relevant, and actionable, contributing to a more sustainable and ethical future in the energy sector.

The ongoing parts of the study are aimed at comprehensively examining the origins and multifaceted dimensions of ethical investment. Under the title "Origins of Ethical Investment Behavior," the study thoroughly addresses the elements shaping the landscape of ethical investment. These include Impact Investments, Socially Responsible Investments (SRI), ESGC Investing, Sustainable Investing, Faithful Investing and Culture. A "Systematic Literature Review" provides a rich synthesis of research, bridging historical and contemporary trends while identifying literature gaps. The "Materials and Methods" section outlines the empirical datasets, crucial for the study's depth and reliability.

Key analytical components like "Clustering Analysis" and "Violin Plot and Co-Occurrence Analysis" utilize advanced statistics to uncover patterns and correlations in ethical investment. "Lasso and Ridge Regressions" further the analytical rigor, focusing on predicting ethical investment outcomes. The study culminates in "Conclusion" and "Policy Implications," synthesizing findings to guide policymakers, investors, and scholars, thereby informing ethical investment strategies. This comprehensive approach ensures actionable insights, fostering a future where investments are as ethically informed as they are financially prudent.

1.1. The Origins of Ethical Investing Behavior

Schwartz (2003) [53] characterizes ethical investment as an approach adding specific objectives and restrictions to traditional financial criteria in investment processes. Since the 1990s, there's been a surge in funds adhering to these principles. Ethical investment is noted for its emphasis on social impact, environmental stewardship, and religious adherence, balancing positive impacts against potential negative externalities in sectors like defense, nuclear energy, and substances like tobacco and alcohol.

Ethical investment spans various domains like Impact Investing, SRI, ESGC scores, Sustainable, Faith-Based and Culture Investing. While every investor primarily seeks profit through capital gains and dividends, their strategies and motivations vary. Traditional financial and portfolio theories focus on risk-return trade-offs, often through financial and price analyses. However, for those inclined towards ethical investment, decisions might extend beyond mere financial indicators due to market information asymmetries.

Investors focusing on ESGC aim to align investments with their values, seeking companies with policies compatible with their views on environmental and social responsibilities. They often support renewable and sustainable energy projects, particularly government-backed initiatives within the energy sector. Yet, they remain cautious about the aggressive growth strategies of ethical funds and firms, advocating for a more sustainable, healthy growth path in revenue and profitability.

This study explores both financial and non-financial indicators in the energy sector, analyzing how companies with and without ESGC scores perform across various metrics. It aims to provide a nuanced view of how ethical considerations impact financial performance, guiding investors towards more informed, value-aligned investment strategies.

1.2. Impact Investing

Impact investing, as a branch of ethical investing, aims to achieve both financial returns and positive, measurable social or environmental impacts. It involves investments in various sectors like sustainable agriculture, renewable energy, and accessible services such as housing and healthcare [11]. This approach is redefining pathways to economic growth and social development.

The core elements of impact investing are intentionality, expected returns, diverse asset classes, and impact measurement. Barber et al. (2021) [4] indicate investors may accept lower financial returns (2.5-3.7%) for assets with social impact, though willingness varies among investor types and regions, with some showing a higher propensity to invest in impact-driven assets.

Block et al. (2021) [7] suggest impact investors prioritize the authenticity of founding teams, the importance of the societal problem addressed, and the venture's financial sustainability. Notably, they value social impact criteria over business criteria, aligning with the notion that impact investors might accept lower returns for significant social outcomes.

Saltuk et al. (2010) [52] provide a detailed market analysis, indicating that most investors assess the impact of their investments regularly, with an average expected return for developed market equity investments at 19% IRR and 18% for emerging markets. Despite challenges like limited track records,

the market is growing and evolving, holding promises for investors and social ventures alike. This trend underscores the dynamic nature of impact investing, reflecting a shift towards more socially conscious investment strategies.

1.3. Socially Responsible Investing (SRI)

SRI blends ethical and social accountability into investing, seeking beyond just financial gains to create environmental and societal value. Various research examines SRI's dual impact on financial outcomes and social responsibility. Revelli and Viviani's (2015) [49] extensive meta-analysis of 190 studies finds no significant difference in financial performance between SRI and conventional investments, indicating that SRI neither costs more nor yields extra financial benefits. However, its financial performance may differ based on market dynamics and social ratings used in SRI portfolio construction.

Sparkes (2002) [56] highlights environmental factors as critical in SRI's social responsibility elements, promoting a holistic "people, planet, and profit" (3P) approach due to rising global challenges. Elkington (2018) [18] further advocates for this triple bottom line (TBL) approach, suggesting that success measures extend beyond financials to encompass global welfare and environmental health. Contrarily, Friedman (1970) [25] argued that free-market capitalism enhances social welfare, emphasizing that businesses' primary obligation is to shareholders.

Friedman (1970) [25] 's tenets provide a critical framework for SRI. They suggest that while businesses should primarily focus on profit maximization and shareholder interests, they should also consider social and environmental impacts within the free market's scope. SRI involves careful consideration of government roles, stakeholder relations, and ethical standards, balancing financial health with social and environmental responsibilities. Furthermore, innovation and long-term sustainability are integral to SRI strategies.

Inclusion and sustainability are central to SRI's ethos, addressing broader issues like income and gender inequality. Lydenberg et al. (2018) [40] recognize that institutional investors are increasingly aware of social injustices affecting portfolio returns. As a result, SRI is not only profit-driven but also committed to addressing complex global challenges, thereby guiding investors and policymakers in crafting more holistic and enduring investment strategies.

1.4. ESGC Scores

ESGC scores gauge a company's commitment to environmental, social, governance, and controversial aspects. Increasingly critical for energy firms, these scores assess the balance between operational, societal, and sustainability responsibilities. High ESGC scores are indicative of a firm's dedication to lessening environmental footprints, upholding strong governance, and engaging in social responsibility, thereby contributing to long-term viability. Investors, considering ESGC scores for potential growth, make them essential for energy firms seeking capital.

Kotsantonis et al. (2016) [35] address misconceptions about ESG and sustainable investing, suggesting that these considerations can bolster shareholder value and company performance. Contrary to the belief that ESG data is scarce and unreliable, the study demonstrates that companies with higher ESGC scores achieve operational efficiency and market expansion. Despite myths of reduced returns, firms committed to ESG often find competitive advantages, attracting more sustainable, long-term investors. Moreover, while many investors endorse responsible investment principles, full integration of ESGC into investment decisions remains limited.

Verheyden et al. (2016) [60] explore the impacts of ESG screening on investment returns, risks, and diversification, challenging notions that it limits returns or increases risk. Their findings suggest that ESG-integrated portfolios do not underperform conventional ones and contribute to diversification, underscoring ESG's value beyond ethical implications.

Zehir and Aybars (2020) [64] examine ESG-based portfolio performances, aligning with the Efficient Market Hypothesis that current prices reflect all information. Their study reveals that while top ESG and Governance portfolios don't outperform market excess returns, portfolios with lower ESG scores have shown better performance, attributed to size and value factors. The lack of significant impact on performance from 2004 to 2018 offers insights for future SRI and performance research.

In Figure 1, a word cloud analysis visualizes the components of ESGC scores. This graphical representation highlights the frequency or significance of terms associated with ESGC criteria, with larger and more prominent words indicating greater frequency or importance. The word cloud effectively identifies predominant focus areas, prevalent themes, and the relative weight of various ESGC aspects, offering a quick and intuitive understanding of the key components and priorities in ESGC analysis.



Figure 1. ESGC Scores (with its components) Word Clouds

The concept of ESGC underscores the growing importance of ethical and sustainability approaches in investment strategies. The historical development of ESGC gained momentum particularly in the early 2000s, with the integration of sustainability and corporate social responsibility (CSR) into financial decision-making. While the roots of ESGC can be traced back to CSR debates in the 1970s, pivotal moments include the publication of the "Who Cares Wins" report by the United Nations in 2004 and the establishment of the United Nations Principles for Responsible Investment (UNPRI) in 2006 [59].

Extensive literature has examined the relationship between ESG and financial performance. Friede et al. (2015) [24] conducted a meta-analysis that highlighted the positive long-term financial impact of sustainability practices, demonstrating that ESG factors are not only ethical considerations but also strategic tools enhancing business performance. Similarly, Berk and van Binsbergen (2021) [5] noted that ESG practices positively influence stock performance by improving operational efficiency and reputation, highlighting ESG's value-creating potential for investors.

The historical evolution of ESG shows that environmental factors were initially emphasized, followed by a growing focus on social responsibility and governance. Barber et al. (2021) [4] assessed the impact of ESG factors on investment returns and particularly underscored the role of governance in enhancing investor confidence, which in turn positively affects financial performance.

The importance of environmental and social components should not be overlooked. Fulton et al. (2012) [26] argued that sustainability practices can reduce a firm's financial risks and help maintain financial health. This is particularly relevant for high-risk sectors like energy, where ESGC scores play a critical role. Pedersen et al. (2021) [46] detailed how sustainability strategies in the energy sector provide long-term competitive advantage and mitigate sector-specific risks, positioning ESG as a risk management tool for investors.

1.5 Sustainable Investing

Sustainable investing transcends conventional financial analysis, anchoring in the triad of ESGC factors. It represents a paradigm shift, asserting that long-term profitability and ethical stewardship of

resources are mutually reinforcing. This approach recognizes the interconnectedness of business success, environmental stewardship, and social responsibility.

Fiscal implications of sustainable investing are the subject of robust debate. Traditional perspectives, epitomized by Milton Friedman, suggest corporate focus should be solely on maximizing shareholder wealth, with sustainability as a secondary concern if considered at all. This view posits that diverting resources to sustainability can dilute focus and erode competitive advantage by increasing costs. Conversely, proponents of sustainable investing argue for its centrality in corporate strategy, suggesting that ESG integration is essential for enduring value creation and can lead to strategic advantages, such as innovation, brand enhancement, and operational efficiency [47; 23; 6].

Sustainable investing sits alongside SRI and impact investing within the ethical investing framework. SRI often involves exclusionary tactics, avoiding investment in companies not aligning with certain ethical standards. Impact investing, on the other hand, is about generating positive social or environmental impacts alongside financial returns. Sustainable investing represents a holistic approach, integrating ESG factors into financial analysis to achieve balanced, sustainable outcomes.

Empirical research explores the synergy between sustainability and financial performance. Studies by Khan et al. (2016) [34] have shown that companies with strong sustainability practices outperform their less sustainable counterparts in the stock market, suggesting that material ESG considerations are crucial to shareholder value. Rodriguez-Fernandez (2016) [50] supports this, demonstrating that good corporate governance and social responsibility can enhance financial performance and align with Global Reporting Initiatives (GRI) guidelines.

This evolution reflects a growing recognition that sustainable practices are not just ancillary but central to long-term corporate success and shareholder value. As empirical evidence mounts, sustainable investing is increasingly seen as both a prudent and forward-thinking approach, offering a compelling model for future investment strategies that harmonize ethical imperatives with financial returns.

1.6. Faith Based Investing

Faith-based investing is a unique subset of ethical investing, where religious beliefs guide financial decisions, aiming for positive social impacts while seeking financial returns [44]. Despite its value alignment and risk management benefits, challenges include limited sector exposure and the complexity of adhering to strict ethical and religious criteria, which may affect returns and diversification [2].

Religious beliefs significantly shape financial behaviors, influencing risk aversion, ethical corporate governance, and a preference for socially responsible norms [57]. This approach is manifested in practices like Islamic finance, which prohibits interest and speculative trades, and Christian investing, which varies from ethical discretion to active stewardship [30; 48]. While restrictive, faith-based funds have shown resilience and competitive market performance, suggesting that ethical alignment does not preclude financial success [38].

Faith-based investing is increasingly intersecting with broader ethical strategies like ESG and SRI, reflecting a collective shift towards incorporating non-financial factors into investment decisions. It offers a harmonious blend of moral adherence and financial objectives, growing in appeal as investors seek value-driven portfolios. As part of the broader ethical investing movement, it stands as a testament to the feasibility of integrating personal convictions with financial endeavors.

1.7. Culture

Finally, a positive and supportive culture is crucial for energy firms that seek to attract and retain top talent, enhance productivity, and foster innovation. By prioritizing values such as inclusivity, transparency, and ethical behavior, companies can create a culture that enhances their brand reputation and contributes to long-term success. Moreover, a positive culture can lead to increased employee engagement, lower turnover, and better productivity, all of which are critical for energy firms seeking to maintain a competitive advantage [8; 29; 12].

1.8. Key Financial Ratios and Their Relations with ESGC Score

In the financial landscape, key financial ratios serve as vital indicators for evaluating an energy company's financial health, stability, and growth potential. Ratios like return on investment,

debt-to-equity, and current ratio inform investors about a company's operational efficiency, leverage, and liquidity, thereby shaping investment decisions crucial for the sector's volatile and regulated environment.

Earnings Quality Scores (EQS) and its components (see Figure 2) and ESGC scores are pivotal in assessing a company's sustainability and ethical operations. High ESGC scores typically indicate robust practices in environmental, social, and governance aspects, which can lead to sustainable risk management and operational efficiency, positively impacting earnings quality and profitability. Sustainable practices, good governance, and social responsibility are not just ethical choices but strategic ones too, often leading to cost reductions, improved brand value, and customer loyalty.

Controversies in ESGC matters, such as environmental incidents or ethical breaches, can significantly tarnish a company's reputation, leading to decreased sales, stock value, and increased operational costs. These controversies can result in direct financial losses from fines and cleanup costs and indirect losses from operational disruptions, legal challenges, and increased borrowing costs. The long-term sustainability of a company can be jeopardized, affecting its competitive edge and growth potential.

For energy companies, high fixed assets and debt, sensitivity to energy price fluctuations, and environmental and regulatory exposure make the impact of ESGC controversies particularly pronounced. These impacts can manifest across various financial metrics, affecting gross and operational margins, liquidity, leverage, and operational efficiency. For instance, an increase in controversies can inflate operational costs, strain liquidity, increase financing costs, and disrupt asset utilization and revenue streams.

Understanding and integrating financial ratios, ESGC scores, and the implications of ESGC controversies are crucial for energy firms to navigate the complexities of sustainable investment, manage risks effectively, and harness opportunities for long-term growth and stability. These considerations are essential for investors and companies alike to foster a responsible and profitable energy sector.

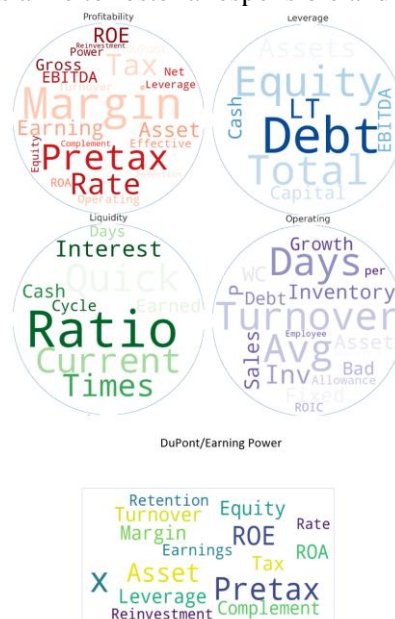


Figure 2. Earning Quality Score Components (Profitability, Leverage, Liquidity, Operating, DuPont/Earning Quality)

Here's how ESGC factors might interact with various EQS and its financial components:

Earnings Quality Score: Governance factors, like board composition, audit committee strength, and transparency, could interact with the earnings quality score. High governance standards might lead to higher earnings quality by ensuring more accurate and reliable financial reporting.

Profitability Margins: Environmental efficiency measures can reduce costs, potentially increasing Gross and EBITDA margins. Social factors, such as labor practices, can affect Operating and Pretax margins by influencing productivity and operational efficiency.

Asset Turnover: Companies with strong ESGC profiles may have better asset management practices, leading to higher asset turnover rates. For instance, environmental considerations can lead to more efficient use of assets to reduce waste.

Liquidity Ratios: Social controversies or governance issues may lead to reduced investor confidence, which could impact liquidity ratios by affecting the company's creditworthiness and market reputation.

Leverage: Environmental risks may affect the cost of capital and insurance premiums, influencing a company's leverage. Companies with better ESGC performance might have access to 'green financing' with more favorable terms.

Operating Metrics: Good governance practices can improve accounts receivable and inventory turnover by enforcing more disciplined and efficient operational processes.

ROIC: Companies that invest in ESGC initiatives might see long-term benefits that improve their ROIC. For example, investing in renewable energy can reduce long-term operational costs.

Revenue per Employee: Social factors, such as employee engagement and training, can increase productivity, potentially leading to higher revenue per employee.

Environmental Pillar Score: A higher score can suggest better management of environmental risks and opportunities, which can influence capital expenditures, operational costs, and compliance costs.

Social Pillar Score: This can interact with labor costs, turnover rates, and productivity, all of which are important components of financial performance.

Governance Pillar Score: Strong corporate governance can lower the risk of financial misstatements, fraud, and the associated costs of capital, which can have a direct impact on financial indicators like return on equity and overall market valuation.

2. Systematic Literature Review

The aim of the systematic literature review (Table 1) is to critically analyze and synthesize a diverse array of scholarly works that delve into the interplay between ESGC and corporate financial performance within the energy sector. The following table encapsulates a concise summary of the selected studies, outlining their scope, objectives, methodologies, key findings, and practical implications. This structured approach allows for a comprehensive understanding of the prevailing academic discourse, trends, challenges, and opportunities in aligning ethical investment strategies with financial outcomes. Through this review, the study endeavor to distill the nuanced complexities and glean insights that inform and advance the practice of sustainable and responsible investing.

Table 1. Systematic Literature Review for Ethical Investing and Financial Metrics

Authors & Year	Scope	Objectives	Methodology & Data	Main Findings	Impact on Practice
Barber, et al. 2021 [4]	Analysis of venture capital impact funds and their performance compared to traditional funds.	Assessing the trade-off between financial returns and social/environmental impacts in impact investing.	Empirical analysis using Prequin data, covering 24,000 VC and growth equity investments from 1995 to 2014. Discrete choice models for investor willingness.	Impact funds exhibit lower financial returns (IRR) than traditional funds. Certain investors are willing to accept lower returns for social/environmental benefits.	Shift in investment preferences towards social responsibility and sustainable investing, impacting investor behavior and fund management strategies.
Agrawal, and	A systematic review of	The objective is to under-	The review involved an	The study reveals the unique char-	Emphasizes the necessity

Hockerts, 2021 [1]	impact investing, critically analyzing the field's evolution and current status.	stand the terminological and definitional boundaries of impact investing, its current scope of scholarship, and future research possibilities.	analysis of 85 published articles and reports, using Harzing's publish or perish academic search engine and cross-checking with JSTOR and Web of Science.	acteristics of impact investing, the exploratory nature of most scholarship in the field, and a recent shift towards confirmatory studies. It also highlights the need for deeper exploration of concepts like the selection process, stakeholder management, and performance reporting.	for a more robust empirical foundation in impact investing research to guide practice, suggesting a move towards applied knowledge generation.
Berk and Binsbergen, 2021 [5]	Examines the effectiveness of divestiture strategies in impact investing, particularly focusing on their influence on the cost of capital and real investment decisions.	To evaluate the actual impact of divestiture strategies on cost of capital and whether they can meaningfully influence investment strategies of firms.	Theoretical modeling combined with empirical analysis using data on market capitalization, index fund holdings, and ESG classifications. The study assesses the cost of capital changes in relation to ESG investing activities.	The impact of ESG divestiture strategies on cost of capital is minimal, suggesting limited effectiveness in affecting corporate investment strategies.	Challenges the effectiveness of divestiture as a tool for impact investing, indicating the need for alternative strategies to achieve social and environmental goals.
de Jong and Rocco, 2022 [14]	A critical overview of ESG and impact investing, exploring their distinctions and intersections.	To clarify the differences between ESG and impact investing, addressing potential confusion in the investment community.	The authors conduct a literature review and analysis of various ESG and impact investing principles and practices.	The paper distinguishes between ESG investing and impact investing, emphasizing their unique features and the importance of clear definitions.	Highlights the need for investors and practitioners to accurately understand and differentiate between ESG and impact investing to make informed decisions.
Landier and Lovo, 2020 [37]	The study examines Socially Responsible	To explore the effectiveness of SRFs in balancing fi-	Theoretical modeling and empirical analysis of	The study suggests that SRFs can achieve positive social im-	Highlights the complexities of SRFs in impact invest-

	<p>Funds (SRFs) and their potential to improve social welfare while maximizing assets under management.</p>	<p>financial performance and social impact, particularly in terms of managing emissions.</p>	<p>SRF investment strategies, using general equilibrium models to understand the interplay between financial performance and social impact.</p>	<p>pacts, especially through strategies that influence supply chains, but their effectiveness varies based on investor types and market conditions.</p>	<p>ing, suggesting the need for nuanced investment strategies to balance financial returns and social impact effectively.</p>
<p>Erol, Unal and Coskun, 2023 [19]</p>	<p>This study investigates the empirical link between the social and financial performance of Real Estate Investment Trusts (REITs) using ESG metrics.</p>	<p>To explore the association between corporate social responsibility and market valuation of REITs.</p>	<p>Utilizes the PVAR-Granger causality model and fixed-effects panel data model, analyzing 234 ESG-rated REITs across five developed economies from 2003 to 2019.</p>	<p>Reveals that ESG investing components are priced differently by investors. Environmental and Social investing practices significantly impact REITs' financial performance, with a positive premium for S-investing.</p>	<p>Suggests that socially responsible investments can lead to higher returns and lower systematic risk, providing a competitive advantage for REITs.</p>
<p>Friede, et al. 2015 [24]</p>	<p>Comprehensive analysis of the relationship between Environmental, Social, and Governance (ESG) criteria and corporate financial performance (CFP).</p>	<p>To synthesize and generalize findings from over 2000 empirical studies to understand the financial effects of ESG criteria.</p>	<p>A second-order meta-analysis that aggregates findings from both vote-count studies and econometric review studies, encompassing over 2200 individual studies.</p>	<p>Approximately 90% of the studies find a nonnegative ESG-CFP relation, with a large majority reporting positive finding. The positive ESG impact on CFP appears stable over time.</p>	<p>Reinforces the business case for ESG investing, demonstrating its financial benefits and stability over time.</p>
<p>Fulton et al. 2012 [26]</p>	<p>The study examines sustainable investing, focusing on the evolution and integration of Environmental, Social, and Governance (ESG) factors</p>	<p>To explore how sustainable investing, particularly using ESG factors, affects long-term value creation and financial performance.</p>	<p>The study conducts a comprehensive analysis of academic research, reports, and meta-studies to evaluate the impact of sustainable investing on</p>	<p>The research identifies a positive correlation between sustainable investing and enhanced financial performance, demonstrating the value of integrating ESG factors in investment strategies.</p>	<p>Emphasizes the significance of ESG factors in investment decisions, suggesting that sustainable investing can lead to long-term value creation and</p>

	in investment decisions.		financial performance.		improved financial performance.
Weston and Nnadi, 2023 [61]	This study investigates the impact of corporate sustainability and ESG policies on corporate finance performance.	To establish a link between Corporate Social Responsibility (CSR) and Corporate Financial Performance (CFP), and to explore how strategic management frameworks incorporating CSR and ESG principles influence investment decisions.	Analysis of iShares MSCI KLD 400 Social exchange-traded fund (ETF), iShares Core S&P 500 ETF, and firms following the Principles for Responsible Investing (PRI).	The study found no evidence that ethical ETFs outperform conventional ETFs, but PRI-following firms outperform those that do not follow the guidelines.	Suggests that ethical investment strategies and adherence to PRI guidelines can enhance corporate financial performance, informing strategic decision-making in corporate finance.
Pedersen et al. 2021 [46]	This study explores the concept of an ESG-efficient frontier in portfolio choice, integrating environmental, social, and governance (ESG) considerations.	To develop a framework that enables investors to choose portfolios based on both financial metrics and ESG scores.	Utilizes a theoretical model combined with empirical analysis, considering various ESG metrics and their impact on portfolio choice and asset pricing.	The study introduces the ESG-efficient frontier, a tool for investors to balance ESG preferences with financial returns and examines how ESG considerations can influence asset pricing.	Provides a practical approach for investors to incorporate ESG considerations into portfolio selection, contributing to the growing field of responsible investing.
Chen and Xie, 2022 [9]	The study explores the effect of ESG disclosure on corporate financial performance and the moderating role of ESG investors.	To examine how ESG disclosure impacts financial performance and to understand the influence of ESG investors in this relationship.	Uses a sample of non-financial listed companies from 2000 to 2020, applying the staggered difference-in-differences technique.	ESG disclosure positively impacts financial performance, and this effect is more pronounced in companies with ESG investors.	Highlights the importance of ESG disclosure in improving financial performance and suggests that ESG investors can play a vital role in this process.
Liu et al. 2022 [39]	The study explores the relationship between ESG disclosure	To analyze how different configurations of ESG pillars impact CFP	Longitudinal fsQCA of listed new energy companies in	Two configurations lead to high CFP, and four lead to low CFP. The social pillar is	Guides new energy companies in strengthening CSR practices

	and corporate financial performance (CFP), emphasizing the complexity and the differential impact of various ESG pillar combinations on CFP.	using the longitudinal fuzzy set qualitative comparative analysis (fsQCA) approach, focusing on listed new energy companies in China.	China from 2016 to 2020, identifying configurations that generate high and low CFP.	critical for high CFP outcomes, with consistent configuration over time.	and expands fsQCA application in longitudinal datasets.
Landi and Sciarelli, 2016 [36]	Examines the impact of Corporate Ethics Assessment on Financial Performance, particularly focusing on the influence of ESG ratings on the financial performance of Italian firms listed on the FTSE MIB Index.	To explore the relationship between socially responsible investment behaviors and market returns, particularly examining the statistical relationship between yearly ESG assessments and abnormal returns of companies.	Panel data analysis using a Fixed Effects Model, measuring abnormal returns via the Fama–French approach and yearly Jensen's Performance Index for each company.	Empirical results indicate a growing interest in CSR and sustainability by managers, but no significant positive impact of socially responsible investments in terms of market premium.	The study suggests that ethics is not yet a reliable fundraising tool for Italian-listed companies despite the growth rate of socially responsible investments.
Escrig-Olmedo, et al. 2010 [20]	Analyzes the evaluation criteria and methodologies used by sustainability indices and ESG rating and information provider agencies.	To define the standard evaluation criteria and methodologies of these organizations and their influence on SRI.	The study examined six sustainability indices and ten ESG agencies, focusing on their criteria for company evaluation, using both public information and questionnaires.	Identified the diversity and lack of standardization in the methods used by ESG agencies and sustainability indices, impacting their evaluations of CSR performance.	Highlights the need for more standardized and transparent criteria in SRI, influencing both companies and investors in the sector.

The current literature offers insights into how ESGC practices vary across different regions, highlighting both the similarities and divergences in approaches. For example, Landier and Lovo (2020) [37] emphasize the complexities involved in managing Socially Responsible Funds (SRFs) in

different market conditions, which suggests that the effectiveness of ESGC practices may depend significantly on regional factors like investor behavior, regulatory frameworks, and economic stability. Further expanding on these regional nuances would clarify how geographic contexts shape the application and success of ESGC strategies.

The reviewed studies suggest several actionable strategies that companies, particularly those in sectors like energy, can adopt to enhance their ESGC scores. For instance, Pedersen et al. (2021) [46] and Fulton et al. (2012) [26] highlight the importance of integrating sustainability strategies to minimize risks and improve long-term competitiveness. Expanding on such practical approaches and providing concrete examples of how firms could implement these strategies would make the discussion more relevant to practitioners.

3. Materials and Methods

3.1. Data

The data encompasses 27 countries and includes 640 variables related to ESGC and Financial ratios for 521 firms operating in the energy sector across these countries, covering the years 2000-2021 (see Table 2 and Table 3). The data for each company is collected from Thomson Reuters Refinitive Eikon.

The inclusion of 27 countries across continents ensures a comprehensive analysis that reflects different regulatory environments, market maturities, and cultural attitudes towards environmental and social issues. This diversity is crucial for understanding the universal applicability of ESGC principles and the variability in financial performance. The countries selected are significant players in the global energy sector, representing a range of energy markets and policies. This variety provides a rich dataset for understanding how different energy sectors respond to ESGC criteria. These firms have been chosen due to the availability of reliable and extensive data on firms' ESGC practices and financial performance. Consistency and comprehensiveness of data are vital for robust analysis.

Table 2. Companies by Countries and Continental Over Time

Continent	Country	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	
Africa	South Africa	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Hong Kong	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Asia	India	8	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	Indonesia	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Japan	7	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
					7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Europe	Ka-																				
	zakh-	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	stan			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Malay-			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	sia	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Saudi			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Arabia	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Taiwan	1	1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Thai-			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	land	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Austria	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Den-			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	mark	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Finland	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	France	9	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Greece	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Hunga-			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ry	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Italy	8	7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Nether-			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
lands	4	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Poland	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	

		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Portugal	0	0	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Roma- nia	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Russia	9	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Spain	5	5	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Turkey	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
North America	Mexico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
South America	Brazil	8	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Colom- bia	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Table 3. Continents by Country

Continent	Included Countries	Total Company Count
Africa	South Africa	1
Asia	Hong Kong, India, Indonesia, Japan, Malaysia, Saudi Arabia, Kazakhstan, Taiwan, Thailand	345
Europe	Austria, Denmark, Finland, France, Greece, Hungary, Italy, Netherlands, Poland, Portugal, Romania, Russia, Spain, Türkiye	158
South America	Brazil, Colombia	16
North America	Mexico	1

The energy sector is pivotal in global economic stability and growth, and it's under increasing scrutiny for its environmental and social impacts. Analyzing this sector provides valuable insights into how energy companies are adapting to ESGC criteria, which is crucial given the industry's significant environmental footprint.

The energy sector offers a unique case for studying the integration of ESGC due to its varying levels of adoption across different types of energy (e.g., oil, gas, renewable energy) and across regions. The period from 2000 to 2021 encompasses various economic cycles, including booms, busts, and periods of stability. This timeframe allows for the examination of how ESGC factors and financial performance interact over different market conditions. Over these two decades, there has been significant development in ESGC awareness, regulation, and strategies. Starting from the early 2000s provides a historical perspective on the evolution and increasing importance of these criteria in corporate governance and investment decision-making.

Due to the large number of companies in the data, the analyses have been conducted over country and continental clusters. For ethical investing, descriptive and inferential statistics related to ESGC scores, which are associated with financial indicators, will be examined based on this grouping for ease of analysis.

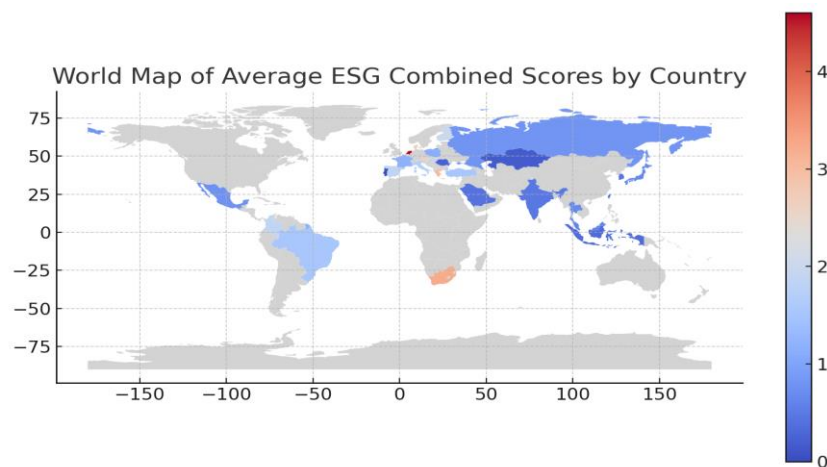
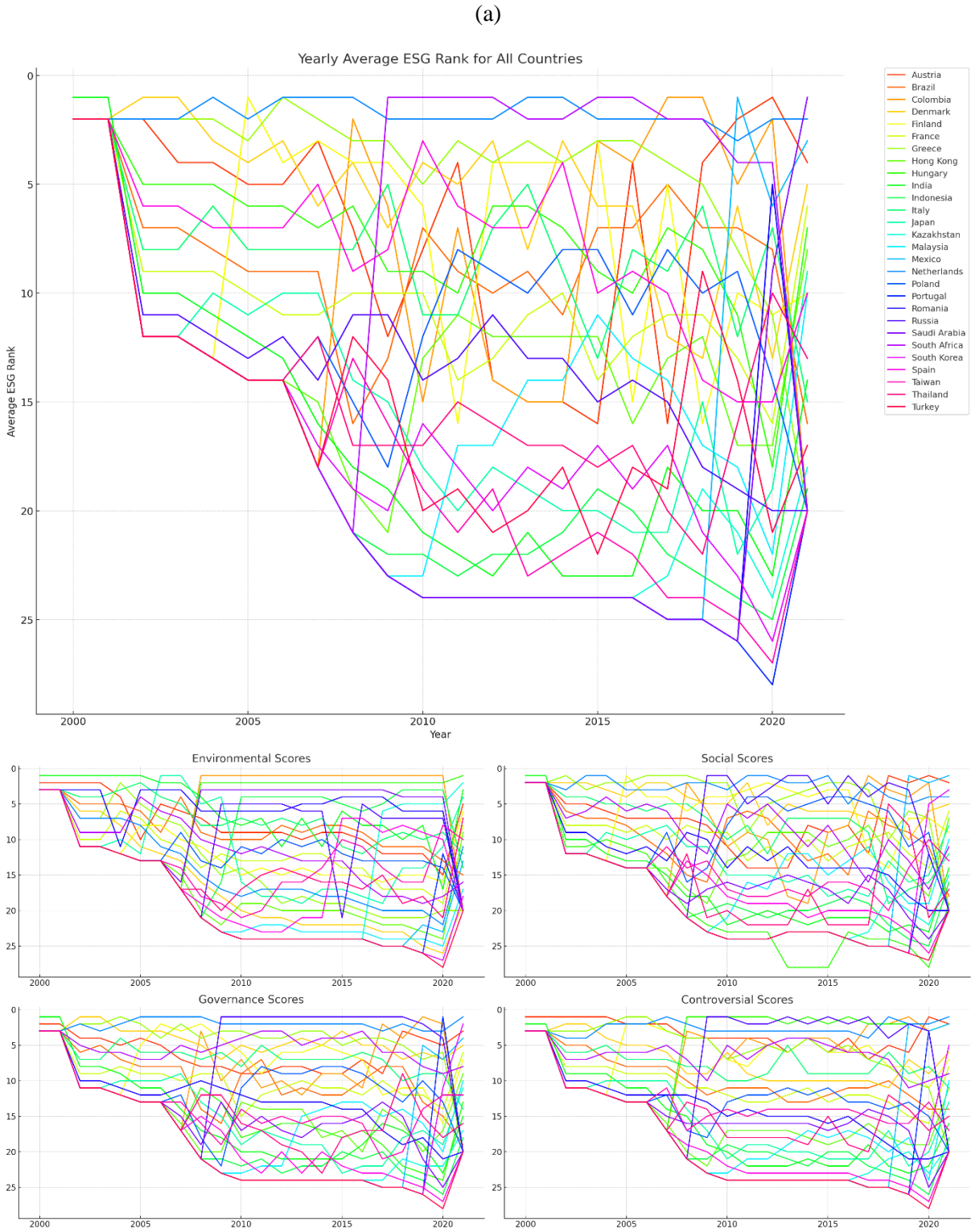


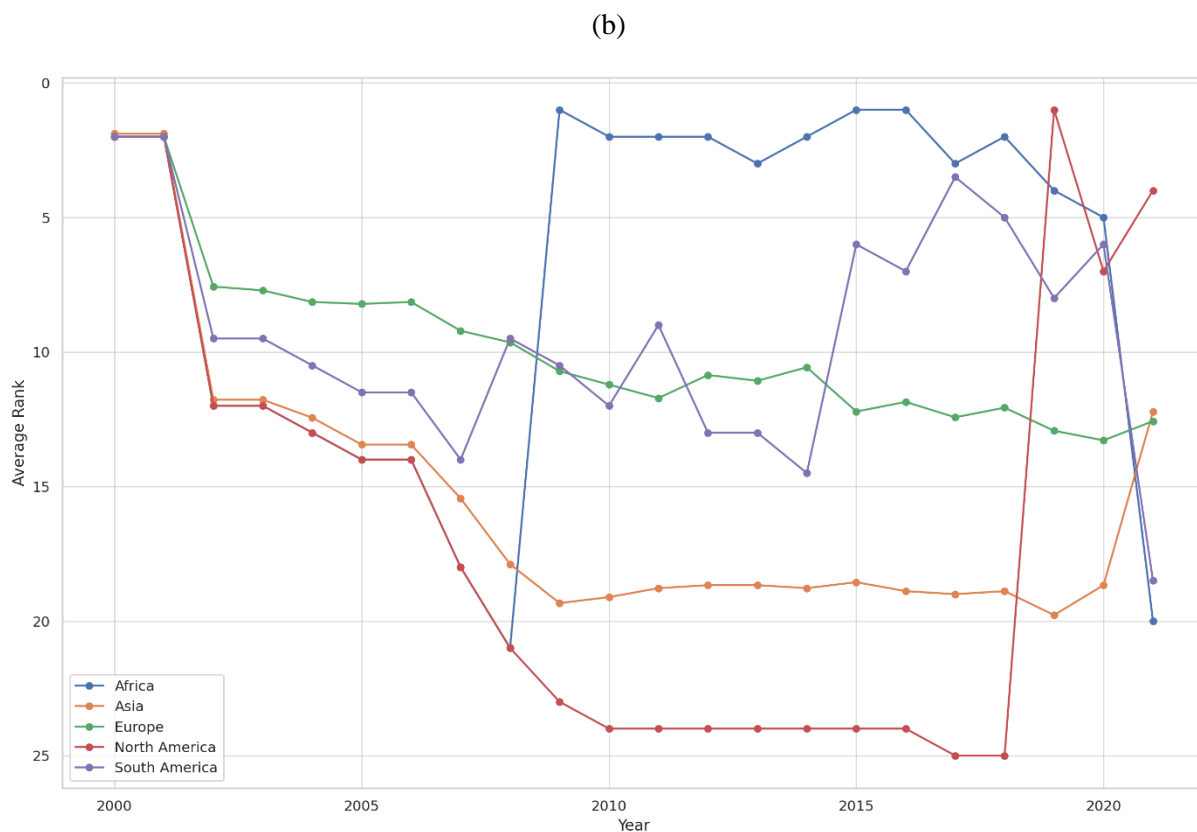
Figure 3. World Map of Average ESG Combined Scores By Country

The ESGC world map (see Figure 3) presents a visual representation of average ESGC scores across different countries. Countries with higher ESGC scores are depicted in darker red shades, suggesting a stronger emphasis on sustainability and governance practices. This trend is more pronounced in regions with developed economies and stringent regulatory frameworks, particularly in Europe and North America. In contrast, lighter shades in other regions, such as parts of Asia, Africa, and South America, indicate lower average ESGC scores. This could be reflective of less stringent sustainability regulations, emerging financial markets, or different prioritization of ESGC factors. The map underscores significant regional differences in ESGC adoption. Higher ESGC scores in Europe and North America might be attributed to robust regulatory environments and a mature investor base that values sustainability. Regions with lower ESGC scores may face challenges in attracting ESGC-focused investments, which could have broader economic implications, especially in the context of global efforts to promote sustainable development.

Graph 1 includes firms that initially had zero ESG scores but subsequently began generating such scores, as observed over the years across the 27 countries. For each year, the average values of the ESGC scores and their components for the firms were calculated. This data was used to rank each country annually within the set of 27 countries, and the results are depicted in the graph using parallel pipeline graphics. The aggregated ESGC ranking by country and the positioning of components will provide a crucial starting point for ethical investors. It will offer insightful guidance before conducting financial ratio analysis, illuminating the landscape of ethical investing across these nations.

Graph 1. ESGC (with their components) Rank Changes Over Time by (a) All Countries and (b) Continents





In the ranking pipeline, countries are evaluated based on ESGC scores, with rankings reflecting their average scores or the components of the ESGC score for all the firms within them for a given year. These rankings provide insights into a country's progress or consistency in ESGC areas over time. Shifts in rankings may indicate new policies, market changes, or global events, guiding investors and stakeholders in making informed decisions.

Austria, with a leading environmental position and rising trends in social and governance, showcases strong capabilities in managing controversies, marking it suitable for ethical investment. Brazil, despite volatility, indicates potential through upward environmental trends and controversy management. Colombia's notable environmental rise, along with fluctuating but steady controversial approaches, presents a positive investment profile. Denmark, Finland, and France lead in environmental efforts, with consistent or rising trends across all ESGC components, reflecting their ethical investment appeal. Greece and Hungary demonstrate considerable progress, especially in environmental and social governance, marking them as promising candidates.

Hong Kong, India, Saudi Arabia, and Italy show varying degrees of progress and commitment in ESGC areas, each with specific strengths and challenges but generally positive trajectories towards ethical investment. Spain and Malaysia's strengthened policies and consistent controversy management enhance their investment appeal. Poland and Romania, with marked environmental improvements and stable controversy handling, are emerging as considerable options. Kazakhstan and Mexico, despite initial challenges, exhibit growing commitments and gradual improvements, positioning them as consistent ethical investment choices.

Brazil and Indonesia display fluctuating performances but a general trend towards improvement, particularly in environmental commitments and controversy management. Türkiye and Russia show variability and face challenges, indicating the need for careful consideration but also potential for future improvement in ethical investment standings.

3.2. Clustering Analysis

Country profiles based on ESGC components have been thoroughly analyzed using rank pipeline graphics and advanced machine learning techniques, enhancing ethical investment guidance. This approach has combined annual financial performance metrics and ESGC scores, with a focus on the energy sector, allowing investors to track signals from firms' ESGC dimensions and assess financially quantifiable metrics. This facilitates the identification of outstanding characteristics for strategic investment decisions.

Key methods enhancing the analysis include:

K-Means Clustering (Elbow Method): Efficiently identifies natural groupings within countries based on ESGC scores and determines the optimal number of clusters, increasing clarity and relevance.

DBSCAN Clustering: Effective in identifying outliers and handling arbitrary shaped clusters, providing insights into the distribution and relationship of countries in the ESGC context.

Agglomerative Hierarchical Clustering: Offers a detailed visual snapshot of the clustering process, invaluable for understanding the hierarchical structure and grouping of countries.

Affinity Propagation Clustering: Adapts data to understand complex interrelations and affinities between countries regarding their ESGC profiles.

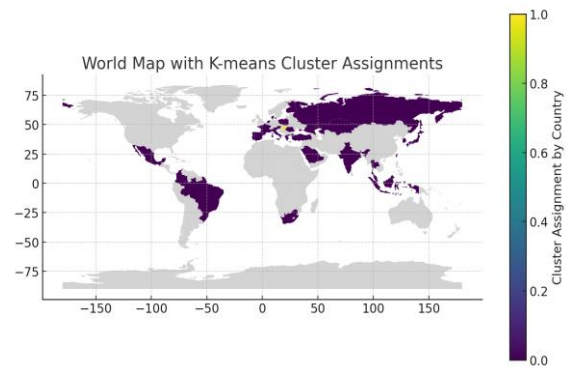
These advanced techniques provide a multifaceted view of countries' standings in ESGC analysis, offering valuable insights for ethical investing strategies. Incorporating ESG scores with financial metrics presents a dynamic landscape, empowering investors with a nuanced understanding of potential risks and opportunities in sustainable and ethical investments.

The K-means algorithm was used to identify natural groups in the dataset based on ESGC scores and financial performance metrics. K-means is effective in classifying observations into groups with similar characteristics, helping to identify differences in ESGC performance [41]. The clusters created based on ESGC scores helped determine whether countries or firms share similar ESGC characteristics, contributing to investment strategy development. Such group analysis is beneficial for identifying firms or countries with potential for improving sustainability performance [33].

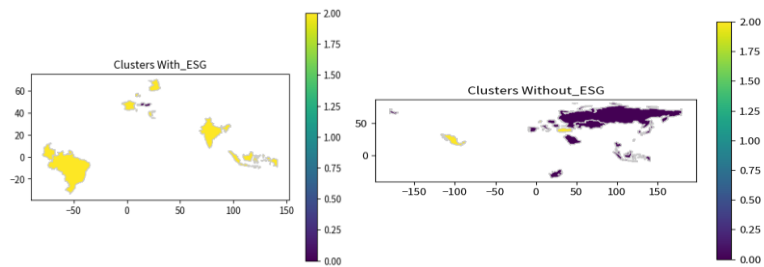
The DBSCAN algorithm was chosen to achieve density-based clustering and detect outliers. This feature is particularly useful for ESGC data, where different cluster shapes may exist [21]. This method helped identify density regions and anomalies in ESGC scores, assisting in determining unexpected trends in sustainability performance. This analysis reveals the potential risks of firms or countries exhibiting abnormal behavior, enabling investors to make more informed decisions [55].

The hierarchical clustering method was used to understand the similarities and differences in ESGC scores at a hierarchical level. This method provides a more detailed classification by presenting the data structure in subgroups [43]. This algorithm visually examines the similarities and differences of countries based on ESGC scores, offering valuable insights into developing sustainability strategies. Hierarchical structures help investors gain a deeper understanding of which countries share similar ESGC profiles [42].

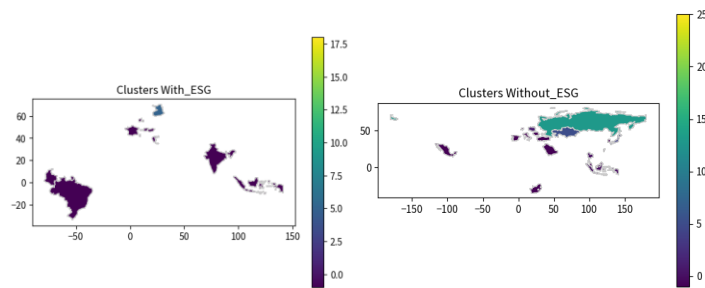
The Affinity Propagation algorithm was used to adapt itself to the data, providing insights into more complex relationships between ESGC profiles. This algorithm identifies exemplars within the data and clusters other points around them, providing valuable insights for ESGC analysis [22]. This method helped identify which countries lead in terms of ESGC and the complex relationships between these leaders and other countries. This analysis is useful for identifying best practices in ESG performance [22].



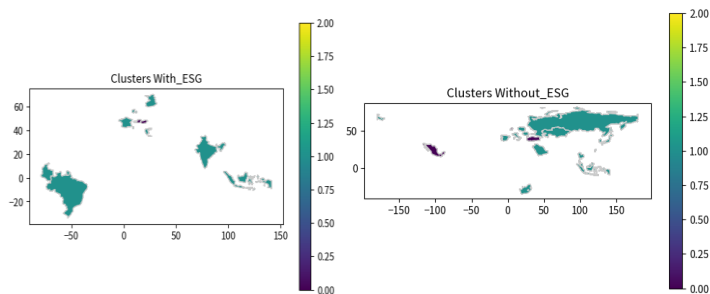
(a)



(b)



(c)



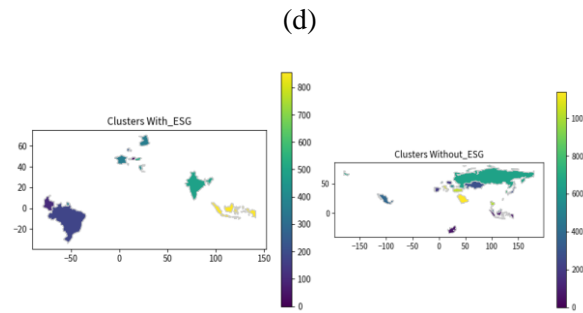


Figure 4. (a) K-Means (Elbow Methods) (b) DBSCAN Clustering (c) Agglomerative Hierarchical (d) Affinity Propagation Clustering For Countries (With and without ESGC Scores)

The clustering analysis in this study divides companies based on the presence or absence of ESG scores, allowing a comparative assessment of countries based on their firms' ESGC profiles. Each country undergoes clustering analysis according to the ESGC scores of its companies, comparing financial ratios and ESGC scores to understand the overall ethical and financial landscape.

All clustering analysis utilizes all dataset columns, grouping countries based on overall similarity across various metrics, including ESGC scores and financial performance. By visualizing these clusters on a world map, it is possible to gain insights into regional patterns and how countries are grouped together based on multidimensional factors like sustainability performance, financial health, and governance quality. This methodological approach aids in identifying trends, potential investment opportunities, and areas for improvement in terms of sustainable and ethical business practices globally (see Figure 4).

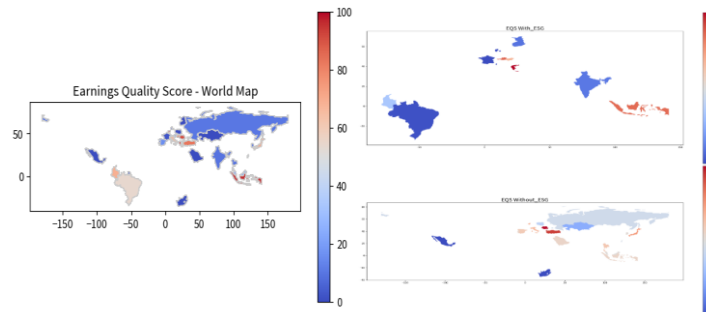


Figure 5. Earnings Quality Scores World Map

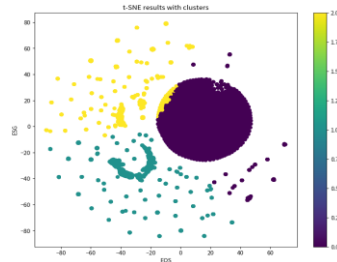


Figure 6. ESGC and Earning Quality Scores with t-SNE Clusters

Clustering analyses in the energy sector distinguish firms by Earning Quality and ESGC scores, offering insights for ethical investing. Initially, firms' annual Earning Quality Scores are compared

across countries and continents, considering the presence or absence of ESGC scores. Using algorithms like K-Means and DBSCAN, firms are grouped by performance, highlighting potential investment targets and risks. Agglomerative Hierarchical clustering provides a visual hierarchy of firm groupings by ESGC engagement, while Affinity Propagation identifies exemplary firms within clusters. This layered approach helps investors discern global patterns of ESGC engagement and align portfolios with ethical standards (see Figure 5 and Figure 6).

High Performers: Firms located in countries like Denmark and Finland stand out with perfect scores across all ESGC metrics, indicating exemplary performance and positioning them as potentially ideal candidates for ethical investment. These firms may be leading in sustainability and social responsibility.

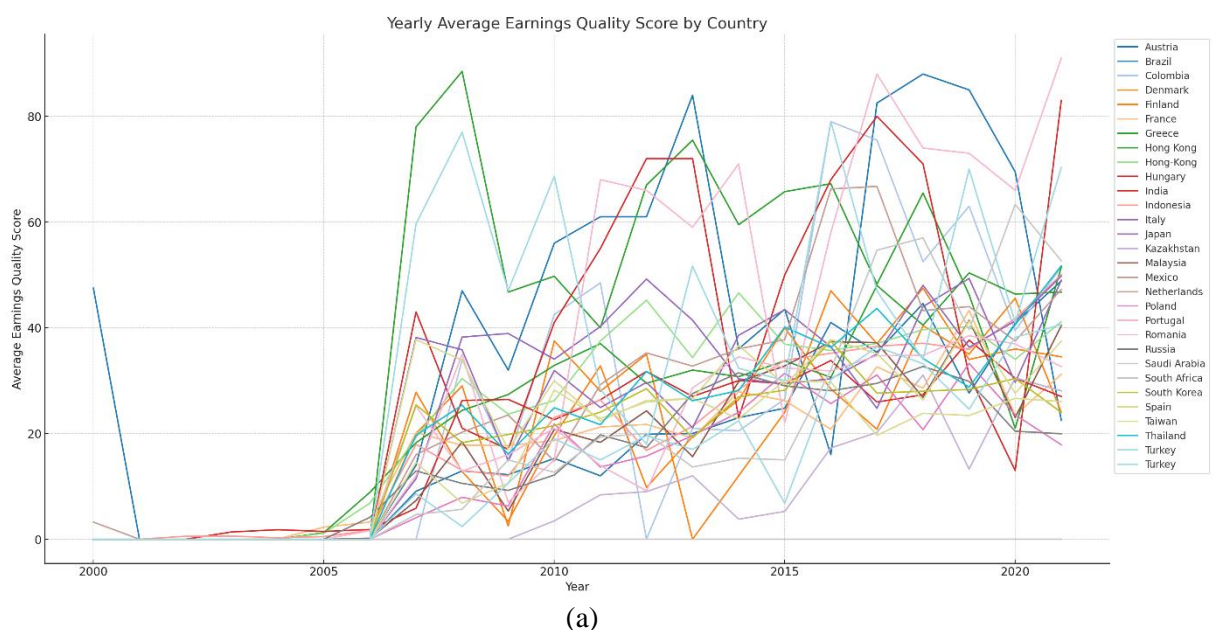
Solid Performers: Firms in Austria, with an overall score of 4.50, and France, with 4.25, are also strong contenders in the ethical investment landscape, showing strength in environmental and controversial issue management.

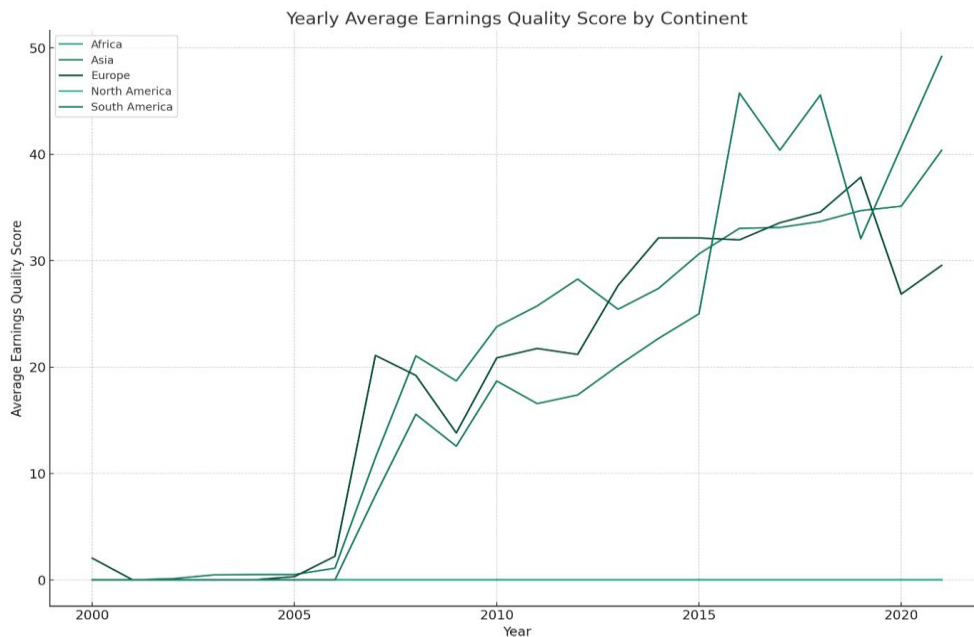
Steady Performers: Firms in countries such as Colombia, Hungary, India, Saudi Arabia, Italy, Spain, Malaysia, Poland, and Romania all have consistent scores of 4.00 across the board, suggesting a reliable and balanced approach to ESGC factors. These firms may be demonstrating a stable performance in ESG areas.

Improvement Potential: Firms in countries like Brazil, Kazakhstan, Mexico, Indonesia, and Türkiye, each with an overall score of 3.00, may have room for improvement in their ESGC practices but could represent emerging opportunities for investors focusing on progress and development in ESG criteria.

Low Performers: Russian firms, with the lowest score of 2.00, may be considered a high-risk country for ethical investors, reflecting significant challenges across all ESGC aspects. These firms might need serious improvements in ESGC areas.

Graph 2. Yearly Average Earnings Quality Score By (a) Country and (b) Continent

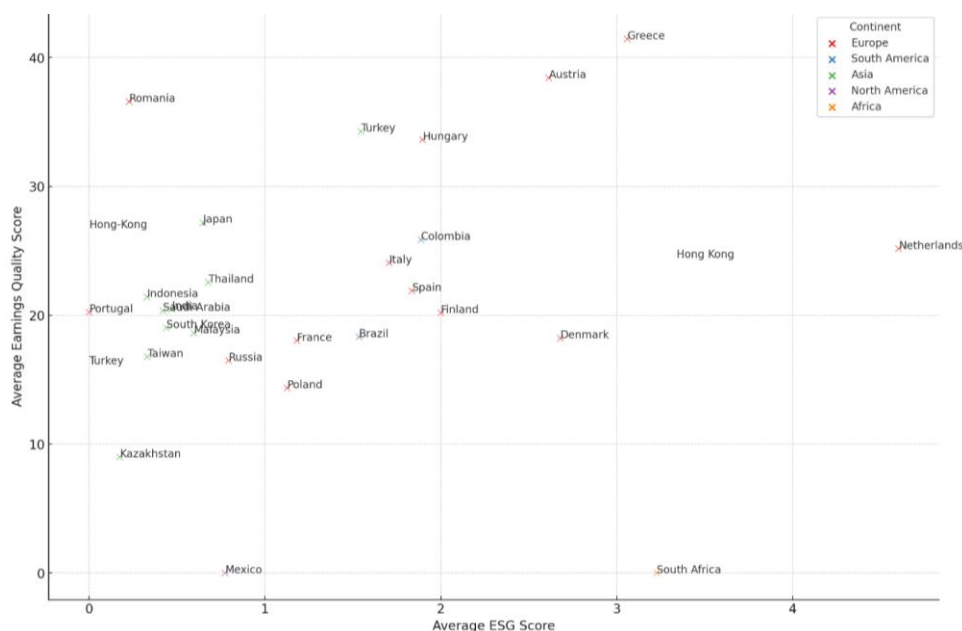




(b)

The cross-sectional analysis of EQS and ESGC scores over time reveals trends in financial integrity and ESG performance across countries and continents. The classification based on annual averages highlights the progression and regression in these scores, providing a crucial dataset for evaluating firms' financial and ethical standings. This analysis helps investors understand the nuanced relationship between financial reporting and ESG engagement, informing strategies for ethical and sustainable investment across different regions. It underscores the importance of integrating financial health and ESGC practices in investment decisions, reflecting the dynamic global investment landscape (see Graph 2).

The analysis of average EQS across 27 countries showcases a diverse range of financial reporting quality. Greece, Austria, and Romania emerge as leaders with superior financial health and transparency. Türkiye and Hungary also exhibit strong financial reporting, while Hong Kong represents Asia's commitment to robust financial standards. Variability in Asia is noted with Japan, South Korea, and varying scores in Thailand, India, and Malaysia, reflecting different financial reporting standards. European countries such as the Netherlands, Italy, Spain, and France show varying degrees of earnings quality, influenced by regional economic conditions and sectoral strengths. Nordic countries, including Finland and Denmark, maintain good quality, aligning with their strong governance reputation. Colombia and Brazil represent South America with potential for improvement, contrasting with North America's unexpected lower ranking for Mexico. At the lower end, Taiwan and Poland suggest average quality with room for enhancement. This analysis provides a comprehensive picture of financial reporting quality globally, essential for impact investors prioritizing financial integrity and ESGC practices.

Graph 3. Comparison of Average ESGC Scores and Earning Quality Scores by Country

Such detailed scatter plot analyses can inform investment strategies, highlighting where firms are not only excelling in financial reporting quality but also in their commitment to ESGC principles. This comprehensive approach allows for a multifaceted evaluation of potential investments, ensuring that ethical and impact investment portfolios are constructed with a balance of financial stability and social responsibility (see Graph 3). Higher points on the scatter plot, indicating better financial health, are not uniformly aligned with higher ESGC scores. This suggests that the correlation between ESGC practices and financial performance is complex and influenced by multiple factors.

3.2.1. Country-Specific Trends and Anomalies

Outliers in the scatter plot, where countries exhibit high ESGC scores but lower financial performance (or vice versa), are particularly insightful. These anomalies might reflect unique national circumstances, such as industry composition, economic stability, or governance quality. Such insights are crucial in understanding the multifaceted nature of the relationship between ESGC practices and financial health at the country level.

For sustainable and ethical investors, this analysis is particularly valuable. The plot underscores the complexity and regional specificity of these relationships, providing valuable insights for a range of policymakers, ethical investors, and businesses.

Romania, Hungary, and Türkiye show high EQS but more moderate ESGC scores. This suggests that while firms in these countries have reliable financial reporting, there may be room for improvement in their ESGC practices. Hong Kong shows high Earnings Quality Scores, reflecting the region's strong regulatory environment and financial transparency.

Countries like Japan, Italy, Spain, and Brazil show moderate scores in both ESGC and EQS. This indicates a balanced approach to both financial reporting and ESGC concerns, with neither aspect significantly outperforming the other.

Kazakhstan and Mexico are positioned lower on the plot, indicating lower scores in both ESGC and Earnings Quality. This suggests that firms in these countries might have significant room for improvement in terms of financial transparency and ESGC engagement. South Africa shows a low ESGC score in the dataset but is known for high EQS, which could imply a focus on financial performance over ESGC factors, or it could be indicative of data collection inconsistencies.

Poland and Russia have reasonable EQS but lower ESGC scores, suggesting that while the financial reporting might be up to standard, these countries could focus more on enhancing their ESGC practices. Denmark, known for high ESGC standards, shows a surprisingly moderate ESGC score in the plot, which may call for a closer examination of the sectors or firms evaluated.

3.2.2. Violin Plot and Co-occurrence Analysis

Expanding upon the previous analyses, the study delves deeper into the intricate relationships between countries based on the aggregated annual data of firms' EQS and the components of ESGC scores. To unravel these complexities, the study employs violin plot and co-occurrence analysis methodologies.

Violin plots were used to visualize the distribution of ESGC components over annual data, highlighting variability in ESG performance [31]. Co-occurrence analyses were preferred to identify similarities in ESGC performance across countries. Violin plots show the distribution and variation of specific ESGC components across different countries, indicating which countries perform consistently in sustainability. This analysis helps in understanding variations in ESGC performance, which can influence investment decisions [31].

Expanding upon the previous analyses, the study examines the intricate relationships between countries based on the aggregated annual data of firms' EQS and the components of ESGC scores. To unravel these complexities, the study employs violin plot and co-occurrence analysis methodologies. Some more specific observations that could be drawn from violin plots might include:

Consistency: Countries with tall, narrow violins for a particular pillar may have more consistent policies and practices across their firms in that area.

Variability: Countries with wide violins may have a diverse set of practices, indicating that some firms perform well while others do not.

Potential for Improvement: Countries with violins that extend towards the lower end of the score range might have room for improvement in that ESGC component.

Violin plots analyses are essential tools for investors and policymakers to understand where firms (and countries) stand in terms of ESGC practices and where they may need to direct attention to improve their global ESGC standings. They can also help identify which countries exhibit best practices in each ESGC component, potentially guiding investment decisions towards more responsible and sustainable firms.

Co-occurrence Analysis

This approach complements *Violin Plots* by examining the frequency of countries sharing similar rankings in the relevant metrics when aggregated firm data is considered. It provides insights into the clustering patterns and affinities between countries, reinforcing findings from previous clustering and scatter plot analyses. It investigates how often countries share similar or identical ranks in financial and ESGC metrics, aiming to visualize the proximity of countries' performances in these areas.

The co-occurrence relationship between two countries stems from their shared rankings in financial and ESGC metrics. In essence, when two countries exhibit similar performance levels, they are linked in this analysis, creating a network of interconnected performance indicators.

The objective is to illuminate the similarities and differences in countries' performances regarding financial and ESGC metrics, using this information to better understand their positions within the global economic and social structures.

In constructing the graph, a Graph Neural Network (GNN) was utilized to visually represent these relationships and similarities among countries. This method allows for the exploration of more complex connections and patterns, offering valuable insights for investors, policymakers, or researchers looking to understand the intertwined nature of financial performance and ESGC commitments.

For the period 2000-2021, an average ranking for each country's financial ratios (Profitability, Liquidity, Leverage, DuPont/Earning Power, Operating) and ESGC metrics was calculated. The resulting co-occurrence graph illustrates the interrelationships that represent similar ranking profiles

between countries. An edge in this graph signifies that two countries share similar average rankings across any of the metrics, which can be leveraged to visualize overall trends and connections.

According to the analysis, the countries and years showing the most frequent co-occurrences (the nodes with the most connections) are highlighted, signifying that these nodes are pivotal in understanding the broader patterns of financial and ESGC performance. These findings can be instrumental in crafting investment strategies that not only seek financial returns but also align with ethical and sustainable practices, reflecting a shift towards responsible investing in the global marketplace.

In co-occurrence analyses, centrality indicates the position and significance of nodes (countries, in this case) within the network. A country's centrality implies a high degree of similarity with many other countries in terms of shared characteristics or rankings. Scientifically, a few interpretations can be drawn:

Similar Policies and Practices: Central countries are more frequently associated with others that have similar values in financial and sustainability metrics like ESGC scores and liquidity ratios, indicating analogous economic structures, policies, or market dynamics. For instance, a cluster of countries with similar approaches to ESGC practices or sharing comparable economic conditions may reflect these similarities in their rankings and thus in the co-occurrence network.

Information Flow and Interaction: Central countries can play a more active role in the network's information flow and interactions. From the perspective of social network analysis and diffusion theory, central nodes (countries) can act as pivotal points in the dissemination of innovations, trends, or policy shifts. If a country exhibits similarities with many others across various ESGC metrics or financial ratios, it suggests a central role in the diffusion of related knowledge and practices.

Network Resilience and Risk Management: In network theory, central nodes present both opportunities and challenges for network resilience. Central countries are potentially more sensitive to changes or shocks, as alterations in these countries might rapidly propagate throughout the network. This centrality suggests a need for careful risk management and policymaking, as the impact and spread of changes can be significant due to the interconnected nature of the network.

Graph 4. ESGC Scores (with its components "Environmental Pillar Score (Weight 34.5%)", "Social Pillar Score (Weight 42.0%)", "Governance Pillar Score (Weight 23.5%)", "ESG Controversies Score")

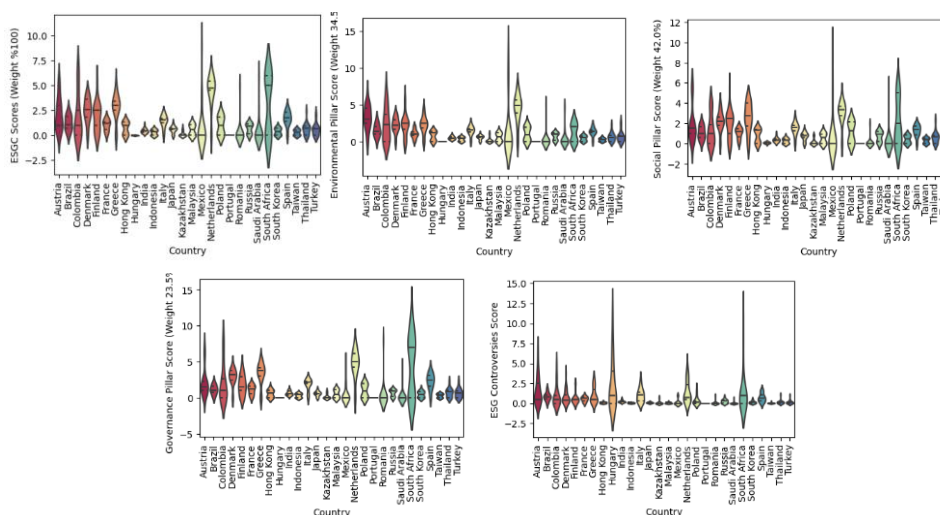


Table 4. ESGC Score Distribution and Observations Table

Score Type	Narrow Distributions	Wide Distributions	Significant Peaks	Key Observations
ESGC Overall Scores	Hungary, Japan, Portugal	Austria, Denmark	Mexico, Netherlands	Stability vs diversity in ESG practices across countries
Environmental Pillar	India, Korea	South Korea, Greece, Finland	Romania, Saudi Arabia	Consistency vs variability in environmental practices
Social Pillar	Kazakhstan, Taiwan	Brazil, South Africa	Mexico, Saudi Arabia	Uniformity vs diversity in social engagement
Governance Pillar	Hong-Kong, Malaysia	Netherlands, Spain	Colombia, Romania	Consistent vs varied corporate governance
Controversies Pillar	Japan, Thailand	Italy, Netherlands	Hungary, South Africa	Stable vs diverse public perception and management of ESG issues

Score Type: The specific ESGC component and financial ratios being analyzed, such as overall scores, environmental, social, governance, or controversies scores.

Narrow Distributions: Refers to countries that have shown a relatively tight range of scores for a particular ESGC component and financial ratios. This indicates a level of consistency or uniformity among the firms within these countries. Narrow distributions suggest that firms are mostly aligned in their practices or performances concerning the specific ESGC and financial ratios aspect.

Wide Distributions: Represents countries with a broad range of scores for a particular ESGC component. This indicates a high degree of variability and diversity in how firms within these countries approach or perform in the specific ESGC aspect and financial ratios. Wide distributions suggest that firms within these countries may be implementing a wide array of strategies, or they might be at different stages of ESG and financial ratios and adoption or performance.

Significant Peaks: Indicates countries where a particular score or range of scores is prominently represented among firms for a specific ESGC component and financial ratios. This could suggest that there is a prevalent practice, regulation, or condition in these countries that leads to a concentration of firms around certain ESGC performance and financial ratio levels. Significant peaks can highlight areas where firms are excelling or, conversely, where they may face common challenges.

Key Observations: Summarizes the essential insights or trends derived from the distribution patterns of ESGC scores and financial ratios. This column provides a brief narrative or commentary on

what the distributions might imply about the firms' approaches, performance, and strategies in relation to ESGC components in different countries (see Graph 4 and Table 4).

Graph 5. Violin Plots for Profitability Metrics (with its components “Gross Margin”, “EBITDA Margin”, “Operating Margin”, “Pretax Margin”, “Effective Tax Rate”, “Net Margin”) by Country and Year

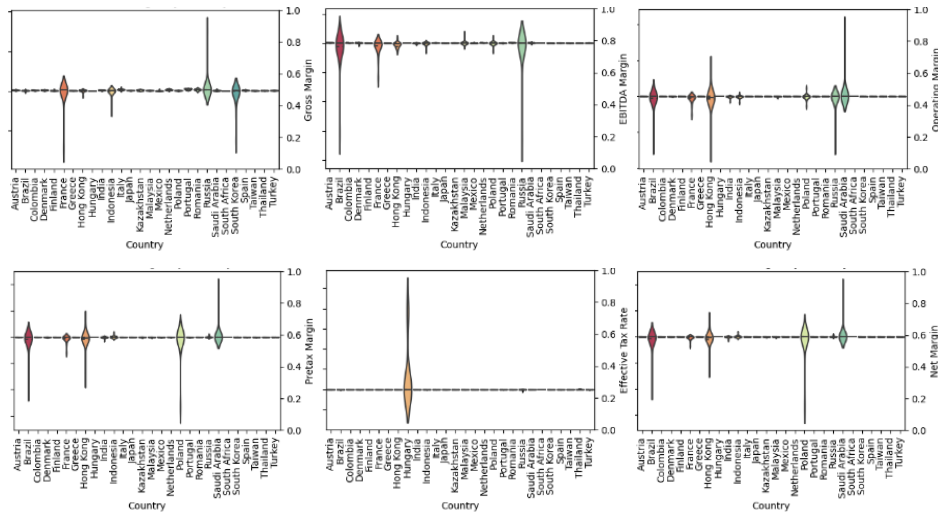


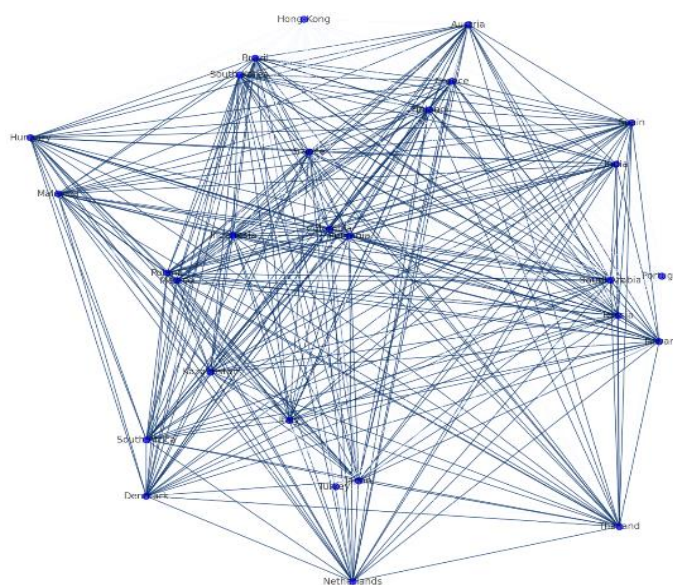
Table 5. Profitability Metrics Distribution and Key Observations

Score Type	Narrow Distributions	Wide Distributions	Key Observations
Gross Margin	Austria, Denmark, Greece (Consistent margins)	Brazil, France, Indonesia, Russia (Diverse margins)	Gross margin variability indicates different levels of market competitiveness and cost structures.
EBITDA Margin	Austria, Denmark (Uniform profitability)	Colombia, Brazil, Hong-Kong (Diverse operational efficiency)	EBITDA margin variations highlight differences in operational leverage and management efficiency.
Operating Margin	Austria, Denmark (Consistent performance)	Colombia, Brazil, Hong-Kong (Diverse operational performance)	Operating margin consistency or variability reflects operational cost management and profit generation.
Pretax Margin	Austria, Denmark (Uniform margins)	Colombia, Brazil, Hong-Kong (Varied margins)	Pretax margin distributions show the degree of homogeneity or

	profitability before tax)	market conditions)	diversity in overall profitability before taxes.
Effective Tax Rate	Various (Similar rates)	Hungary (Diverse strategies)	Effective tax rate variations reveal the complexity of tax environments and strategies employed by firms.
Net Margin	Austria, Denmark (Consistent net profitability)	Brazil, Hong-Kong (Significant disparity in net profitability)	France, Net margin variations underscore final profitability and impact of overall efficiency and strategy.

Table 5 summarizes the distributions and key observations for various profitability metrics as analyzed through violin plots for different countries (see Graph 5). The "Narrow Distributions" column highlights countries with consistent performance in a profitability component metric, suggesting homogeneity or effective management. "Wide Distributions" indicates a broad range of performance, reflecting diversity in strategies or market conditions. "Significant Peaks" refers to notable extremes in the data that may suggest prevalent industry practices or outlier performances. Finally, "Key Observations" provides insights into what these distributions might imply about operational efficiency, market conditions, and financial strategies of firms in the analyzed countries.

Graph 6. World Co-Occurance Ranks Profitability (with its components “Gross Margin”, “EBITDA Margin”, “Operating Margin”, “Pretax Margin”, “Effective Tax Rate”, “Net Margin”) Metrics and ESGC Component Scores



The co-occurrence network map (see Graph 6) reveals a complex web of interconnections among countries, reflecting their alignment in financial and ESG performance metrics. Indonesia, Belgium, and Colombia and centrality in the network underscores its role as a pivotal financial hub, interfacing with a multitude of countries. European nations such as Austria, Denmark, Sweden, and the Netherlands are also nodes with substantial linkages, suggesting their conformance to global trends in both financial benchmarks and ESGC adherence. In contrast, countries with sparser connections, such as Türkiye, exhibit a blend of commonalities and distinctive characteristics, indicating nuanced financial and ESGC profiles that diverge from the more interconnected nodes. The network's overall density signifies a considerable degree of shared performance rankings, yet each country retains unique aspects of its economic and social fabric. This map serves as a crucial analytical tool for investors and policymakers to decipher the intricate tapestry of global economic and social structures, providing insights into the collective and individual country performances within the international arena.

Graph 7. Violin Plots for Du/Pont Earning Power Metrics (with its components “Asset Turnover”, “x Pretax Margin”, “Pretax ROA”, “x Leverage (Assets/Equity)”, “Pretax ROE”, “x Tax Complement”, “ROE”, “x Earnings Retention”, “Reinvestment Rate”) by Country and Year

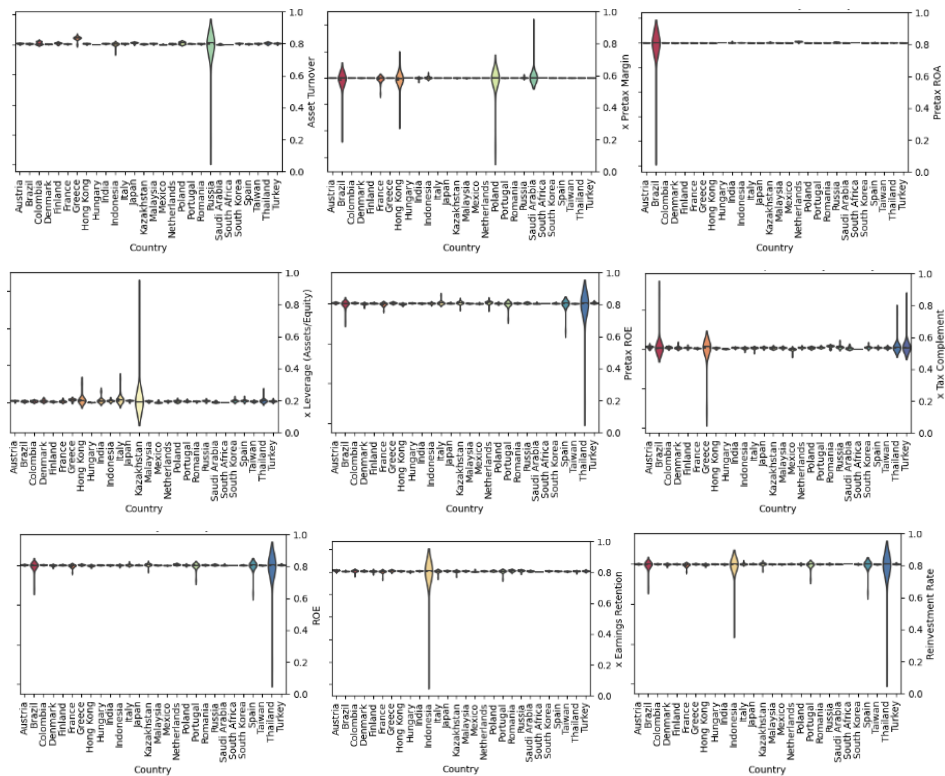


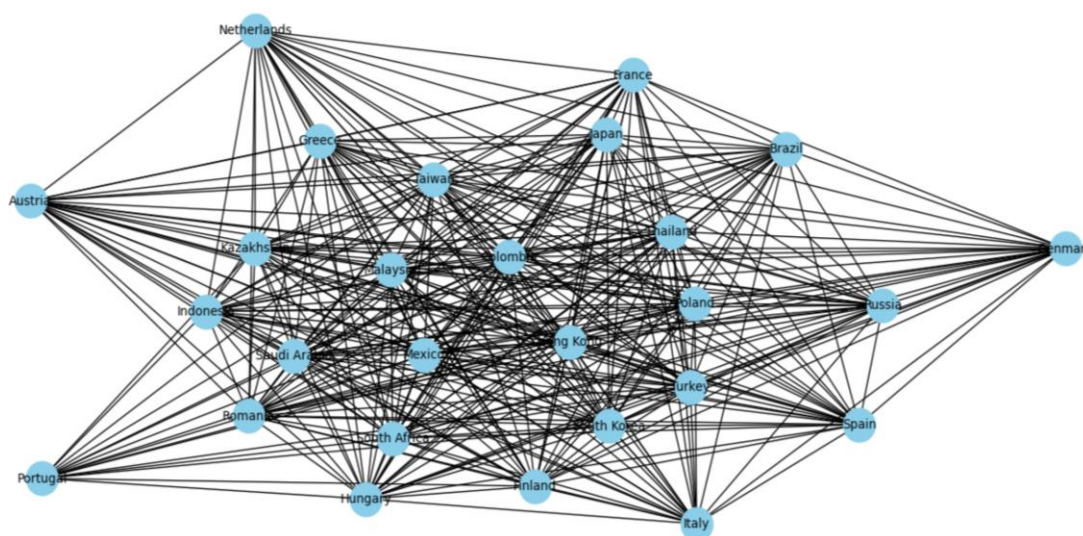
Table 6. DuPont/Earning Power Metrics Distribution and Key Observations

Score Type	Narrow Distributions	Wide Distributions	Significant Peaks	Key Observations
Asset Turnover	Colombia, Greece, Indone-sia (Homogenous asset efficiency)	Brazil, Russia (Diverse efficiency in asset use)	India, Austria, Türkiye (Concen-trated around spe-cific values)	Asset turnover vari-ability reflects differences in oper-ational practices and asset utilization efficiency.
Pretax Margin	Austria, Japan, Spain (Uniform pretax profitabil-ity)	France, Hong-Kong, Saudi Arabia (Di-verse pretax prof-itability)	Brazil, South Af-rica (Peaked dis-tribution indicating common profita-bility level)	Pretax margin di-versity indicates varying market conditions and fi-nancial strategies.
Pretax ROA	Most countries except Brazil (Consistent asset profitability)	Brazil, India (Varied effectiveness in profit generation from assets)	Russia, (Not specified)	Pretax ROA distri-butions reflect con-sistency or variabil-ity in how assets generate profits.
Leverage (As-sets/Equity)	Austria, Japan, Spain (Uniform leverage practic-es)	Hong-Kong, India, Italy (Signif-icant variability in leverage)	(Not specified)	Leverage distribu-tions indicate the degree of financial risk and capital structure homoge-neity.
Pretax ROE	Austria, Mexico,	Brazil, France,	Not specified	Pretax ROE varia-

Taiwan (Consistent returns on equity)	Thailand (Diverse return on equity performance)	tions signal different levels of firm efficiency in using equity to generate profits.
---------------------------------------	---	---

Table 6 organizes the DuPont/Earning Power Metrics into categories based on their distribution characteristics—narrow, wide, and significant peaks (see Graph 7)—along with key observations that reflect the implications of these distributions for the firms' financial management practices and operational efficiency. Each metric offers insights into different aspects of firms' earning power and financial strategies, helping stakeholders understand the nuances of financial performance across countries and industries.

Graph 8. World Co-Occurrence Ranks DuPont/Earning Power Metrics (with its components; Asset Turnover, x Pretax Margin, Pretax ROA, x Leverage (Assets/Equity), Pretax ROE, x Tax Complement ROE, x Earnings Retention, Reinvestment Rate) and ESGC Component Scores



Graph 8 the co-occurrence network map, which plots the similarity in DuPont/Earning Power metrics and ESGC component scores across various countries, presents a rich tableau of interconnectedness based on financial performance and sustainability practices.

Central to this network are countries like Colombia, Mexico, Hong-Kong Malaysia, and Taiwan which exhibit numerous connections, suggesting that these nations have companies with financial and ESGC metrics that often rank similarly to those in many other countries. This could indicate that firms in these countries are closely aligned with global market practices and sustainability standards, or that they share economic characteristics with a broad array of countries.

Some peripheral countries appear as a particularly interconnected node, suggesting its companies' financial practices and ESGC performance are representative of a larger trend within the network. This could imply that peripheral countries' corporate strategies are reflective of wider, perhaps regionally influenced, business practices that resonate across multiple countries.

On the other end of the spectrum, countries like Denmark, Austria, and Netherlands which are less densely connected, may reflect unique national circumstances that affect company performance metrics differently from global patterns. These could be due to distinctive industry structures, local economic policies, or varying stages of development in ESGC practices.

Peripheral nodes in the network, which include countries with fewer connections such as Russia, could indicate more isolated economic behaviors or alternative business practices that do not co-occur frequently with the majority. The specifics of these connections could reveal insights into how certain national policies or industry-specific factors are shaping financial and ESGC performance distinctly from the global norms.

Clusters within the network—subsets of countries with dense interconnections—might suggest regional similarities or shared economic and regulatory environments. For example, if European countries form a tight cluster, this could reflect the influence of European Union regulations and market dynamics that standardize financial and ESGC practices across member states.

Graph 9. Violin Plots for Liquidity Metrics (with its components "Quick Ratio", "Current Ratio", "Times Interest Earned", "Cash Cycle (Days)") by Country and Year

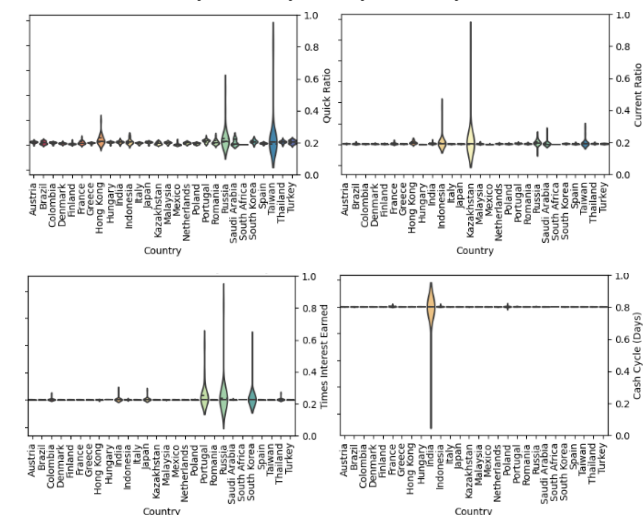


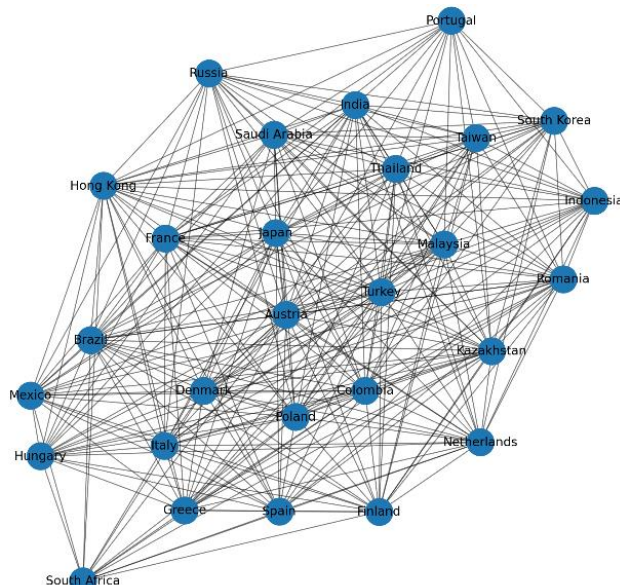
Table 7. Liquidity Metrics Distribution and Key Observations

Score Type	Narrow Distributions	Distributions	Wide Distributions	Significant Peaks	Key Observations
Quick Ratio	Austria, Denmark	(Con-	Hong-Kong, Russia (Variable	Hong-Kong, Taiwan (Con-	Quick ratio variability reflects differences in

	sistent management)	liquidity	liquid asset management)	manage-	centration	around specific values)	short-term asset management and liquidity strategies.
Current Ratio	Austria, Colombia, Denmark (Uniform capital management)	(Uni-working manage-ment)	Saudi Arabia, Hong-Kong, (Diverse approaches to working capital)	India	Indonesia, Kazakhstan, Russia (Common liquidity levels)	Ka-	tions show consistency or diversity in firms' short-term financial health and operational efficiency.
Times Interest Earned	Austria, Colombia, Denmark (Consistent debt servicing capacity)	(Con-sistent debt ser-vice capacity)	Thailand, (Varied ability to cover interest expenses)	Russia	Portugal, Russia, South Korea (Standardized financial capacity)	Rus-	Times Interest Earned variability highlights differences in firms' profitability and debt management strategies.
Cash Cycle (Days)	Austria, Colombia, Denmark (Similar cash conversion cycles)	(Similar conversion cycles)	India (Variable cash conversion efficiency)	cash	Not specified		Cash cycle distributions reflect operational efficiency and how quickly firms convert operations into cash.

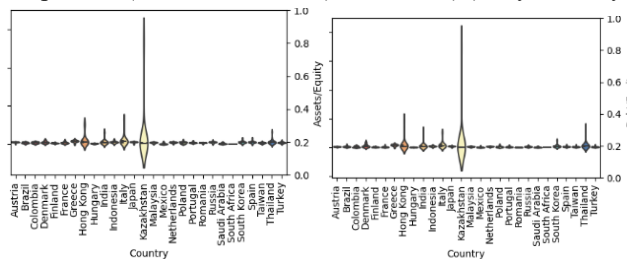
Table 7 organizes the Liquidity Metrics into categories based on their distribution characteristics—narrow, wide, and significant peaks (see Graph 9)—along with key observations that reflect the implications of these distributions for the firms' liquidity management and short-term financial strategies. Each metric offers insights into different aspects of firms' liquidity, helping stakeholders understand the nuances of financial health and cash flow management across countries and industries.

Graph 10. World Co-Occurrence Ranks Liquidity (with its components "Quick Ratio", "Current Ratio", "Times Interest Earned", "Cash Cycle (Days)") Metrics and ESGC Component Scores



The co-occurrence network graph (see Graph 10) portrays Italy and South Korea as central hubs, indicating that these countries’ companies likely exhibit liquidity and ESGC metrics that are well-aligned with global patterns, suggesting they could serve as benchmarks for best practices. In contrast, nations like Russia and Indonesia, positioned more peripherally, might represent unique business environments with distinct liquidity management and ESGC strategies that diverge from the global norm. The network also hints at potential regional clusters, such as European countries, whose dense interlinkages could reflect uniformity in economic policies and ESGC regulations. Türkiye’s specific positioning, with noticeable but not overly dense connections, might reflect a blend of practices that align with both central hubs and peripheral countries, indicating a diverse but integrated economic landscape. This graph thus offers a succinct visual summary of how countries compare in financial health and sustainability, providing valuable insights for international economic analysis and investment strategy development.

Graph 11. Violin Plots For Leverage Metrics (with its components “Assets/Equity”, “Debt/Equity”, “% LT Debt to Total Capital”, “(Total Debt - Cash) / EBITDA”) by Country and Year



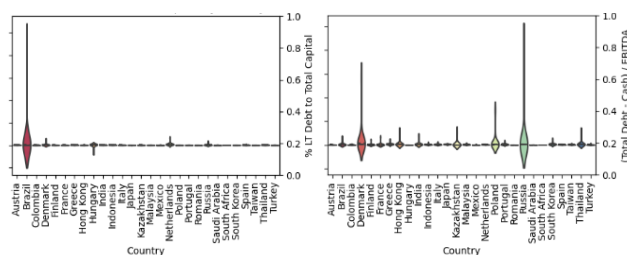


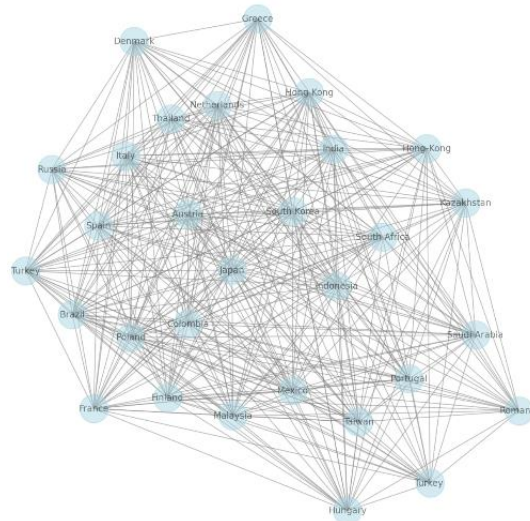
Table 8. Leverage Metrics Distribution and Key Observations

Score Type	Narrow Distributions	Distributions	Wide Distributions	Distributions	Significant Peaks	Key Observations
Assets/Equity	Germany, Switzerland (Consistent leverage)	Japan, (Consistent financial)	Brazil, (Significant variability)	Russia	Not specified	Assets/Equity variability indicates different levels of financial risk and strategies.
Debt/Equity	Not specified		Not specified		Not specified	Debt/Equity distributions reflect how firms balance debt and equity in their capital structure.
% LT Debt to Total Capital	Not specified		Not specified		Not specified	Long-term debt distributions provide insights into firms' long-term financial stability and risk.
(Total Debt - Cash) / EBITDA	Not specified		Not specified		Not specified	This ratio indicates firms' ability to cover debt with operating earnings, reflecting financial health and risk.

Table 8 organizes the Leverage Metrics into categories based on their distribution characteristics—narrow, wide, and significant peaks—along with key observations that reflect the implications of these distributions for the firms' financial structure and risk management. Each metric offers insights

into different aspects of firms' financial leverage, helping stakeholders understand the nuances of capital structure and financial strategies across countries and industries (see Graph 11).

Graph 12. World Co-Occurrence Ranks Leverage (with its components “Assets/Equity”, “Debt/Equity”, “% LT Debt to Total Capital”, “(Total Debt - Cash) / EBITDA”) Metrics and ESGC Component Scores



Central Nodes with Multiple Connections: Japan and South Korea: These two countries are central nodes with a high number of connections, indicating that they share similar financial leverage and ESGC rankings with many other countries. This could suggest that their corporate financial structures and ESGC practices are reflective of or influential in global trends.

Germany: Another central node with many connections, pointing to Germany's position as a country with financial and ESGC metrics that are like those of many other countries. This aligns with Germany's role as a major global economy with substantial influence in international financial standards and sustainability practices.

Dense Clusters with Strong Interconnections: European Cluster: Countries like France, Italy, and Spain show a dense interconnection, suggesting shared financial and ESGC profiles, likely due to similarities in European Union regulations and economic practices.

Asian Cluster: Hong Kong, Singapore, and Thailand appear to be closely connected, which may reflect shared economic dynamics in the Asian region, common market practices, or similar stages of economic development.

Sparse Connections Indicating Unique Profiles: Russia and Türkiye: These countries have fewer connections compared to central nodes, implying a more unique set of financial and ESGC characteristics that may not align as closely with the global average or may indicate differing economic or regulatory environments.

Countries with Specific Connections: Brazil: Connected to both European and Asian nodes, Brazil's position could indicate a diverse range of financial leverage practices or a varied ESGC profile that aligns with different global regions. Denmark and Sweden: These Nordic countries, while connected to the broader European cluster, also have specific connections that might highlight their leadership in certain ESGC practices or financial strategies (see Graph 12).

Graph 13. Violin Plots For Operating Metrics ((with its components “A/R Turnover”, “Avg. A/R Days”, “Inv Turnover”, “Avg. Inventory Days”, “Avg. A/P Days”, “Fixed Asset Turnover”, “WC / Sales Grow”, “Bad Debt Allowance (% of A/R)”, “ROIC”, “Revenue per Employee (\$)”) by Country and Year

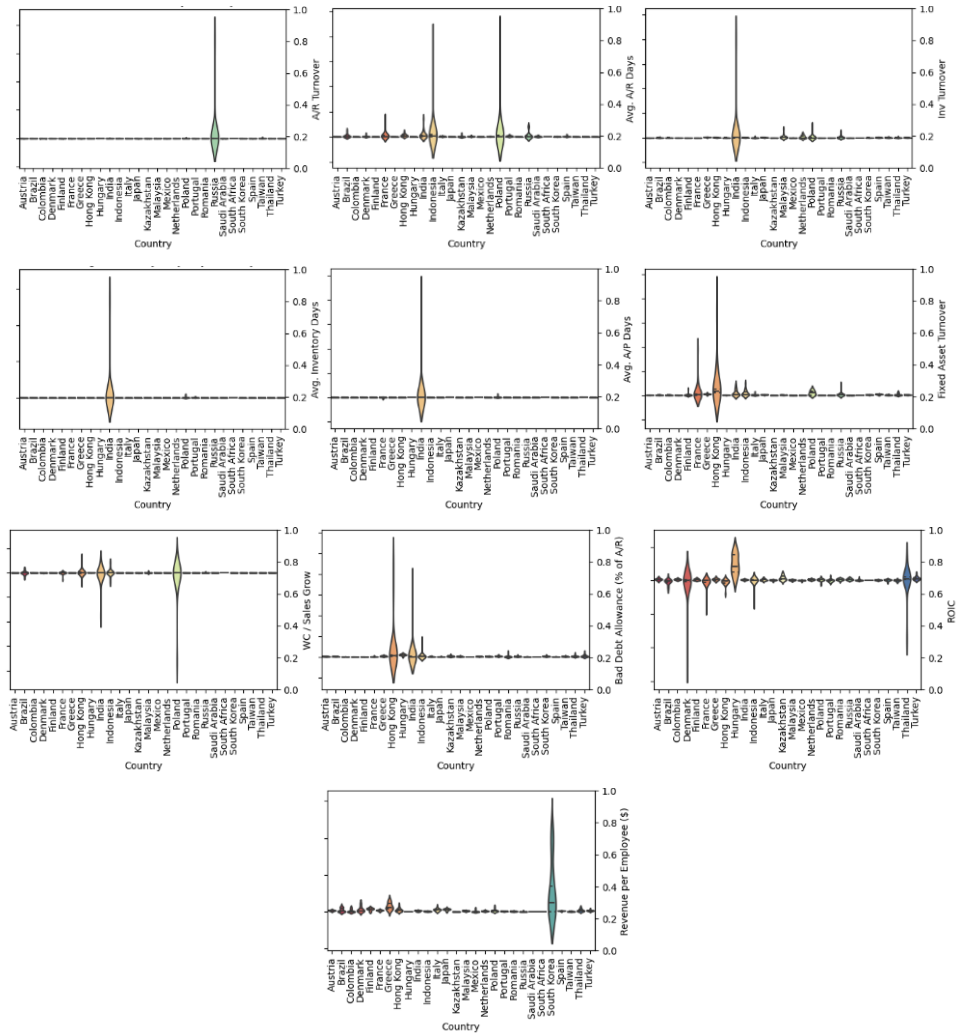


Table 9. Operating Metrics Distribution and Key Observations

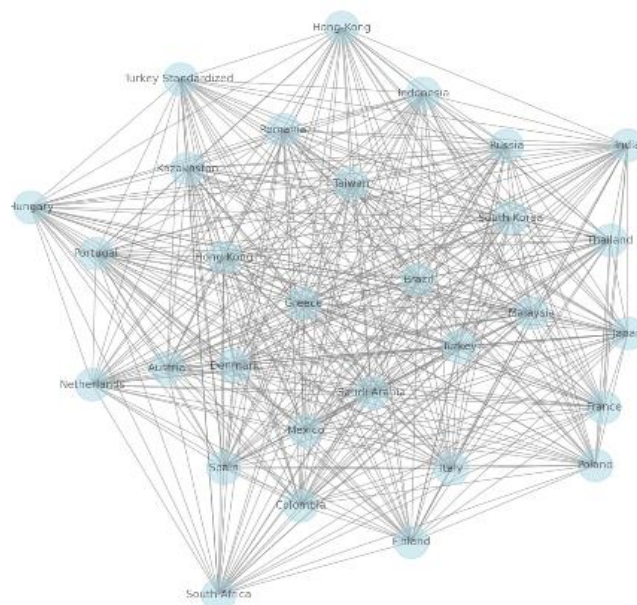
Score Type	Narrow Distributions	Wide Distributions	Significant Peaks	Key Observations
A/R Turnover	Austria, Denmark, Finland (Consistent receivables man-	Not specified	Not specified	A/R Turnover uniformity indicates consistent receivables collection effi-

		agement)				ciency.
Avg. A/R Days		Austria, Denmark, Japan (Uniform collection period)	Russia, Kazakhstan (Varied collection days)	France, Poland (Concentrated collection days)		Avg. A/R Days variability reflects differences in credit terms and collection efficiency.
Inv Turnover		Austria, Denmark, France (Consistent inventory management)	Malaysia, Netherlands (Diverse inventory strategies)	Not specified		Inventory Turnover uniformity indicates consistent sales and inventory efficiency.
Avg. Inventory Days	In-	Austria, Denmark (Uniform holding period)	Poland (Varied holding days)	India (Concentrated holding days)		Avg. Inventory Days variability suggests differences in stock management and operational efficiency.
Avg. A/P Days		Austria, Denmark (Consistent payment period)	Brazil, France (Varied payment days)	India (Concentrated payment days)		Avg. A/P Days variability indicates differences in payment strategies and cash management.
Fixed Asset Turnover	As-	Austria, Denmark, Japan (Consistent asset utilization)	Finland, Greece (Diverse efficiency)	France, Hong-Kong (Concentrated asset turnover)		Fixed Asset Turnover uniformity reflects stable asset utilization and operational efficiency.
WC / Sales Grow		Austria, Denmark, Italy (Consistent capital usage)	Brazil, France (Varied strategies)	Hong-Kong, India (Concentrated growth)		WC / Sales Grow variability indicates different approaches to managing

				growth rates)	working capital and growth.
Bad Debt Allowance (% of A/R)	Austria, Denmark (Uniform credit risk management)	Brazil, (Uniform risk man- agement)	Greece, Türkiye (Diverse bad debt expectations)	Hong-Kong, India (Con- centrated allowances)	Bad Debt Allowance varia- bility reflects differences in credit risk assessment and management.
ROIC	Not specified	Not specified	Not specified	Kazakhstan, Malaysia (Common ROIC levels)	ROIC distributions reflect variations in capital effi- ciency and return genera- tion.
Revenue per Em- ployee	Hungary, Portugal (Con- sistent generation)	India, (Con- sistent revenue generation)	Brazil, France (Varied income distribution)	South Korea (Concentrated revenue per employee)	Revenue per Employee variability highlights dif- ferences in productivity and operational efficiency.

Table 9 organizes the Operating Metrics into categories based on their distribution characteristics—narrow, wide, and significant peaks (see Graph 13)—along with key observations that reflect the implications of these distributions for the firms' operational efficiency and financial strategies. Each metric offers insights into different aspects of firms' operations, helping stakeholders understand the nuances of operational performance across countries and industries.

Graph 14. World Co-Occurrence Ranks Operating (with its components “A/R Turnover”, “Avg. A/R Days”, “Inv Turnover”, “Avg. Inventory Days”, “Avg. A/P Days”, “Fixed Asset Turnover”, “WC / Sales Grow”, “Bad Debt Allowance (% of A/R)”, “ROIC”, “Revenue per Employee (\$)”) Metrics and ESGC Component Scores



Central Countries: These countries are typically located near the geometric center of the graph and have strong connections with many other countries. These connections reflect similarities in financial and ESGC performance. Moreover, they are often considered central players in the global economy or regional leaders. Examples include European countries like Greece, Denmark, and Austria.

Peripheral Countries: Peripheral countries are usually situated on the outer edges of the graph and have fewer connections. This indicates that their economic structures or ESGC performances may differ from other countries. For instance, examples can be found in countries like Japan, Thailand and some smaller European countries.

Dense Connections: Countries with dense connections are linked to each other with thick lines on the graph. This suggests that these countries have tight economic and social relationships and are likely part of similar economic blocs. For example, the dense connections observed around Germany indicate strong economic ties with many other countries.

Weak Connections: Countries with weak connections have not established direct links with many other countries. These countries often exhibit unique economic structures or differ in ESGC performance from others. For example, some Asian countries may fall into this category and have fewer connections (see Graph 14).

To more strikingly present the outcomes of violin plot analyses, below are the comparative analyses of averages. These analyses serve to highlight the distribution and density of data points for various financial indicators, providing a vivid depiction of how ESGC scores influence company financial metrics. By comparing the means, the analysis underscores the distinct financial patterns and trends between companies with and without ESGC scores, offering a clear visual and statistical representation of the relationship between ESGC commitment and financial performance. Before moving on

to regression analyses, key ratios that are significant for both professional and individual investors have been compared in terms of averages, and significant differences have been identified based on the presence or absence of ESGC scores. These findings are reported in Table 10.

Table 10. *The Impact of ESGC Performance on Financial Indicators: Comparative Analysis of Companies with and without ESGC Scores*

Indicator	General Average	Average of Those with ESGC Score	Average of Those Without ESGC Score
Earnings Quality Score	20.52	41.86	17.61
Exchange Rate	0.13	0.36	0.10
Profitability	-0.00	0.0103	-0.0102
Gross Margin	0.13	0.29	0.11
EBITDA Margin	-0.77	0.032	-0.88
Operating Margin	-1.11	-0.56	-1.19
Pre-Tax Margin	-0.81	-0.50	-0.85
Net Margin	-0.74	-0.49	-0.78

In the comparative analysis in Table 10 companies with ESGC scores generally demonstrate enhanced financial performance across various indicators compared to those without, with specific figures emphasizing the impact:

Earnings Quality Score: Companies with ESGC scores show a significant increase in earnings quality (41.86) compared to those without (17.61), indicating robust financial integrity and transparency.

Exchange Rate: Firms with ESGC scores experience higher exchange rate variability (0.36) versus those without (0.10), suggesting broader international exposure and operational scope.

Profitability: ESGC-engaged companies exhibit a positive average profitability of 0.0103, contrasting with a negative average of -0.0102 for their non-ESGC counterparts, reflecting the beneficial impact of ESGC practices on profitability.

Gross Margin: A noticeable increase in gross margin for ESGC firms (0.29) compared to those without ESGC scores (0.11), suggesting that ESGC investments may lead to more effective cost management and profitability.

EBITDA Margin: Companies with ESGC scores report a higher EBITDA margin (0.032) as opposed to a lower margin for non-ESGC companies (-0.88), indicating enhanced operational efficiency through ESGC practices.

Operating Margin: Although negative for both, companies with ESGC scores have a less negative operating margin (-0.56) compared to those without (-1.19), implying a more stable operational stance with ESG integration.

Pre-Tax Margin: Similarly, a less negative pre-tax margin is observed for ESGC firms (-0.50) versus non-ESGC firms (-0.85), suggesting a mitigated financial risk through sustainable practices.

Net Margin: The net margin for ESG companies (-0.49) is less negative than for their non-ESGC counterparts (-0.78), indicating a trend towards better net profitability with ESGC engagement.

Overall, these figures underline that companies with ESGC performance tend to have more favorable financial metrics, advocating for the integration of ESGC considerations into business and investment strategies for better financial outcomes.

3.3. Lasso ve Ridge Regression Results

Lasso and Ridge regressions are statistical methods used especially in complex datasets to manage features and prevent overfitting. In this study, Lasso and Ridge regression methods were used to examine the impact of ESGC scores on financial performance. These methods were selected to prevent overfitting and control multicollinearity [58; 32]. Lasso and Ridge regressions were used to identify the financial metrics that have the greatest impact on ESGC scores, providing valuable insights into understanding the effect of sustainability practices on financial returns [65]:

Lasso Regression (L1 Regularization):

Feature Selection: Effectively identifies and eliminates irrelevant features, simplifying the model.

Reduces Complexity: Helps in reducing overfitting, enhancing model generalizability.

Ideal for Numerous Features: Useful in scenarios with many potential predictors.

Ridge Regression (L2 Regularization):

Shrinks Coefficients: Reduces the impact of less important features without completely eliminating them.

Prevents Overfitting: Imposes a penalty on large coefficients, maintaining model performance on unseen data.

Handles Multicollinearity: Effectively distributes coefficients across correlated predictors.

Common Reasons for Applying Lasso and Ridge:

Feature Selection with Lasso: Useful for identifying relevant financial ratios related to targets like the "ESG Combined Score" in large datasets.

Preventing Overfitting: Both methods add regularization terms to penalize large coefficients, maintaining more robust and generalizable models.

Regulated Modeling: Control model complexity and enhance generalization performance.

Managing Multicollinearity: Financial ratios often correlate highly; Lasso and Ridge can manage these effectively.

Model Complexity and Overfitting: They mitigate the risk of overfitting in datasets with many features, improving generalization capabilities.

These tools are instrumental in refining models for better prediction and understanding, particularly in financial contexts [13; 45; 51; 62; 3; 27].

The Shapiro-Wilk Normality Distribution Test:

Particularly the Shapiro-Wilk test, is a cornerstone in data analysis for determining whether a dataset conforms to a normal distribution, which is a fundamental requirement for many statistical tests and modeling techniques.

Purpose: Assesses if a dataset follows a normal distribution.

Hypothesis Testing: Null hypothesis (H0) states data are normally distributed. A small p-value (<0.05) rejects H0, indicating non-normality.

Test Statistic (W): Measures how well data align with a normal distribution, ranging between 0 and 1, where values near 1 suggest normality.

Importance in Data Analysis:

Small Sample Suitability: Especially powerful for small samples, it remains effective for larger ones.

W Interpretation: A W value near 1 indicates a close approximation to normal distribution.

Regression Analysis: Useful in evaluating normality of residuals in regression models, where error term normality is a standard assumption.

Application in Regression:

Error Term Normality: Critical for the validity of inferential statistics and hypothesis testing in regression analysis.

Pre-Regression Analysis: Helps determine the need for data transformation or alternative modeling approaches to address non-normality, enhancing accuracy and reliability [63; 28; 16].

Table 11. Shapiro-Wilk Normality Test Results for Financial Ratios (ESGC Present and ESGC Absent Companies)

Financial Ratio	W (ESGC Present)	P-Value (ESGC Present)	W (ESGC Absent)	P-Value (ESGC Absent)
Earnings Quality Score	0.927764	5.799447e-24	0.666243	0.0
Period End FX Rate (D/USD)	0.684006	4.231921e-43	0.420670	0.0
Profitability	0.097146	0.0	0.004729	0.0
Gross Margin	0.863737	1.785859e-31	0.012682	0.0
EBITDA Margin	0.060180	0.0	0.008183	0.0
Operating Margin	0.021291	0.0	0.015303	0.0
Pretax Margin	0.023693	0.0	0.026346	0.0
Effective Tax Rate	0.033054	0.0	0.005973	0.0
Net Margin	0.025452	0.0	0.026809	0.0
DuPont/Earning Power	0.138202	0.0	0.054860	0.0
Asset Turnover	0.837409	9.296636e-34	0.005639	0.0
x Pretax Margin	0.023528	0.0	0.026287	0.0
Pretax ROA	0.292400	0.0	0.005149	0.0
x Leverage (Assets/Equity)	0.027238	0.0	0.034484	0.0
Pretax ROE	0.448807	0.0	0.011814	0.0

x Tax Complement	0.036580	0.0	0.047114	0.0
ROE	0.379588	0.0	0.009981	0.0
x Earnings Retention	0.211279	0.0	0.007938	0.0
Reinvestment Rate	0.283268	0.0	0.010421	0.0
Liquidity	0.140292	0.0	0.022594	0.0
Quick Ratio	0.727794	6.713060e-41	0.040495	0.0
Current Ratio	0.297211	0.0	0.018809	0.0
Times Interest Earned	0.017436	0.0	0.006780	0.0
Cash Cycle (Days)	0.094735	0.0	0.002307	0.0
Leverage	0.152835	0.0	0.038443	0.0
Assets/Equity	0.026486	0.0	0.034786	0.0
Debt/Equity	0.020995	0.0	0.024781	0.0
% LT Debt to Total Capital	0.199059	0.0	0.005665	0.0
(Total Debt - Cash) / EBITDA	0.072192	0.0	0.005544	0.0
Operating	0.140282	0.0	0.023068	0.0
A/R Turnover	0.430620	0.0	0.002161	0.0
Avg. A/R Days	0.144631	0.0	0.010888	0.0
Inv Turnover	0.266292	0.0	0.003237	0.0
Avg. Inventory Days	0.131476	0.0	0.002017	0.0
Avg. A/P Days	0.068950	0.0	0.002093	0.0
Fixed Asset Turnover	0.314299	0.0	0.022944	0.0
WC / Sales Grow	0.053371	0.0	0.015416	0.0
Bad Debt Allowance (% of A/R)	0.177236	0.0	0.008089	0.0
ROIC	0.556923	0.0	0.053769	0.0
Revenue per Employee (\$)	0.055925	0.0	0.013569	0.0

Note: This table includes the 'W' values of the Shapiro-Wilk test, which test for normality in the data distribution, and the 'P-Value' associated with each 'W' value.

A P-Value close to zero suggests that the null hypothesis of normality is rejected for the distribution of that particular financial ratio.

Earnings Quality Score: Both ESGC present and absent companies show a deviation from normality, but it is more pronounced in companies with ESGC presence. This may indicate that ESG-related activities could be associated with more complex earnings patterns.

Period End FX Rate (D/USD): This shows a significant deviation from normality for both groups, with a lower W value for ESGC absent companies, suggesting exchange rates impact these companies differently, perhaps due to their varying exposure to international markets.

Profitability Metrics (Profitability, Gross Margin, EBITDA Margin, etc.): Across these metrics, the W values are very low, especially for ESGC absent companies, indicating a strong rejection of normality. This could imply that profitability measures are highly skewed or have heavy tails, which could be attributed to outlier firms or sector-specific characteristics.

Margin Ratios (Operating Margin, Pretax Margin, Net Margin, etc.): Similar to profitability, these ratios are far from normally distributed. For companies without ESGC, the deviation is severe, which could reflect a more heterogeneous group with differing operational efficiencies.

Asset Turnover and Related Ratios: These ratios also show a significant departure from normality. Asset efficiency might vary widely across firms, which could be due to different investment strategies or industry characteristics.

Leverage Ratios (Leverage, Debt/Equity, etc.): The very low W values, particularly for ESGC absent companies, suggest that leverage metrics are not normally distributed. This can be due to different capital structures and risk profiles between firms.

Liquidity Ratios (Quick Ratio, Current Ratio): The departure from normality is noted here as well, which might be influenced by industry-specific cash and asset management practices.

Activity Ratios (A/R Turnover, Inventory Turnover, etc.): These ratios are also not normally distributed, particularly for ESGC absent companies. This might be due to different management practices and operational efficiencies.

ROE and ROIC: Both ratios are key measures of financial performance, and they show a significant deviation from normality, especially for companies without ESGC. This could be due to a variety of factors including different industry risks, company sizes, and financial policies.

Revenue per Employee: This ratio also deviates from a normal distribution, which could be because firms vary greatly in how labor-intensive they are, or in their use of automation and outsourcing (see Table 11).

Lasso and Ridge regressions do not require the independent variables (features) to be normally distributed. They are primarily concerned with regularization — adding a penalty to the model to prevent overfitting and to handle multicollinearity, rather than relying on the distribution of the variables. Both Lasso (L1 regularization) and Ridge (L2 regularization) are particularly useful in preventing overfitting and addressing multicollinearity, common issues in regression analyses with many predictors. This is beneficial regardless of the predictors' distribution. In the context of regression analysis, while the normality assumption is typically about the error terms (residuals) rather than the predictors themselves, Lasso and Ridge can still be valuable. They don't rely on the normality assumption for the error terms and instead focus on producing a more robust and generalized model. Both methods effectively reduce model complexity by penalizing the size of coefficients. Lasso can even set some coefficients exactly to zero, effectively performing feature selection.

Table 12. *Lasso and Ridge Regression Results for ESGC Combined Score and Financial Ratios*

Financial Ratio	Lasso Coefficient	Ridge Coefficient
Profitability	0.00	0.00
Gross Margin	0.00	0.01
EBITDA Margin	-0.20	-0.30

Operating Margin	-1.13	-1.23
Pretax Margin	-1.09	-1.18
Net Margin	-0.97	-1.06
Quick Ratio	0.08	0.18
Current Ratio	0.20	0.30
Debt/Equity	0.86	0.95
A/R Turnover	-0.05	-0.15
Fixed Asset Turnover	-0.44	-0.54

The Lasso and Ridge Coefficients indeed provide valuable insights into how different financial ratios relate to the ESGC Combined Score, reflecting the company's sustainability and social responsibility performance (see Table 12).

3.3.1. Lasso Coefficients

Zeroing Out Some Coefficients: Lasso regression's capability to reduce some coefficients to zero is a form of feature selection. This indicates that certain financial ratios might not be significant predictors of the ESGC Combined Score. For instance, if the Lasso coefficient for a specific ratio like Profitability or Gross Margin is zero, it suggests that these variables might not be crucial in predicting or are not reliably related to ESGC performance under the model.

Simplifying the Model: By eliminating less relevant predictors, Lasso helps in simplifying the model, making it easier to interpret and reducing the risk of overfitting.

3.3.2. Ridge Coefficients

Shrinking Coefficients: While Ridge also reduces the magnitude of coefficients, it does not set them to zero. This suggests that all included financial ratios contribute some information to the model, but their impact is regulated to prevent overfitting and manage multicollinearity.

Continued Inclusion of Features: All variables stay in the model, providing a comprehensive view of the data's structure and how each variable, to a lesser or greater extent, relates to the ESGC Combined Score.

Here's a detailed look into what these coefficients imply and how they shape the understanding of the relationship between financial ratios and ESGC scores:

Profitability and Gross Margin

Lasso Coefficients at Zero: Suggests that Profitability and Gross Margin might not be significant predictors of the ESGC score in the Lasso model, indicating a potential lack of direct association or variability explained by these metrics.

Positive Ridge Coefficients: Indicates that while these ratios don't have the strongest predictive power (as suggested by Lasso), they still maintain a positive relationship with ESGC scores according to Ridge regression. This could imply that while not the most critical factors, Profitability and Gross Margin do reflect some aspects of financial performance affected by sustainable practices.

EBITDA Margin, Operating Margin, and Pretax Margin

Negative Coefficients: Both Lasso and Ridge indicate a negative relationship between these margins and ESGC scores. This could suggest that higher operational costs or investments associated with maintaining or achieving high ESGC standards may initially impact these profitability measures. It reflects the potential short-term financial sacrifices companies might make for long-term sustainability and ethical operations.

Net Margin

Negative Coefficients: Indicates a potential negative relationship between Net Margin and high ESGC scores, possibly due to the initial costs or investments in sustainable practices impacting the bottom line. Companies might experience a decrease in net profitability as they invest in sustainable practices, which may not immediately translate into financial gains.

Quick Ratio and Current Ratio

Positive Coefficients: Suggests that companies with higher liquidity are better positioned to manage and invest in sustainability initiatives. It may reflect a financial health aspect that supports sustainable practices, indicating these companies might be more resilient or capable of maintaining operations while pursuing ESGC goals.

Debt/Equity

High Positive Coefficient: Indicates a possible positive correlation between leveraging and ESGC scores. Companies might be using debt financing to invest in ESGC initiatives, suggesting a strategic approach to funding sustainable growth. This highlights the importance of managing debt levels carefully, as they might reflect investment in long-term sustainability.

A/R Turnover and Fixed Asset Turnover

Negative Coefficients: Suggests an inverse relationship with ESGC performance. Lower A/R Turnover might indicate slower collection processes, and lower Fixed Asset Turnover might indicate less efficient use of assets. Both could potentially impact financial flexibility and capacity to invest in or maintain sustainable practices.

3.4. Implications for Ethical or Green Investment Perspective

Identifying Key Financial Ratios: The Lasso and Ridge results can guide investors and corporate managers by highlighting which financial ratios are more closely associated with higher ESGC scores. This could help focus on areas for improvement or investment that align with sustainability and social responsibility goals.

Informing Investment Decisions: As ESGC scores become increasingly crucial for investors, understanding the financial dimensions most affected by ESGC performance allows for more informed decision-making. Investors might prefer companies with certain financial characteristics known to correlate with higher ESGC scores.

Shaping Corporate Strategy: Companies looking to improve their ESGC scores might analyze these regression results to understand which financial aspects to focus on or adjust. Knowing how various financial ratios impact their ESGC scores can inform strategy and operations to align with ethical and green investment standards.

4. Conclusion

The study confirms a complex yet discernible relationship between ESGC scores and financial performance. Firms with higher ESGC scores generally exhibit more favorable financial indicators such as higher earnings quality, better profitability margins, and improved liquidity ratios, suggesting a positive correlation between responsible corporate behavior and financial health. This relationship is particularly pronounced in the energy sector, reflecting the critical importance of sustainability practices in this industry. These findings are consistent with the growing body of literature that suggests that sustainable practices and ethical operations contribute to enhanced financial performance, risk mitigation, and stock stability [24; 34]. The study's findings also complement the understanding that ESGC engagement can lead to better operational efficiencies, reputational gains, and access to capital [10; 17; 15].

Investors and fund managers are increasingly considering ESGC factors as integral to investment decisions. The study's findings support the notion that integrating ESGC considerations into portfolio management is not only a moral or regulatory compliance issue but also a strategic one that aligns with long-term value creation [54]. Ethical investing strategies that prioritize high ESGC scores may benefit from improved risk-adjusted returns, aligning investors' ethical stances with financial prudence. Companies with robust ESG practices not only contribute positively to social and environmental outcomes but also demonstrate strong financial performance, resilience, and potential for long-term growth.

Energy firms with high ESGC scores tend to manage risks more effectively, showing resilience in their stock performance. The research suggests that comprehensive ESGC strategies can mitigate various risks, including operational, reputational, and regulatory risks, thereby protecting and potentially enhancing shareholder value.

Firms are encouraged to balance short-term financial impacts with long-term ESGC goals. While initial investments in ESGC practices might strain financial ratios like EBITDA or operating margins, the long-term payoff in terms of reduced risks, better customer engagement, and regulatory compliance can lead to improved overall performance.

The energy sector, in particular, is shown to benefit significantly from ESGC practices. Companies in this sector are advised to integrate ESGC strategies into their core operations to manage industry-specific risks effectively and capitalize on emerging opportunities in the green economy.

The study finds a nuanced impact of ESGC scores on stock performance. While there is an initial indication of higher costs or lower margins due to ESGC investments, these are often offset by long-term benefits such as improved reputation, customer loyalty, and operational efficiencies. Consequently, energy firms with higher ESGC commitments might experience more stable and potentially superior stock performance over time.

In the intricate interplay between ESGC scores and financial performance, this study adds empirical weight to the burgeoning body of systematic literature advocating for ethical investing. Aligning

with the findings of Barber et al. (2021) [4] and Agrawal and Hockerts (2021) [1], this study underscores the positive correlation between robust ESGC practices and enhanced financial metrics, such as earnings quality and profitability. These correlations are not merely incidental but foundational to the philosophy that ethical practices are integral to sustainable business success and long-term value creation.

The empirical findings resonate with the assertions made by Berk and Binsbergen (2021) [5] and de Jong and Rocco (2022) [14], reinforcing the notion that ethical investing is not a trade-off between moral values and profitability but a synergistic strategy that leverages responsible practices for better financial outcomes. This synergy is particularly evident in the operational efficiencies and risk mitigation strategies observed in firms with higher ESGC scores, lending credence to the body of work by Friede et al. (2015) [24], and Fulton et al. (2012) [26].

The nuanced relationship between ESGC and financial performance highlighted in this study acknowledges the complexities and sector-specific impacts discussed in the works of Weston and Nnadi (2023) [61] and Pedersen et al. (2021) [46]. This aligns with the broader academic discourse that calls for a more refined understanding of how ESGC factors manifest in different corporate contexts and geographic regions, emphasizing the need for sophisticated, context-sensitive investment analyses.

In advocating for refined analytical tools and methodologies, this study echoes the sentiment of Chen and Xie (2022) [9] and Liu et al. (2022) [39], who emphasize the importance of advanced statistical methods and sector-specific insights in accurately assessing the impact of ESGC factors on financial performance. These methodological advancements are crucial in enabling investors to navigate the complexities of ethical investing and make informed decisions that align with both their financial objectives and ethical standards.

Enhanced Earnings Quality and Profitability: Firms with higher ESGC scores demonstrate a notable increase in earnings quality and profitability. This suggests that ethical practices and sustainable strategies contribute significantly to financial robustness, echoing the narratives of Barber et al. (2021) [4] and Agrawal and Hockerts (2021) [1].

Operational Efficiency: Companies engaged in responsible and ethical practices tend to show improved operational efficiencies, as indicated by higher gross and EBITDA margins. This aligns with the assertions made by Berk and Binsbergen (2021) [5] and de Jong and Rocco (2022) [14], who highlight the synergistic benefits of integrating ESGC considerations into business operations.

Risk Mitigation and Strategic Value: The findings resonate with the comprehensive analysis of Friede et al. (2015) [24] and Fulton et al. (2012) [26], emphasizing that ethical investing not only mitigates risks but also adds strategic value by aligning companies with future sustainability trends and regulations.

Sector-specific Impacts and Geographical Nuances: The study acknowledges the sector-specific impacts and geographical nuances of ESGC practices, suggesting that the benefits and challenges of ethical investing vary across industries and regions, a notion supported by Weston and Nnadi (2023) and Pedersen et al. (2021) [46].

The utilization of advanced statistical techniques, K-Means clustering, DBSCAN, Lasso, and Ridge regression provide deep insights into the nature of the relationship between ESGC scores and financial metrics. These methods reveal the nuanced ways in which different financial ratios are asso-

ciated with ESGC performance, allowing for more targeted and effective strategies for improving both financial and ESGC outcomes.

The study's findings, particularly through violin plots and co-occurrence analyses, offer investors robust tools for assessing the ESG and financial landscape of potential investments. By understanding the complex interactions between ESG factors and financial performance, investors can make more informed decisions aligned with both ethical standards and profitability goals.

5. Policy Implications and Regulatory Considerations:

In the realm of ethical investing, this comprehensive study dovetails with the growing body of systematic literature underscoring the multifaceted relationship between ESGC scores and financial performance. The convergence of empirical findings with prior research highlights the evolving narrative of ethical investing, not just as a niche strategy but as a robust approach that intertwines corporate responsibility with financial viability.

This analysis echoes the sentiments of studies indicating that firms with higher ESGC scores often exhibit superior financial metrics, such as enhanced earnings quality, operational efficiency, and profitability margins. This relationship underscores the fact that ethical practices and sustainable operations are not merely compliance obligations but are integral to fostering long-term corporate health and stakeholder value. These findings align with the broader trend of ethical investing gaining traction as a mainstream investment philosophy, driven by both moral imperatives and economic rationale.

The positive correlation between ESGC engagement and financial performance found in this study is corroborated by similar research, reinforcing the idea that sustainable business practices contribute to operational excellence and risk mitigation. As indicated in the literature, companies that invest in sustainable practices tend to benefit from reduced operational costs, enhanced brand reputation, and increased customer loyalty—all of which culminate in stronger financial performance.

As the global investment community continues to grapple with environmental challenges, social disparities, and governance issues, the impetus for ethical investing becomes increasingly compelling. This study, supported by a systematic review of the literature, reaffirms the pivotal role of ethical investing in steering the corporate world towards a more sustainable and equitable future. It calls for a concerted effort among investors, corporations, policymakers, and academics to foster a more sustainable financial ecosystem, where ethical considerations are seamlessly integrated into investment strategies and corporate practices.

Investors can use ESGC scores as a risk assessment tool to evaluate the long-term sustainability and risk management of companies in their portfolios. Companies with higher ESGC scores may carry lower operational and regulatory risks, making them attractive investments. ESGC metrics also help investors align their portfolios with environmental, social, and governance goals. The study advocates for the development and adoption of global ESGC standards to facilitate more accurate comparisons and assessments across firms and industries. This can enhance the reliability of ESGC metrics and further integrate sustainability into mainstream investment strategies.

Policymakers are urged to consider the findings of this study in shaping regulations and incentives. Promoting transparency and accountability in ESGC reporting can further enhance the positive impact of ESGC practices on financial performance and risk management.

Energy firms can enhance their ESGC scores by adopting strategies such as transitioning to renewable energy, investing in energy-efficient technologies, and prioritizing worker and community safety. Strengthening diversity and inclusion, ensuring transparency, and improving governance practices can also contribute to better ESGC performance.

While general recommendations for enhancing ESGC performance provide a strong foundation, this study emphasizes the importance of tailoring these strategies to the distinct characteristics of sub-sectors within the energy industry. Renewable energy firms, with their low carbon emissions and focus on environmental sustainability, are well-positioned for ESGC performance improvements. Key strategies include investing in innovative technologies like energy storage and improving grid integration to ensure reliable energy supply. Governments can accelerate growth through incentives such as low-interest loans, tax credits, and subsidies, as seen in the EU's Green Deal initiatives. Additionally, companies must prioritize transparent environmental impact assessments and engage with local communities to enhance project acceptance and social legitimacy, ensuring long-term sustainable growth.

To enhance ESGC performance, the fossil fuel sector must focus on reducing carbon emissions through strategic measures. Investing in carbon capture and storage (CCS) technologies and prioritizing cleaner fossil fuels like natural gas can aid the energy transition. Effective environmental risk management is crucial, requiring stricter regulations to prevent incidents like oil spills and gas leaks. Additionally, diversifying energy portfolios by investing in renewable projects can help fossil fuel firms lower their environmental impact and tap into new market opportunities. Governments could facilitate this shift by implementing targeted tax credits and financial incentives for firms that achieve measurable reductions in carbon emissions. By contrast, fossil fuel companies face distinct challenges, necessitating stricter environmental regulations and the implementation of carbon pricing mechanisms. Such policies could encourage a gradual transition towards cleaner energy sources while simultaneously addressing the sector's significant environmental impact. Furthermore, nuclear energy firms must prioritize transparency and safety in their ESGC strategies, given the sector's unique risks. Strengthening regulatory frameworks that mandate regular safety audits and the disclosure of waste management practices would not only enhance governance scores but also build public trust.

Nuclear energy offers low carbon emissions but faces significant environmental and social risks related to safety and waste management. Companies must enhance safety protocols, invest in innovative waste disposal technologies, and maintain transparent reporting to build public trust. Effective communication with local communities is key to addressing public concerns. Additionally, investing in research and development for next-generation reactors can improve safety and reduce waste, supporting long-term sustainability in the sector.

Beyond sector-specific strategies, the role of governments and regulatory bodies is paramount in creating a conducive environment for effective ESGC integration. A key recommendation of this study is the standardization of ESGC metrics across countries and industries, addressing the inconsistencies in scoring methodologies that can lead to information asymmetry and the risk of "greenwashing." Establishing a unified global framework for ESGC reporting would enhance comparability,

allowing investors to make more informed decisions. Collaborative efforts by international bodies, such as the United Nations and IFRS, could be instrumental in developing these standards, thus ensuring consistent and reliable disclosure practices. Moreover, governments can play a proactive role in promoting green financing instruments, like green bonds and sustainability-linked loans, which provide financial support to companies with strong ESGC performance. Introducing lower capital requirements for banks that issue green bonds could incentivize financial institutions to channel resources towards sustainable projects, thereby amplifying the positive impact of ESGC initiatives.

In conclusion, ESGC scores, sustainability practices, key financial ratios, worldwide governance indicators, and culture are essential for energy firms seeking to maintain and increase their competitive advantage, gain the trust of stakeholders, and achieve long-term success. By prioritizing these factors, companies can reduce their environmental impact, improve their financial health, enhance their reputation, attract investment, and attract and retain top talent. As sustainability and social responsibility become increasingly important to consumers and investors, energy firms that prioritize ESGC scores, sustainability practices, financial ratios, governance practices, and culture are more likely to succeed in the long run.

While the study covered a broad range of companies and countries, the availability and quality of ESGC data might still be limited, especially for firms in emerging markets or smaller enterprises. This limitation can affect the generalizability and depth of the findings. The study largely relies on static snapshots of financial ratios, which might not fully capture the dynamic and evolving nature of companies' operational and financial strategies influenced by ESGC factors. Future research should focus on longitudinal studies that track the ESGC and financial performance of companies over time. Such studies can provide more insight into the long-term impacts of ESGC initiatives and the evolution of corporate strategies. Given the diversity across sectors in terms of ESGC impact and financial performance, sector-specific studies could yield more nuanced insights. Understanding how ESGC factors play out in different industrial contexts can inform targeted investment strategies and policy measures. Incorporating alternative data sources, such as sentiment analysis from social media, detailed supply chain assessments, or climate impact models, could enrich the analysis and provide a more comprehensive view of a company's ESGC performance. As governments and international bodies implement new regulations or standards related to sustainability and corporate governance, future research should assess how these changes impact ESGC practices and financial performance across industries and regions. Understanding how the growing emphasis on ESGC factors shapes investor behavior, market dynamics, and company strategies can provide valuable insights for both practitioners and academics. This includes examining the role of ESGC in investment decisions, asset pricing, and market reactions to ESGC-related news.

Declaration of Interest Statement

The author declares no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article. The research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest. The author has not

received any financial support or assistance from any organization that could have influenced the outcome of this research.

Furthermore, the author affirms that this manuscript is an original work and has not been published elsewhere in any form or language (partially or in full), nor is it currently under consideration for publication elsewhere. There are no relevant financial activities outside the submitted work. This statement also confirms that the manuscript reflects the author's own research and analysis in a truthful and complete manner.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from Reuters Refinitiv Eikon. Restrictions apply to the availability of these data, which were used under license for this study. Data are available from the authors with the permission of Reuters Refinitiv Eikon.

References

- [1] Agrawal, A., and Hockerts, K. (2021). Impact investing: Review and research agenda. *Journal of Small Business & Entrepreneurship*, 33(2), 153-181.
- [2] Akbulut, M. E. and Uçar, E. (2019). Local Religion and Insider Trading. Accessed June 11, 2023. https://www.researchgate.net/publication/337199728_Local_Religion_and_Insider_Trading. DOI:10.13140/RG.2.2.29206.70721. pp.1-36.
- [3] Altelbany, S. (2021). Evaluation of ridge, elastic net and lasso regression methods in precedence of multicollinearity problem: A simulation study. *Journal of Applied Economics and Business Studies*, 5(1), 131-142.
- [4] Barber, B. M., Morse, A., and Yasuda, A. (2021). Impact investing. *Journal of Financial Economics*, 139 (1), 162-185.
- [5] Berk, J. B. and van Binsbergen, J. H. (2021). The Impact of Impact Investing (August 21,2021). *Stanford University Graduate School of Business Research Paper*, Law & Economics Center at George Mason University Scalia Law School Research Paper Series No. 22-008, Accessed July 11, 2023. <https://ssrn.com/abstract=3909166> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3909166>
- [6] Berman, S. L., Wicks, A. C., Kotha, S., and Jones, T. M. (1999). Does stakeholder orientation-matter? The relationship between stakeholder management models and firm financial performanc. *Academy Of Management Journal*, 42(5), 488-506.
- [7] Block, J. H., Hirschmann, M., and Fisch, C. (2021). Which criteria matter when impact investors screen social enterprises? *Journal of Corporate Finance*, 66, 101813.

- [8] Borker, D. R. (2013). Is there a favorable cultural profile for IFRS?: an examination and extension of Gray's accounting value hypotheses. *International Business & Economics Research Journal (IBER)*, 12(2), 167-178.
- [9] Chen, Z., and Xie, G. (2022). ESG disclosure and financial performance: Moderating role of ESG investors. *International Review of Financial Analysis*, 83, 102291.
- [10] Clarkson, P. M., Li, Y., Richardson, G. D., and Vasvari, F. P. (2008). Revisiting the relation between environmental performance and environmental disclosure: An empirical analysis. *Accounting, organizations and society*, 33(4-5), 303-327.
- [11] Consulting, H. (2010). Impact Investing Overview. In Money for Good. San Francisco, CA: Hope Consulting. Accessed July 30, 2023. <http://www.hopeconsulting.us/wordpress/wp-content/uploads/2013/04/MFG1-Impact-Investing-Overview.pdf>.
- [12] Correa da Cunha, H., Singh, V., and Farrell, C. (2023). Host country cultural profile and the performance of foreign subsidiaries in Latin America. *International Journal of Cross Cultural Management*, 23(3), 531-555.
- [13] Cui, C., and Wang, D. (2016). High dimensional data regression using Lasso model and neural networks with random weights. *Information Sciences*, 372, 505-517.
- [14] de Jong, M., and Rocco, S. (2022). ESG and impact investing. *Journal of Asset Management*, 23(7), 547-549.
- [15] De Spiegeleer, J., Höcht, S., Jakubowski, D., Reyners, S., and Schoutens, W. (2023). ESG: A new dimension in portfolio allocation. *Journal of Sustainable Finance & Investment*, 13(2), 827-867.
- [16] de Souza, R. R., Toebe, M., Mello, A. C., and Bittencourt, K. C. (2023). Sample size and Shapiro-Wilk test: An analysis for soybean grain yield. *European Journal of Agronomy*, 142, 126666.
- [17] Díaz-Peña, L. D. C., Castillo Delgadillo, V. M., and Mario Iván, C. V. (2022). Financial firm's performance: a comparative analysis based on ESG metrics and net zero legislation. *Journal of Sustainable Finance & Investment*, 1-21.
- [18] Elkington, J. (2018). 25 years ago I coined the phrase "triple bottom line." Here's why it's time to rethink it. *Harvard Business Review*, 25, 2-5.
- [19] Erol, I., Unal, U., and Coskun, Y. (2023). ESG investing and the financial performance: A panel data analysis of developed REIT markets. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(36), 85154-85169.

- [20] Escrig-Olmedo, E., Muñoz-Torres, M. J., and Fernandez-Izquierdo, M. A. (2010). Socially responsible investing: sustainability indices, ESG rating and information provider agencies. *International journal of sustainable economy*, 2(4), 442-461.
- [21] Ester, M., Kriegel, H. P., Sander, J., & Xu, X. (1996, August). A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. In *kdd* (Vol. 96, No. 34, pp. 226-231).
- [22] Frey, B. J., & Dueck, D. (2007). Clustering by passing messages between data points. *science*, 315(5814), 972-976.
- [23] Freeman, R. E. (1984). *Strategic management: A stakeholder approach*. Boston, MA: Pitman.
- [24] Friede, G., Busch, T., and Bassen, A. (2015). ESG and financial performance: aggregated evidence from more than 2000 empirical studies. *Journal of sustainable finance & investment*, 5(4), 210-233.
- [25] Friedman, M. (1970). The social responsibility of business is to increase its profits. *New York Times Magazine*, 32-33, 122-124. September 13, 1970.
- [26] Fulton, M., Kahn, B., and Sharples, C. (2012). Sustainable investing: Establishing long-term value and performance. Available at SSRN 2222740.
- [27] Gana, R. (2022). Ridge regression and the Lasso: how do they do as finders of significant regressors and their multipliers?. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 51(10), 5738-5772.
- [28] González-Estrada, E., Villaseñor, J. A., and Acosta-Pech, R. (2022). Shapiro-Wilk test for multivariate skew-normality. *Computational Statistics*, 37(4), 1985-2001.
- [29] Handayani, M. K. Y. (2019). The effect of ESG performance on economic performance in the high profile industry in Indonesia. *J Int Bus Econ*, 7, 112-121.
- [30] Hassan, K. M., Nahian Faisal Khan, A., and Ngow, T. (2010). Is faith-based investing rewarding? The case for Malaysian Islamic unit trust funds. *Journal of Islamic Accounting and Business Research*, 1(2), 148-171.
- [31] Hintze, J. L., & Nelson, R. D. (1998). Violin plots: A box plot-density trace synergism. *The American Statistician*, 52(2), 181-184.
- [32] Hoerl, A. E., & Kennard, R. W. (1970). Ridge regression: Biased estimation for nonorthogonal problems. *Technometrics*, 12(1), 55-67.
- [33] Jain, A. K. (2010). Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, 31(8), 651-666.

- [34] Khan, M., Serafeim, G. and Yoon, A. S. (2016). Corporate Sustainability: First Evidence on Materiality. *The Accounting Review*, Vol. 91, No. 6, 1697-1724. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=2575912>.
- [35] Kotsantonis, S., Pinney, C. and Serafeim, C. (2016). ESG Integration in Investment Management: Myths and Realities, *Journal of Applied Corporate Finance*, Vol 28 No. 2.
- [36] Landi, G., and Sciarelli, M. (2019). Towards a more ethical market: the impact of ESG rating on corporate financial performance. *Social Responsibility Journal*, 15(1), 11-27.
- [37] Landier, A., and Lovo, S. (2020). ESG investing: How to optimize impact?. *HEC Paris Research*, Paper No. FIN-2020-1363.
- [38] Lesser, K., Rößle, F., and Walkshäusl, C. (2016). Socially responsible, green, and faith-based investment strategies: Screening activity matters!. *Finance Research Letters*, 16, 171-178.
- [39] Liu, P., Zhu, B., Yang, M., and Chu, X. (2022). ESG and financial performance: A qualitative comparative analysis in China's new energy companies. *Journal of Cleaner Production*, 379, 134721.
- [40] Lydenberg, S., Michael, M., Burckart, W. and Clark, M. (2018). Why and How Investors Can Respond To Income Inequality, UNPRI.
- [41] Macqueen, J. (1967). Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In *Proceedings of 5-th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability/University of California Press*.
- [42] Maimon, O., & Rokach, L. (2005). Decomposition methodology for knowledge discovery and data mining (pp. 981-1003). Springer US.
- [43] Murtagh, F., & Contreras, P. (2012). Algorithms for hierarchical clustering: an overview. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Data Mining and Knowledge Discovery*, 2(1), 86-97.
- [44] Mansour, W., and Jlassi, M. (2014). The effect of religion on financial and investing decisions. Investor behavior. *The psychology of financial planning and investing*, 135-151. <https://doi.org/10.1002/9781118813454.ch8>
- [45] Ogutu, J. O., Schulz-Streeck, T., and Piepho, H. P. (2012). Genomic selection using regularized linear regression models: ridge regression, lasso, elastic net and their extensions. *BioMed Central proceedings*, Vol. 6, 1-6.
- [46] Pedersen, L. H., Fitzgibbons, S., and Pomorski, L. (2021). Responsible investing: The ESG-efficient frontier. *Journal of Financial Economics*, 142(2), 572-597.
- [47] Porter, M. E., and Van der Linde, C. V. D. (1995). Toward a new conception of the environment competitiveness relationship. *Journal of Economic Perspectives*, 9(4), 97-118.

- [48] Porter, B. E., and Steen, T. P. (2006). Investing in stocks: three models of faith integration. *Managerial Finance*, 32(10), 812-821.
- [49] Revelli, C., and Viviani, J. L. (2015). Financial performance of socially responsible investing (SRI): what have we learned? A meta-analysis. *Business Ethics. A European Review*, 24(2), 158-185.
- [50] Rodriguez-Fernandez, M. (2016). Social responsibility and financial performance: The role of good corporate governance. *BRQ Business Research Quarterly*, 19(2), 137-151.
- [51] Saleh, A. M. E., Arashi, M., and Kibria, B. G. (2019). *Theory of ridge regression estimation with Applications*. John Wiley & Sons.
- [52] Saltuk, Y., Bouri, A., and Leung, G. (2011). Insight into the impact investment market. *JP Morgan Social Finance Research*. 1-30. Accessed September 30, 2023. <https://thejiin.org/assets/documents/Insight%20into%20Impact%20Investment%20Market2.pdf>
- [53] Schwartz, M. S. (2003). The "ethics" of ethical investing. *Journal of Business Ethics*, 43, 195-213.
- [54] Schröder, M. (2014). Financial effects of corporate social responsibility: a literature review. *Journal of Sustainable Finance & Investment*, 4(4), 337-350.
- [55] Schubert, E., Sander, J., Ester, M., Kriegel, H. P., & Xu, X. (2017). DBSCAN revisited, revisited: why and how you should (still) use DBSCAN. *ACM Transactions on Database Systems (TODS)*, 42(3), 1-21.
- [56] Sparkes, R. (2002). *Socially responsible investment: A global revolution*. John Wiley & Sons.
- [57] Stavroyiannis, S., and Babalos, V. (2017). Herding, faith-based investments and the global financial crisis: Empirical evidence from static and dynamic models" *Journal of Behavioral Finance*, 18(4), 478-489.
- [58] Tibshirani, R. (1996). Regression shrinkage and selection via the lasso. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 58(1), 267-288.
- [59] United Nations Principles for Responsible Investment. (2006). Principles for Responsible Investment. Retrieved from <https://www.unpri.org>
- [60] Verheyden, Tim, Eccles, Robert G. and Feiner, Andreas. (2016). ESG for All? The Impact of ESG Screening on Return, Risk, and Diversification. *Journal of Applied Corporate Finance*, Vol 28 No. 2.
- [61] Weston, P., and Nnadi, M. (2023). Evaluation of strategic and financial variables of corporate sustainability and ESG policies on corporate finance performance. *Journal of Sustainable Finance & Investment*, 13(2), 1058-1074.

- [62] Yang, X., and Wen, W. (2018). Ridge and lasso regression models for cross-version defect Prediction. *IEEE Transactions on Reliability*, 67(3), 885-896.
- [63] Yazici, B., and Yolacan, S. (2007). A comparison of various tests of normality. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 77(2), 175-183.
- [64] Zehir, E., and Aybars, A. (2020). Is there any effect of ESG scores on portfolio performance? Evidence from Europe and Turkey. *Journal of Capital Markets Studies*, 4(2), 129-143.
- [65] Zou, H., & Hastie, T. (2005). Regularization and variable selection via the elastic net. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 67(2), 301-320.

Araştırma Makalesi

İklimlendirme Sistemlerinin (VRF-CHILLER KAZAN FCU) Seçimi ve Maliyet Analizi: Otel Örneği

Erdem IŞIK^{1,*} , Abdullah BİNGÖL² 

Gönderim: 28.08.2024

Kabul: 28.09.2024

¹ Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye, erdem023@gmail.com

² Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksek Okulu, Elektrik Programı, Tunceli, Türkiye, abduallahbingol@munzur.edu.tr

*Sorumlu yazar

Özet: Mekanik sistemlerin tükettikleri enerjilerin, sistemlere bağlı yatırım maliyetlerinin ve işletme maliyetlerinin ekonomi üzerindeki etkisi tartışılmazdır. Özellikle Türkiye gibi enerji tüketimi yoğun olan ve iklim koşulları ülke genelinde sert olan ülkelerde yüksek maliyet kalemlerinden biri olan soğutma/ısıtma sistemlerine ayrılan maliyet önemli bir sorun olarak görülmektedir. Çözüme yönelik sistem seçimlerinde yatırım ve işletme maliyetleri öncelikli ölçüt olmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte çelik boruların, kazanların, chiller gruplarının ve vanaların yerini, paket halinde üretilmiş ve içerisinde soğutma çevrimini gerçekleştirerek ısı alan ve tersinir olarak çalışıp ısı veren VRF (değişken soğutucu akışkan akışı) sistemleri almıştır. Bu gelişme ekipmanları koruma altına almayı da kolaylaştırmıştır. Bu çalışmada Marmara bölgesinde yer alan 300 odalı bir otel esas alınarak, Kazan-Chiller-Fancoil sistemi ile VRF sistemi yatırım, yaz-kış işletme ve bakım maliyetleri ele alınarak kıyaslanmıştır. Sonuç olarak VRF sisteminin ilk yatırım maliyeti açısından yaklaşık olarak %16 daha dezavantajlıyken, yaz-kış işletme ve bakım maliyetleri ele alındığında yaklaşık olarak yıllık %14 daha avantajlıdır ve bu sayede bir yıl gibi kısa bir sürede yatırım maliyetini amorti ettiği hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İklimlendirme; Kazan-Chiller-Fancoil; maliyet analizi; VRF

Selection and Cost Analysis of Climate Control Systems (VRF-CHILLER BOILER FCU): A Hotel Example

Abstract: The impact of the energy consumption of mechanical systems, their associated investment costs, and operating costs on the economy is undeniable. In countries with high energy consumption and harsh climate conditions across the country, such as Turkey, the cost allocated to cooling/heating systems—one of the significant cost items—is a major concern. When selecting systems for solutions, investment and operating costs are the primary criteria. With technological advancements, VRF (Variable Refrigerant Flow) systems, which perform cooling cycles and operate reversibly to provide heating, have replaced steel pipes, boilers, chiller units, and valves. This development has also facilitated the protection of equipment. In this study, a comparison was made between a Boiler-Chiller-Fancoil system and a VRF system in terms of investment, summer-winter operating, and

maintenance costs for a 300-room hotel located in the Marmara region. The results indicate that while the VRF system is approximately 16% more disadvantageous in terms of initial investment costs, it is approximately 14% more advantageous in terms of summer-winter operating and maintenance costs, thus amortizing the investment cost within a short period of about one year.

Keywords: Climate control; Boiler-Chiller-Fancoil; cost analysis; VRF

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Kentlerdeki popülasyon ve toplu yaşamdaki hızlı artış, enerji talebinin çok ciddi miktarda artmasına sebep olmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre bina ve bina inşaatı sektörleri, küresel nihai enerji tüketiminin üçte birinden fazlasından sorumludur [1]. İnşaat tekniğinin gelişmesi ve modern yüksek yapıların çoğalması HVAC(ısıtma, havalandırma ve iklimlendirme) sektöründe de yenilikleri beraberinde getirmektedir. Gelişmekte olan ülkeler, HVAC sistemleri için binaların toplam enerji tüketiminin yaklaşık olarak yarısını kullanmaktadır [2-4]. Enerji maliyetlerinin de yükselmesiyle birlikte, enerji tüketimi ve ilk yatırım/bakım maliyetleri daha düşük olan sistem arayışları kaçınılmaz olmuştur. VRF sistemleri, istenilen termal konforda kayıpları minimum seviyede tutarken, enerji sarfiyatını düşürmek için en uygun iklimlendirme sistemlerindedir. Free cooling (Bedava Soğutma), ısı pompası, toprak kaynaklı ısı pompaları, ısı geri kazanım sistemleri, buz ve su bankaları gibi sistemler de enerji maliyetlerini düşürmek açısından çok yararlı olmuşlardır. Mevcut literatürde de VRF; değişken soğutucu hacmi [5], çok bölmeli VRFS [6], çok evaporatörlü iklimlendirme sistemi [7-10] veya çoklu ısı pompası olarak da anılmaktadır. Bilindiği gibi, yıllardır tamamı havalı, tamamı sulu veya su-hava karma sistemler büyük yapılarda alternatifsiz olarak kullanılmış, sonrasında split klimalar ve split klimaların çoklu ve gelişmiş sistemi olan VRF sistemlerinin yaygınlaşmasıyla birlikte klasik sistemlerin kullanımı ciddi anlamda azalmıştır. 1982 yılında Japonya'da pazara sunulduğu günden bugüne VRF sistemleri, Avrupa, Çin ve ABD pazarlarına hızla yayılmış olup, günümüzde Çin iklimlendirme pazarının (ticari) %35'ini oluşturdukları düşünülmektedir [11]. Küçük villalardan apartman dairelerine, otellerden alışveriş merkezlerine ve büyük iş merkezlerine varan geniş bir yelpazede, en popüler iklimlendirme yöntemi olarak VRF sistemleri tercih edilmektedir.

VRF sistemleri, tatmin edici kısmi yük performansı [12-16], esnek bireysel kontrol [17], kanal dağıtım kaybının olmaması [18,19] ve kolay kurulum ve bakım [20, 21] gibi çeşitli avantajları sayesinde öne çıkmayı başarmıştır. Bu avantajlarına rağmen VRF sistemleri, özel dış hava sistemi (DOAS) adı verilen ek bir havalandırma ünitesi bulundurmaktadır. Bu dezavantaj henüz iyileştirilememiş olup, yüksek temiz hava ihtiyacı olan durumlarda VRF uygulamasını zorlaştırmaktadır [22, 23]. Günümüzde dört nesil VRF sistemi geliştirilmiştir ve pazarda bu dört nesil VRF sistemini görmek mümkündür. Son nesil VRF sistemleri, değişken soğutucu akışkan sıcaklığı

gibi bir takım yeni özellikler sunarken, eski nesillerde soğutucu akışkan sabit sıcaklıktadır. Yük azaldıkça soğutucu akışkan sıcaklığının artmasıyla birlikte sistem verimliliğinde artış elde edilmesi başarılmıştır. Ayrıca son nesil VRF sistemlerinde sıcak mod aktifken sürekli ısıtma yapılmaktadır, bu sayede soğuk mevsimlerde ya da mevsim geçişlerinde ısınma ihtiyacı duyulması halinde özellikle sıcaklığın çok düşük olduğu durumlarda buz çözme sorununun çözümünü kolaylaştırmıştır. Günümüzde VRF sistemlerinin dış hava soğutma kapasiteleri yaklaşık 150 kW'a ulaşmakta ve 55°C üstü ortam sıcaklıklarında dahi çalışabilmektedir [24].

1.2. VRF Sistemleri

Hızla büyüyen VRF iklimlendirme teknolojisinin küresel ölçekte performansını artırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Zhang vd. [25] VRF sistemleri üzerinde deneysel, teorik ve sayısal incelemeleri, VRF sistemlerinin avantajları ve bu alandaki son gelişmelerin kapsamlı bir incelemesi, Zhu vd. [21] yaptığı ve VRF sistemlerinin performansı ve kontrol analizi için geliştirdiği genel simülasyon modelleri, Li vd. [26] üretici firmaların performans parametrelerini ve verilerini kullanarak geliştirdiği su soğutmalı VRF için özel simülasyon modülü bu çalışmalardan yalnızca bir kaçını oluşturmaktadır. Temelini EnergyPlus kodlarının oluşturduğu Li modülü, EnergyPlus yazılımına entegre edilmiş ve testlerden sonra, soğutma süresi boyunca Fancoil ve temiz hava (FPFA) sisteminin su soğutmalı VRF sistemine kıyasla yaklaşık %20 daha fazla güç harcadığı sonucuna ulaşılmıştır. Zhou vd.[27] EnergyPlus ortamını esas alarak farklı bir VRF modülü geliştirdi ve VRF sistem tüketimini değişken hava hacmi (VAV) ve Fancoil+temiz hava sistemi ile kıyasladı. Sonuçlara göre VRF sistemi, enerji tüketim performansında VAV ve FPFA sistemlerine kıyasla sırasıyla yaklaşık olarak %22 ve %11 daha fazla tasarruf sağlamıştır.

1.3. VRF Sistemleri Çalışma Prensipleri

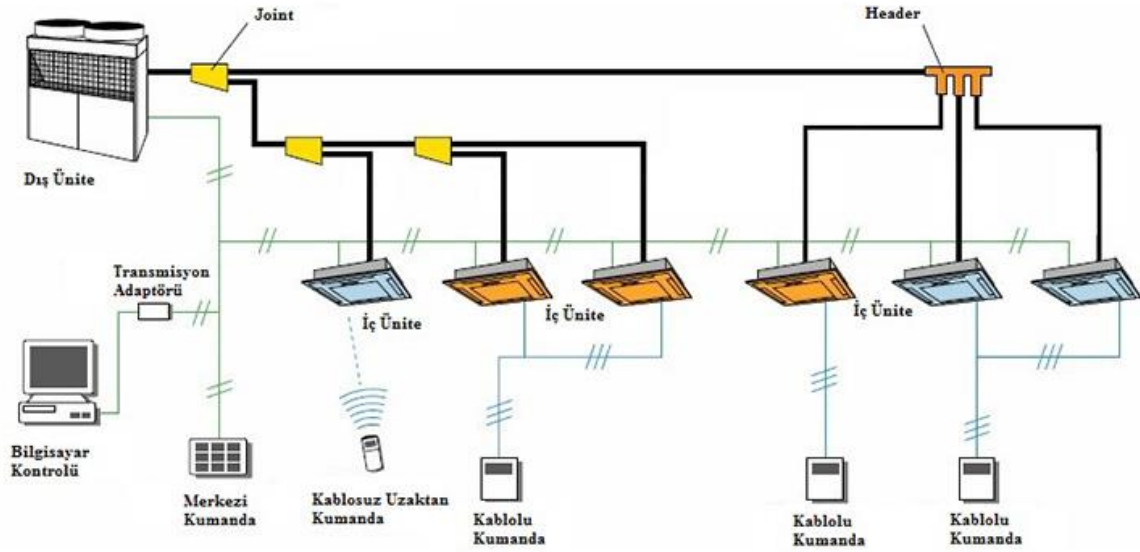
VRF sistemleri, ters Rankine buhar çevrimi üzerine tasarlanmış olan DX (doğrudan genişleme) teknolojisi sistemleridir. Bu nedenle VRF sistemleri termodinamik olarak birleşik sistemlere ve diğer DX sistemlere benzemektedir. Ayrıca kompresör, genişleme valfi, kondansatörler ve buharlaştırıcılar gibi ekipmanların birçoğu da ortaktır. Şekil 1, VRF dış ünitesinin iç aksamalarını içermektedir. VRF sistemi, iki veya daha fazla iç ünitenin ortak bir ya da birden fazla dış üniteye bağlanması, değişken kapasiteye sahip iç ve dış üniteler, bireysel ayarlamaya izin veren mahal kontrolü, dört borulu sistem üzerinden aynı anda ısıtma ve soğutma yapabilme gibi özellikleriyle diğer DX sistemlerinden farklıdır. Hava soğutmalı ve su soğutmalı kondenser VRF sistemleri bulunmaktadır. Şekil 2, dış ve iç ünite ve kalan ekipmanları içerecek şekilde bir VRF sistemini göstermektedir. VRF sistemlerinde ısı, dış üniteyle şartlandırma yapılmak istenilen alanlara kurulmuş olan (genelde kaset tipi) iç ünite arasında aktarım yapılarak gerçekleştirilir. VRF sistemlerinin esas farkı, şartlandırılan mahalın ısıtma veya soğutma ihtiyacına göre soğutucu akış hızını rejime sokmak için her bir iç ünitenin içerisinde yer alan elektronik genişleme vanası bulundurmasıdır. Şartlandırılmak istenilen mahalde oda tipi termostat yer alır ve özel bir CPU (merkezi işlem birimi-işlemci) bulunan iç

ünite, ihtiyaç duyulan soğutucu akışının mahalın ısı yükünün karşılanmasını sağlayacak şekilde bu valfi konumlandırır. İhtiyaç duyulan soğutucu akışı, iç ünitelere seri olarak monte edilen CPU'lara bağlanan, dış üniteye monte edilen bir PCB (baskılı devre kartı) tarafından hesaplanır. Son olarak PCB, bölgelerin değişen toplam yük talebini oluşturmak için kompresör hızını değiştirir. Kompresör devri veya hız kontrolü, dış üniteye monte edilen bir devre olan invertör aracılığıyla sağlanır. İnvörtör iki parçadan oluşur. Dönüştürücü devresi (veya doğrultucu), AC (alternatif akım) girişini DC'ye (doğru akım) değiştirir ve invertör devresi, değişken frekansla DC'yi tekrar AC'ye değiştirir. Bu frekans da kompresör devrini belirler. PCB ayrıca boru ağındaki gerekli soğutucu akışını sürdürmek için dış ünitenin çıkışındaki bir vanayı da düzenler. Her bölgede bir termostat bulunur ve özel bir CPU kullanan iç ünite, gerekli soğutucu akışının bölgenin yükünü karşılamasını sağlayacak şekilde elektronik genleşme valfini buna göre ayarlar [28].

VRF sistemleri bir ya da daha fazla değişken kapasiteli kompresör ile donatılmışlardır.



Şekil-1. VRF Dış Ünitesi İç Aksamaları [29]



Şekil 2. Dış, İç ve Ara Ekipmanlarıyla VRF Sistemi [30]

İlk olarak, invertör kompresör sistem kapasitesinin tam olarak %50'sine ulaşana kadar kademeli olarak yük altına girer. %50 kapasiteye ulaştığı anda invertör kompresörü ivedi olarak boşaltılır ve tek hızlı kompresör devreye girer. %50'den fazla kapasiteyle çalışmak için standart kompresör devredeyken, sistem tam kapasiteye erişene dek invertör kompresör kademeli olarak yük almaya devam eder. Çalışma modlarına göre VRF sistemleri üç kısımda incelenir;

- Sadece soğutma ya da ısıtma, ısı pompaları ve IGK (ısı geri kazanımı),
- Aynı anda soğutma ve ısıtmanın mümkün olduğu, kullanımı her geçen gün yaygınlaşan ısı geri kazanım sistemleri,
- Bazı alanlarda soğutma ihtiyacı, bazı alanlarda ısıtma ihtiyacı olması halinde, soğutulan alanlardan yayılan istenmeyen ısı, ısıtma ihtiyacı duyulan alana iletilecektir. Bu sayede VRF sistemi ısı pompası kullanılarak ısı üretimi gerektirmez. Yalnızca ihtiyaç dışı ısı, ihtiyaç olan bölgeye taşınır.

VRF IGK sisteminin çok sayıda türü mevcuttur. Bazı ofis binalarının, rack kabinetlerin yer aldığı server odasında meydana gelen ısı kullanılarak ısıtılması gibi uygulamalarda, dönemsel geçiş mevsimlerinde, kabinetlerin sağlıklı çalışabilmesi için mahallerin soğutulması gerekirken, kalan alanların ısıtılması gerekebilir. IGK sistemlerinin kullanılması, enerji tasarrufu açısından da önemli katkılar sunabilmektedir.

2. SİSTEM SEÇİM KRİTERLERİ

İklimlendirme sistemlerinde seçim yapılırken pek çok kriter göz önünde bulundurulmaktadır. Seçim kriteri, işletme sahibi veya satın alma birimlerinin taleplerine ve tercihlerine göre değişiklik gösterebilir. Ancak öncelikli olarak dikkat edilmesi gereken kriterler şu şekilde sıralanabilir;

2.1. Maliyet-LCC

Sistem seçimi yapılırken, sistem maliyetlerini değerlendirmek için ilk yatırım maliyetinin dışında, sistemin aktif çalışma süresince(ömür) tükettiği enerji miktarı ve bakım maliyetlerini de içeren sistemin toplam maliyeti (Life Cycle Cost) değerlendirilmelidir.

2.1.1. Yatırım Maliyeti

Tavsiye edilen sistemin, nihai kullanıcı ya da yatırımcının talep ettiği konfor şartları ve müşteri portföyüne uygun olmasına ek olarak, projenin ilk yatırım maliyetinin başlangıçta planlanan bütçeye dâhil olmasına ve alternatif olabilecek diğer sistemlerin tamamının maliyet analizlerinin yatırımcıya sunulmasına dikkat edilmelidir.

2.1.2. İşletme Maliyeti

Enerji birim fiyat tarifelerinde meydana gelen artış ve küresel ısınma konusunda yükselen hassasiyet, enerji tüketimine ve maliyetlere verilen önemi arttırmaktadır. Bu sebeple, kullanılacak iklimlendirme sisteminin performansı ve enerji tüketimi kaçınılmaz olarak önemli bir parametre haline almaktadır. Ek olarak, 1000 m² ve üzeri alana sahip merkezi sistem cihazlarının kullanıldığı binalarda, sistemin işletilmesi için teknik bir personel de bulunmalıdır. Bu durumda sistemin ömür boyu işletme maliyeti yükselmektedir.

2.1.3. Bakım Maliyeti

Sistemin bakım aralıkları ve işçilik maliyetleri, sistemin toplam maliyetini bazı durumlarda ciddi şekilde etkilemekte ve sistem seçiminin değişmesine sebep olmaktadır.

2.2. Konfor

HVAC tesisatı yapmanın temel amaçlarından biri konfor ihtiyacıdır. Ortamda beklenen konfor şartlarının tamamı, değişen hava koşulları ve kullanıcı yoğunluğunda binanın kullanım amacına uygun şekilde belirli değerlerde tutulabilmelidir.

Konfor şartları, yatırımcı talepleri ile, standartlar ve yönetmeliler doğrultusunda müşteri portföyüne göre birlikte belirlenir. Bu konfor şartları aşağıdaki gibi olabilir;

- Sıcaklık (İç ortam dizayn şartı: 23°C-26°C KT-%50 bağıl nem)
- Taze hava miktarı (Kişi sayısı ve kullanım amacına göre belirlenir, 8-10 lt/saniye)
- Gürültü kirliliği (Kullanım amacına göre 40-60 dB(A))

- Nem (%40-60 arası, %40'ın altında boğaz ve cilt kuruluğu, %60 üzerinde ter, bakteri üretimi ve performans düşüklüğüne sebep olmaktadır)
- Temizlik (Kişi sayısının fazla olduğu alanlarda ortamın ve verilen taze havanın filtrasyonu önemlidir. Kaba filtre yanında, torba filtre de günümüz ofislerinde kullanılmalıdır)
- Sistemin rejime girme hızı (Ortamdaki hava hızı çalışanları rahatsız etmemelidir. İnsan yüzeyinden geçen hava hızı 0,25 m/s'den fazla olmamalıdır)

2.3. Servis Bakım Sıklığı ve Kolaylığı

Satış sonrası servis hizmetlerinin (SSH) problemsiz bir şekilde gerçekleşebilmesi için binanın test, ayar ve servis işlemlerine uygun bir şekilde tasarlanması ve sistemin buna göre seçilmesi gerekir. Ayrıca, sistem seçilirken deprem ve yangın risk analizlerine de dikkat edilmelidir.

2.4. Binanın Kullanım Amacı

Binada uygulanacak en verimli sistemi seçerken binanın hangi amaçla kullanılacağı, bina içerisinde bulunacak odaların kullanım amacı, odalardaki insan miktarı ve ekipmanlar göz önünde bulundurulmalıdır. Ofis türü yapılarda kullanılacak olan sistemler, yatırımcının binayı satma veya kiralama opsiyonuna göre, bazı durumlarda ise Shell&Core (Kabuk&Çekirdek-kaba inşaat) şekline göre de değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin bina sahibi binayı bir hastaneye kiraya verecek şekilde tasarlıyorsa, bu durumda havalandırma planlamasının hastane yönetmeliğine uygun olacak şekilde yapılması gerekeceğinden sistem seçimi de buna göre yapılmalıdır.

2.5. Binanın Tipi (Mimari Zorluklar)

Binanın formu ve ebatları, bulunduğu şehrin dokusuna uyumu, coğrafi konumu, yönü, yaşı (tarihi konumu), konstrüksiyon yapısı ve yapıım şekli sistem seçimini doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte sistem seçimi, yatırımcının ve proje mimarının tercihinine göre mekanik cihazların bina içerisindeki yerleşimi, bina ve kat yükseklikleri ve binada mekanik tesisata ayrılacak alana göre de değişiklik göstermektedir.

3. SİSTEM SEÇİMİNDE ÖNEMLİ NOKTALAR

VRF sistemlerinde seçim yapılırken, 2. bölümde detaylandırılmış olan maddeler dışında göz önünde bulundurulması gereken etkenler bulunmaktadır. Bu bölümde bu etkenler verilecektir.

Bir mahalde ısıtma istenilirken, farklı bir mahalde soğutma istenilen durumlarda Heat Recovery (üç borulu) Fancoil çözümleri tercih edilmelidir. Heat Pump (iki borulu) Fancoil sistemi tercih edilecekse, bina yönüne ve mimariye göre zonlama yapılmalıdır. Shell&Core projelerde sonradan ilave edilecek bölmeler dikkate alınmalıdır. Kot farklarının ve borulama mesafesinin çok uzun olduğu durumlarda ya da klima santralleri kapasiteleri VRF çözümüne uygun değilse Chiller-Fancoil sistemi tercih edilmelidir. Bina popülasyonunun fazla olduğu durumlarda taze hava kullanımı dikkate alınmalıdır. Bina cephesinin radyasyon emiş miktarı sistem seçimini doğrudan etkileyebilmektedir. Cam cephe binalarda, radyasyonla ısı kazanımı önemli olduğundan IGK tercihi

göz önünde bulundurulabilir. Konferans salonu, toplantı odaları gibi insan yoğunluğunun hızlı değiştiği mahallerde taze hava ihtiyacı göz önünde bulundurulurak klima santralleri tercih edilmelidir. Ancak klima santralleri DX bataryalı tasarlanarak VRF dış ünitesine entegre çalıştırılabilir. Özellikle toplantı odaları gibi akustik önemi yüksek alanlarda iç ünite desibel seviyesi de göz önünde bulundurulmalıdır. Server-Elektrik odası gibi mahallerde yaz-kış fark etmeksizin sistem sağlığı için soğutma ihtiyacı bulunmaktadır ve 20°C'ye kadar soğutma gerekebilir. Bu nedenle, data odalarına özel olarak adapte edilecek 2 ayrı SkyAir sistemi (1 asıl, 1 yedek) uygun bir çözümdür.

Genel olarak;

- Esnek bölümlene gerektiği durumlarda,
- Sirkülasyonun fazla olduğu küçük alanlarda,
- Sıcaklığın sıkı kontrol gerektirdiği durumlarda,
- Gücün orantılı bölünmesi gerektiği durumlarda,

DX sistemleri daha uygun bir çözümdür.

- Tek sıcaklık ayar noktasındaki büyük alanlarda,
- Yüksek kapasite gerektiren soğutma yüklerinde,
- Yüksek kapasitede taze hava beslemesine ihtiyaç duyulan mahallerde,
- 7000 m² 'den büyük binalarda

Merkezi sistemler daha uygun bir çözümdür.

4. KIYASLAMA KRİTERLERİ

Marmara bölgesinde 300 odalı bir otel projesi için iklimlendirme sistemleri seçimi, yatırım ve bakım maliyeti ve işletme maliyeti başlıkları altında incelenecek, sistemler arasındaki farklılık ve amortisman süresi analiz edilecektir.

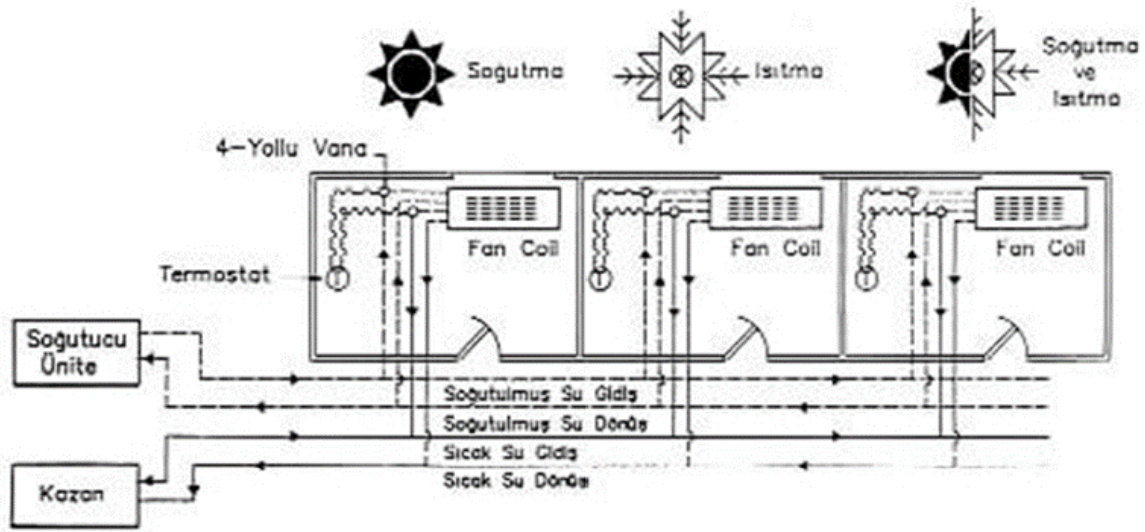
4.1. Yatırım ve Bakım Maliyeti

Tablo 1'de otel projesi için tasarlanmış olan 4 borulu Fancoil-Chiller-Kazan ve Heat Recovery VRF sistemlerinin mali yönden karşılaştırması görülmektedir.

Tasarlanan sistemleri şu şekilde açıklamak mümkündür;

-Fancoil-Chiller-Kazan Sistemi;

Şekil-3'te Fancoil-Chiller-Kazan sisteminin şeması görülmektedir.



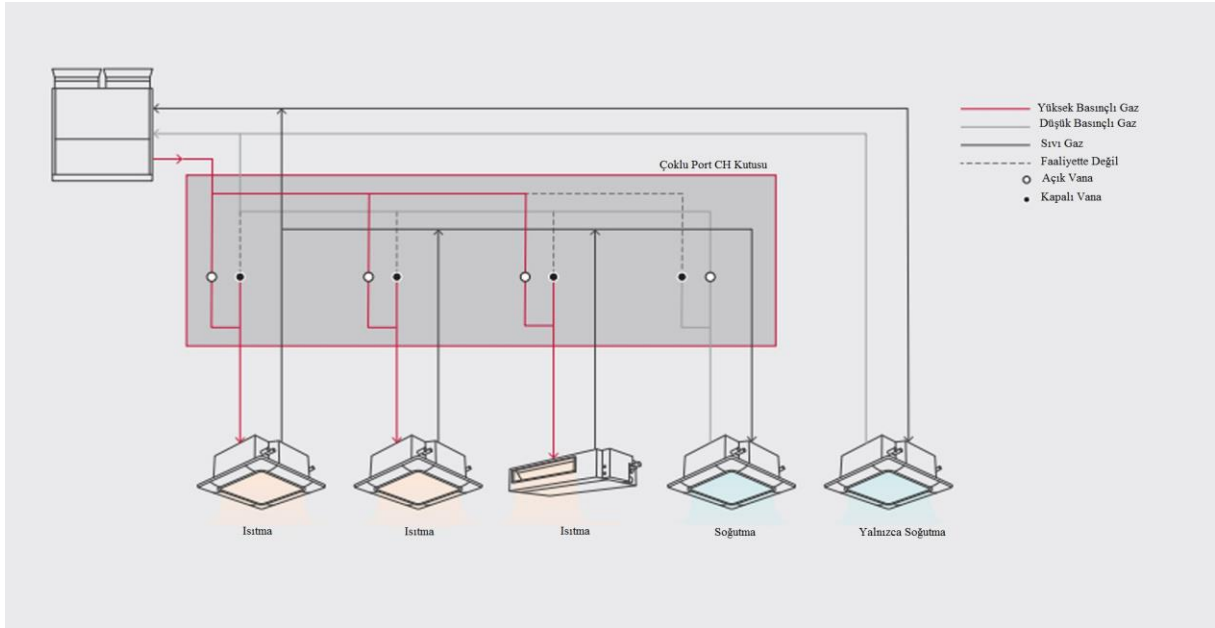
Şekil 3. Fancoil-Chiller-Kazan Sistemi [31]

FCU Seçiminde gerekli veriler şu şekildedir;

1. Soğuk su şartı (6-10°C, 6-11°C, 7-12°C)
2. Sıcak su şartı (90-70°C, 70-50°C)
3. Mahal şartı (Soğutmada 25°C KT ve 18°C YT veya %50 bağıl nem)
4. Yüksek devirde, orta devirde (Ses desibeli)
5. Gizli tavan tipi üniteler için cihaz dış basıncı,
6. FCU tipi (Her FCU tipi için kapasite verileri değişkendir)

-3 Borulu Isı Geri Kazanımlı VRF (Heat Recovery)

Şekil 4'te hava soğutmalı 3 borulu ısı geri kazanımlı VRF sistemine ait şema görülmektedir.



Şekil 4. 3 Borulu IGK'lı VRF Sistemi [32]

Sistemlerin yatırım maliyetleri;

Tablo 1. Sistemlerin Maliyet Analizi

VRF Heat Recovery Sistemi	Adet	Birim Fiyat	Toplam Fiyat	4 Borulu FCU Sistemi	Adet	Birim Fiyat	Toplam Fiyat
Dış Ünite	22	985 \$	21670 \$	4 Borulu FCU	300	54 \$	16200 \$
İç Ünite	300	72 \$	21600 \$	Hava Soğutmalı Chiller-900 kW	1	16340 \$	16340 \$
BS Kutusu	300	50 \$	15000 \$	Sirkülasyon Pompası-Chiller	2	370 \$	740 \$
Kumanda	300	8 \$	2400 \$	Kazan-720 kW	1	6565 \$	6565 \$
Joint	110	9 \$	990 \$	Sirkülasyon Pompası-Kazan	2	75 \$	150 \$
Joint	66	12 \$	792 \$	Oda Termostatı	300	3 \$	900 \$
Joint	110	6 \$	660 \$	3 Yollu Oransal Vana Kiti (Motor+Vana)	300	6 \$	1800 \$
				Toplam Cihaz Bedeli			42.695 \$
Toplam Cihaz Bedeli			43.270 \$	Toplam Otomasyon Bedeli			7.990 \$
Toplam Montaj Bedeli			19.842 \$	Toplam Montaj Bedeli			3.590 \$
Yatırım Maliyeti			63.112 \$	Yatırım Maliyeti			54.275 \$
Toplam Yıllık Bakım Bedeli			1.280 \$	Toplam Bakım Bedeli			975 \$

Tablodan da anlaşılacağı gibi VRF sisteminde otomasyon bedeline ihtiyaç duyulmamaktadır. Yatırım ve bakım maliyeti toplamlarına bakıldığında; VRF sistemi 64.392 \$, 4 Borulu FCU sistemi 55.250 \$ olarak hesaplanmaktadır.

4.2. İşletme Maliyeti

Tablo.2’de sistemlerin yaz-kış karma maliyetleri görülmektedir.

Tablo 2. Sistemlerin Karma İşletme Analizi

VRF Heat Recovery Sistemi	Adet	Birim Güç (kW)	Toplam Güç (kW)	Çalışma Saati	Toplam (kWh)	4 Borulu FCU Sistemi	Adet	Birim Güç (kW)	Toplam Güç (kW)	Çalışma Saati	Toplam kWh-m ³
Dış Ünite	22	11,3	249	2920	727.080	4 Borulu FCU	300	0,084 kW	25,2 kW	2920	73.584
İç Ünite	300	0,089	26,7	2920	77.964	Hava Soğutmalı Chiller-900 kW	1	319 kW	319 kW	1460	465.740
BS Kutusu	300	0,005	1,5	2920	4.380	Sirkülasyon Pompası-Chiller	2	15 kW	15 kW	1460	21.900
Kumanda	300	-	-	-	-	Kazan-720 kW	1	1,92 kW	1,92 kW	1460	2.803,2
Joint	110	-	-	-	-	Sirkülasyon Pompası-Kazan	2	1,5 kW	1,5 kW	1460	2.190
Joint	66	-	-	-	-	Oda Termostatı	300	-	-	-	-
Joint	110	-	-	-	-	3 Yollu Oransal Vana Kiti (Motor+Vana)	300	0,1 kW	1,8 kW	İhmal Edildi	32.059,77-
Toplam Elektrik Tüketimi (kWh)					809.424	Kazan Doğalgaz Tüketimi	1	720 kW	-	730+365 (mevsim geçişleri dahil edilmiştir)	145.726 m ³
İşletme Elektrik Birim Bedeli					0,090 \$	Toplam Elektrik Enerjisi Tüketim Bedeli					51.222,05 \$
İşletme Doğalgaz Birim Bedeli					0,22 \$	Toplam Doğalgaz Tüketim Bedeli					32.059,77 \$
Toplam Yıllık İşletme Maliyeti					72.848,16 \$	Toplam Yıllık İşletme Maliyeti					83.281,82 \$

*Tablo-2’de yer alan doğalgaz tüketimi fiyatlandırması yapılırken 2024 Ağustos ayı İGDAŞ fiyatları esas alınmıştır.[33]

**Tablo-2’de yer alan elektrik tüketim fiyatlandırması yapılırken 2024 Ağustos ayı CK Enerji Boğaziçi Elektrik fiyatları esas alınmıştır.[34]

**İşletme maliyetleri 2024 Ağustos ayı TL/Dolar kur fiyatı esas alınarak değerlendirilmiştir.

5. Sonuçlar

Fancoil-Chiller-Kazan sistemlerinde tesisat ömrü VRF sistemlerine kıyasla daha kısa sürelidir. Tesisat ömrünü uzatmak, verim kayıplarının önüne geçmek ve olası tıkanıklıklara önlem almak için tesisatta kimyasal şartlandırma yapılması önerilmektedir. Kimyasal şartlandırma ilave maliyet oluşturduğundan birçok işletmede tercih edilmemektedir. Tamamen kullanıcı inisiyatifinde olması

nedeniyle kimyasal şartlandırma hesaplamalara dâhil edilmemiştir. Yapılan hesaplamalar, yalnızca sistemin devreye alınması, rutin bakımlarının yapılması ve çalışır vaziyette kalması için gerekli unsurlar göz önünde bulundurularak oluşturulmuştur.

Yapılan hesaplamalar neticesinde, Tablo-1'den de açıkça görüldüğü üzere VRF Sistemi yatırım aşamasında Fancoil-Chiller-Kazan sisteminden yaklaşık olarak 9.000 \$ daha maliyetli bir sistemdir. Ancak işletme koşulları göz önüne alındığında VRF sistemi yaklaşık olarak yıllık 10.500 \$ daha düşük sarfiyat avantajı sağlamakta ve Marmara bölgesinde yer alan 300 yataklı bir otel için yatırım maliyetini Fancoil-Chiller-Kazan sistemine kıyasla bir yıl gibi kısa bir sürede işletme maliyeti üzerinden telafi etmektedir.

Kullanım kolaylığı, bakım-onarım sürecinin kolay yönetilebilir olması, enerji sarfiyatlarının daha düşük seviyelerde olması, tesisat ve cihaz yoğunluğu bakımından çok daha küçük alanlara gereksinim duyulması gibi avantajları sayesinde VRF sisteminin tercih edilmesinin daha makul olduğu görülmüştür.

Sembol ve Kısaltmalar

VRF: Değişken Soğutucu Akışkan Akışı

FCU: Fancoil

IEA: Uluslararası Enerji Ajansı

HVAC: Isıtma, Havalandırma ve İklimlendirme

DOAS: Özel Dış Hava Sistemi

FPFA: Fancoil ve Temiz Hava Sistemi

VAV: Değişken Hava Hacmi

DX: Doğrudan Genişleme Teknolojisi

PCB: Baskılı Devre Kartı

AC: Alternatif Akım

DC: Doğru Akım

CPU: Merkezi İşlem Birimi-İşlemci

IGK: Isı Geri Kazanımı

LCC: Yaşam Döngüsü Maliyeti

dB: Desibel

SSH: Satış Sonrası Servis Hizmetleri

Çıkar Çatışması

Yazar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Uluslararası Enerji Ajansı. <https://www.iea.org>
- [2] Atmaca, M. (2010). Binalarda Enerji Performansı Hesaplama Yöntemi İle Otel Binalarının Enerji Performansının Değerlendirilmesi-Tez (Yüksek Lisans) - İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] Lombard, L. P., Ortiz, J. ve Pout C. (2008). A review on buildings energy consumption information, *Energy and Buildings*, 40(3), 394-398.
- [4] Çakmanus, İ. (2004). Enerji Verimli Bina Tasarım Yaklaşımı-Tesisat Mühendisliği Dergisi Sayı:84 S: 20-27.
- [5] Zhao, D., Zhong, M., Zhang, X. Ve Su, X. (2016). Energy consumption predicting model of VRV (Variable refrigerant volume) system in office buildings based on data mining, *Energy*, 102, 660-668.
- [6] Li, Z., Wang, B., Li, X., Shi, W., Zhang, S. ve Liu, Y. (2017). Simulation of recombined household multi-split variable refrigerant flow system with split-type air conditioners, *Appl. Therm. Eng.* 117, 343-354.
- [7] Elliott, M. S. And Rasmussen, B. P. (2013). Decentralized model predictive control of a multielevator air conditioning system, *Contr. Eng. Pract.*, 21(12), 1665-1677.
- [8] Dong, P., Xie, G. ve Ni, M. (2021). Improved energy performance of a PEM fuel cell by introducing discontinuous S-shaped and crescent ribs into flowing channels, *Energy*, 222, 119920.
- [9] Song, M., Xie, G., Pekar, L., Mao, N. ve Qu, M. (2020). A modeling study on the reverse cycle defrosting of an air source heat pump with the melted frost downwards flowing away and local drainage, *Energy Build.*, 226, 110257.
- [10] Wang, J., Lu, X., Adetola, V. and Louie, E. (2024). Modeling Variable Refrigerant Flow (VRF) systems in building applications: A comprehensive review, *Energy and Buildings*, 311, 114-128.
- [11] Chen, W. H., Mo, H. E. ve Teng, T. P. (2018). Performance improvement of a split air conditioner by using an energy saving device. *Energy and Buildings*, 174, 380-387.
- [12] Afify, R. (2008). Designing VRF Systems. *ASHRAE Journal*, 52-55.
- [13] Zhao, D., Zhang, X. ve Zhong, M. (2015). Variable evaporating temperature control strategy for VRV system under part load conditions in cooling mode, *Energy Build.*, 91, 180-186.

- [14] Enteria, N., Yamaguchi, H., Miyata, M., Sawachi, T. ve Kuwasawa, Y. (2016). Performance evaluation of the variable refrigerant flow (VRF) air-conditioning system subjected to partial and unbalanced thermal loadings, *J. Therm. Sci. Technol.*, 11 (1), JTST0013-JTST0013.
- [15] Qian, M., Yan, D., Hong, T. ve Liu, H. (2021). Operation and performance of VRF systems: Mining a large-scale dataset. *Energy and Buildings*, 230, 110519.
- [16] Aynur, T. N. (2010). Variable refrigerant flow systems: A review. *Energy and Buildings*, 42(7), 1106-1112.
- [17] Tu, Q., Zou, D., Deng, C., Zhang J., Hou, L., Yang, M., Nong, G. ve Feng, Y. (2016). Investigation on output capacity control strategy of variable refrigerant flow air conditioning system with multi-compressor, *Appl. Therm. Eng.*, 99, 280-290.
- [18] Matsumoto, K., Ohno, K., Yamaguchi, S. ve Saito, K. (2019). Numerical analysis of control characteristics of variable refrigerant flow heat-pump systems focusing on the effect of expansion valve and indoor fan, *Int. J. Refrig.*, 99, 440-452.
- [19] Lee, J. H., Kim, H. ve Song, Y. H. (2018). A Study on verification of changes in performance of a water-cooled VRF system with control change based on measuring data. *Energy and Buildings*, 158, 712-720.
- [20] Zhai, Z. J. ve Rivas, J. (2018). Promoting variable refrigerant flow system with a simple design and analysis tool. *Journal of Building Engineering*, 15, 218-228.
- [21] Zhu, Y., Jin, X., Du, Z., Fan, B. ve Fu, S. (2013). Generic simulation model of multievaporator variable refrigerant flow air conditioning system for control analysis, *Int. J. Refrig.*, 36(6), 1602-1615.
- [22] Fan, G., Ahmadi, A., Ehyaei, M. ve Das, B. (2021). Energy, exergy, economic and exergoenvironmental analyses of polygeneration system integrated gas cycle, absorption chiller, and Copper-Chlorine thermochemical cycle to produce power, cooling, and hydrogen, *Energy*, 222, 120008.
- [23] Özahi, E., Abuşoğu, A., Kutlar, A. İ. ve Dağcı, O. (2017). A comparative thermodynamic and economic analysis and assessment of a conventional HVAC and a VRF system in a social and cultural center building, *Energy Build.*, 140, 196-209.
- [24] Vaillant-VRF Sistemleri-www.vaillant.com.tr
- [25] Zhang, G., Xiao, H., Wang, B., Li, X., Shi, W. ve Cao, Y. (2019). Review on Recent Developments of Variable Refrigerant Flow Systems since 2015, *Energy and Buildings*.
- [26] Li, Y., Wu, J. ve Shiochi, S. (2009). Modeling and energy simulation of the variable refrigerant flow air conditioning system with water-cooled condenser under cooling conditions, *Energy Build.*, 41(9), 949-957.
- [27] Zhou, Y., Wu, J., Wang, R. ve Shiochi, S. (2007). Energy simulation in the variable refrigerant flow air-conditioning system under cooling conditions. *Energy Build.*, 39(2), 212-220.

- [28] Gilani, H. A., Hoseinzadeh, S., Karimi, H., Karimi, A., Hassanzadeh, A. ve Garcia, D. A. (2021). Performance analysis of integrated solar heat pump VRF system for the low energy building in Mediterranean island. *Renewable Energy*, 174, 1006-1019.
- [29] Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.- mitsubishivrf.net
- [30] Sadirvan A.S.- www.vrfankara.com
- [31] Mekonsis Mekanik Kontrol Sistemleri- www.mekonsis.com.tr
- [32] Johnson Controls-Hitachi Air Conditioning Company- www.hitachiaircon.com
- [33] İstanbul Gaz Dağıtım Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi- www.igdas.com.tr
- [34] CK Enerji Boğaziçi Elektrik-www.ckbogazici.com.tr

Araştırma Makalesi

Otomotivde Kullanılan %25 Geri Dönüştürülmüş Al6016 Serisi Sacların Sürtünme Karıştırma Nokta Kaynağı ile Birleştirilebilirliğinin İncelenmesi

Cihan YAKUPOĞLU^{1,2,*} , Halil KIRDEMİR^{1,2} , Ömer ADANUR¹ , Faruk VAROL¹ 

Gönderim: 11.09.2024

Kabul: 23.12.2024

¹ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Sakarya, Türkiye; fvarol@subu.edu.tr, oadanur@subu.edu.tr

² Akpres Metal Yedek Parça Mak. San. ve Tic. A.Ş., Ar-Ge Bölümü, Sakarya, Türkiye; cihan.yakupoglu@akpres.com.tr, halil.kirdemir@akpres.com.tr

* Sorumlu yazar

Özet: Bu çalışmada, geri dönüştürülme oranı %25 olarak üretilen 2 mm kalınlığındaki Al6016 (AL6-HDI-TZ-U) serisi saclardan birleştirme numuneleri elde edilmiştir. Test numuneleri için özel fişür tasarlanarak üniversal kalıpcı freze tezgahına entegre edilmiştir ve birleştirmeler yapılmıştır. Birleştirici takım ucu geometrisi 10 derece konik, yüksekliği 2.9 mm, omuz çapı 15 mm olacak şekilde 2379 malzeme olarak seçilmiş ve yüzey sertliği 62-65 HRC'ye çıkartılmıştır. Kaynak bekleme süresi 4 sn olarak sabit tutulmuştur. Birleştirmeler 600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 rpm olarak 6 farklı devirde sürtünme karıştırma nokta kaynağı yapılmıştır. Birleştirilen test numune bağlantılarının ısı girdileri hesaplanarak sertlik testi, çekme kesme testi ile makro ve mikroyapısal analizleri incelendi. 600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 rpm hızlarda yapılan birleştirmeler başarılı oldu, tüm hızlarda SZ bölgesinde en ince tane yapısı, HAZ bölgesinde en kalın tane yapısı olduğu tespit edilmiştir. 600 rpm de en yüksek çekme kesme yükünü $R_m:109$ MPa olarak görüldü. En yüksek sertlik değerleri, 600 rpm'de BM, SZ, TMAZ ve HAZ için sırasıyla 108 ± 2 , 101 ± 3 , 95 ± 3 ve 87 ± 5 HV_{0.1} olarak tespit edildi. 600 ve 1200 rpm hızlardaki birleştirmelerde gevrek, diğer hızlarda sünek kırılma modu görülmüştür. Birleştirme bölgesi, dinamik olarak yeniden kristalleşen karıştırma bölgesi (SZ), termo-mekanik olarak etkilenen bölge (TMAZ), ısıdan etkilenen bölge (HAZ) ve ana metal (BM) olarak tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Al6016; sürtünme karıştırma nokta kaynağı; geri dönüştürülmüş malzeme; C2379

Investigation of Weldability of 25% Recycled Al6016 Series Sheet Metal Materials Used in Automotive by Friction Stir Spot Welding

Abstract: In this study, joint samples were obtained from 2 mm thick Al6016 (AL6-HDI-TZ-U) series sheets produced with a recycling rate of 25%. A special

fixture was designed for the test samples and integrated into the universal mold milling machine and joints were made. The joint tool tip geometry was selected as 2379 material with a 10-degree conical, 2.9 mm height, and 15 mm shoulder diameter and the surface hardness was increased to 62-65 HRC. The welding waiting time was kept constant as 4 s. The joints were made by friction stir spot welding at 6 different speeds as 600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 rpm. The heat inputs of the jointed test sample connections were calculated and hardness test, tensile shear test and macro and microstructural analyzes were examined. The joints made at speeds of 600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 rpm were successful, the finest grain structure was found in the SZ region and the coarsest grain structure was found in the HAZ region at all speeds. The highest tensile shear load was observed as $R_m: 109$ MPa at 600 rpm. The highest hardness values were determined as 108 ± 2 , 101 ± 3 , 95 ± 3 and 87 ± 5 $HV_{0,1}$ for BM, SZ, TMAZ and HAZ at 600 rpm, respectively. Brittle fracture mode was observed in joints at speeds of 600 and 1200 rpm, while ductile fracture mode was observed at other speeds. The joining zone was defined as the dynamically recrystallising stir zone (SZ), thermo-mechanically affected zone (TMAZ), heat-affected zone (HAZ) and base metal (BM).

Keywords: Al6016; friction stir spot welding; recycled material; C2379

1. Giriş

Sürtünme karıştırma kaynağı, alüminyum alaşımları, bakır alaşımları, titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ve magnezyum alaşımları gibi çeşitli alaşımları birleştirme kabiliyetinden dolayı endüstride giderek artan bir katı hal birleştirme yöntemi olarak bilinmektedir [1]. Bu yöntemde, silindirik bir omuza sahip ve profilli bir pimle sonlanan dönen bir takım, alt tabaka plakasına sıkıştırılmış bir malzemeye daldırılır. Daha sonra takım, malzeme boyunca hareket ettirilir. Takım (omuz ve pim) ile malzeme arasındaki sürtünme ısı ile iş parçasını plastikleştirir. Dönen takım, karıştırılan bölgeyi oluşturmak için iş parçası boyunca çevrildikçe şiddetli plastik deformasyon ve plastikleştirilmiş metalin akışı meydana getirir. Sürtünme karıştırma nokta kaynağı (SKNK) ile birleştirilmiş malzemenin kesiti dört bölgeden oluşmaktadır; ana metal, ısıdan etkilenen bölge, termo-mekanik olarak etkilenen bölge ve karıştırılan bölgedir.

Demir dışı metaller, özellikle alüminyum ve alaşımları, hafifliği ve yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle otomotiv ve havacılık endüstrilerinde yaygın olarak tercih edilir. Yarı mamul ürünlerinin işlenmesi sırasında, talaş ve atık şeklinde büyük miktarda hurda oluştuğu bilinmektedir. Bu hurda genellikle eritme işlemine geri döndürülür ve burada bir miktar metal geri kazanılır ve tekrar üretim sürecinde kullanılır. Buna geleneksel geri dönüşüm süreci denir. Alüminyum hurdasının geleneksel geri dönüşümünde metal verim oranı çok düşüktür, sadece %55'tir [1]. Kullanım ömrü sonu hurdası ve üretim hurdası olmak üzere iki tür hurda vardır. Üretim hurdası düzenli olarak bulunur, cevherden daha saftır ve bu nedenle eritmeden ürünlerin doğrudan üretimi için uygun bir malzemedir. Bu yöntemi kullanarak alüminyum, bakır, magnezyum, çelikler ve metalik matrisli kompozitler dahil olmak üzere

malzemelerin yapısını değiştirme girişimlerinin faydalı olduğu bulunmuştur [2]. SKNK işlemi, mukavemet, suneklik, sertlik, yorulma omru, kırılma tokluğu ve korozyon direnci dahil olmak üzere malzeme mekanik ozelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur [3]. Karıştırılan bölgedeki metal ozellikleri, tane arıtma, ikinci faz partiküllerinin homojenizasyonu, kusurların giderilmesi ve yüzey modifikasyonu yoluyla geliştirilmiştir [2-6]. Prosedürün gözenekliliği ve mikro ayrışmayı ortadan kaldırdığı gösterilmiştir [7]. Yoğunlaştırılmış karıştırma işlemi genellikle ikinci faz partiküllerini neredeyse normal boyuta ayırır ve bunları karıştırılan bölgede homojen bir şekilde dağıttığı bilinmektedir [5, 8]. Alüminyum alaşımlarında karıştırılmış bölgenin mikro yapısı üzerine yapılan çalışmalar, plastik deformasyon ve sirtünme ısınmasından kaynaklanan eş eksenli ve ince yeniden kristalleşmiş taneciklerden oluştuğunu göstermiştir. İşlenmiş 1050, 1100, 6061 ve 7050 alüminyum alaşımlarında geliştirilen tane boyutlarının 0.5 µm-10 µm arasında değiştiği bulunmuştur [9-11]. Boyut, soğutma sıcaklığı kontrolü yoluyla modifiye edilen ana metallere yaklaşık 10 kat ila 100 kat daha küçüktür. Malzemenin yapısının sirtünme karıştırma kaynağı ile birleştirilmesi, daha ince eş eksenli taneler, daha ince ikinci faz parçacıkları, en aza indirilmiş kusurlar ve daha homojen bir yapı ile sonuçlanmıştır [9-11].

Takım ile ilgili sirtünme karıştırma kaynağı parametrelerinin farklı malzemeler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Parametreler: dönme hızı, bekleme süresi, dikey basınç, eğim açısı ve takımın geometrisidir [1, 7, 9, 12, 13]. Tane büyüklüğünün takım dönme hızındaki artışla doğru orantılı olduğu bulunmuştur [5, 11]. Hızdaki artış, artan sirtünme ısınması ve dolayısıyla sıcaklığı arttırmaktadır. Sonuç olarak, tane büyüme hızı arttırmıştır. Ek olarak, en yüksek sıcaklığın takım üzerindeki dikey basınçla önemli ölçüde arttığı bulunmuştur [13]. Bu yüzden; Isı üretimini teşvik eden işleme parametrelerinde bir artış ile tane büyümesi gözlenir.

Sirtünme karıştırma kaynaklı numunelerin normalde oda sıcaklığında yavaşça soğumasına izin verilir. Ultra ince tanelerin ısıya uzun süre maruz kalması, tane büyümesine yol açar. Bununla birlikte, bir soğutucunun uygulanması büyümei durdurduğu bulunmuştur [12-14].

İşlenmiş malzemenin bir bölümündeki Vickers mikro sertlik profilinin şu sırayla arttığı bulunmuştur: termo-mekanik olarak etkilenen bölge, karıştırılan bölge, ısıdan etkilenen bölge ve ana metal. Yazarlar, karıştırılan bölgenin yumuşmasının (ana metale kıyasla) sertleştirme fazı parçacıklarının parçalanması, ayrışması ve aşırı yaşlanmasından kaynaklandığını öne sürmüşlerdir [4, 14]. Termo-mekanik olarak etkilenen bölge ile ısıdan etkilenen bölge arasındaki geçişte minimum sertliğin meydana geldiği bulunmuştur [15]. Bu noktada, sıcaklık genellikle yüksek ve deformasyonun etkileri azalmıştır. Sonuç olarak, ısı malzemeyi büyük ölçüde yumuşatarak minimum sertliğe yol açmıştır. En düşük sertlik noktasının yüksek kalıntı gerilimi içerdiği ve çekme kırılması için bir bölge olduğu bulunmuştur [16-17].

De Caro, D. ve arkadaşları farklı hurda içeriğine sahip üretilen sac-alüminyum 6181 alaşımı analiz edilmiş ve birincil üretimden gelen bir 6181 alaşımı ile karşılaştırılmıştır. İkincil üretimlerden gelen alaşımların daha yüksek miktarda manganez, demir ve bakır içerdiğini göstermiştir. Çekme ozellikleri önemli ölçüde değişmediği, ancak muhtemelen artan Cu ve Mg içeriğiyle bağlantılı olarak mukavemette küçük bir artış gözlemlenmişlerdir. Bununla birlikte, suneklik önemli ölçüde değişmese de kırılma başlangıçlarında kapanımlar şeklinde kusurlar bulunabilirliği tespit etmişlerdir [18].

D.N. Wang'ombe ve arkadaşları; sirtünme karıştırma kaynağı sırasında ekstrüde geri dönüştürülmüş Al 6061 alaşımının dönme hızı ve ilerleme hızının mikro yapısı, çekme ozellikleri ve Vickers

mikro sertliği üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Sürtünme karıştırma kaynağı ile ilgili mevcut çalışmalar, esas olarak, alaşım içeriği geri dönüştürülmüş Al 6061'inkinden farklı olan birincil Al 6061'e odaklanmıştır. Alaşımın mikro yapısı, ana metal, ısıdan etkilenen bölge, termo-mekanik olarak etkilenen bölge ve karıştırma bölgesi olmak üzere dört bölgede idi. İşlenmemiş malzemenin ortalama tane boyutu 93 μm idi. Alaşımı 530 dev/dak ve 100 mm/dak'da birleştirildi, ana metalde, ısıdan etkilenen bölgede ve karıştırılan bölgede sırasıyla 93 μm , 183 μm ve 7 μm ortalama boyutta taneler ile sonuçlandı. Çekme hasarı, yüksek ısıya maruz kalan ısıdan etkilenen bölgede meydana geldi. Alaşım sertliği ısıdan etkilenen bölgede minimuma düştü, ardından termo-mekanik olarak etkilenen bölgede kısa bir artış oldu ve karıştırılan bölgede başka bir maksimuma ulaştı. İşlenmiş bölge sertliği takım hızıyla ters orantılı olduğu bilinmekteydi ve hızdaki artış, özellikleri bozan artan ısıyı artırdığı tespit edilmiştir [19].

Bu çalışmada, 2 mm kalınlığındaki %25 geri dönüştürülme oranına sahip AL6016 (AL6-HDI-TZ-U) alüminyum plakaların sürtünme karıştırma nokta kaynağı birleştirme metoduyla omuz çapı 15 mm, 10 derece konik ve yüksekliği 2.9 mm uca sahip 2379 malzeme olarak seçilmiş ve yüzey sertliği 62-65 HRC'ye birleştirici takım ucu kullanılarak, 4 sn'ye kaynak bekleme süresin sabit tutularak 600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 rpm olarak 6 farklı devirde kalıpcı freze tezgahında yapılan bindirme nokta birleştirilmelerindeki bağlantı bölgelerinin mekanik ve iç yapı özelliklerine etkileri amaçlanmaktadır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Deneyleerde kullanılan malzemeler

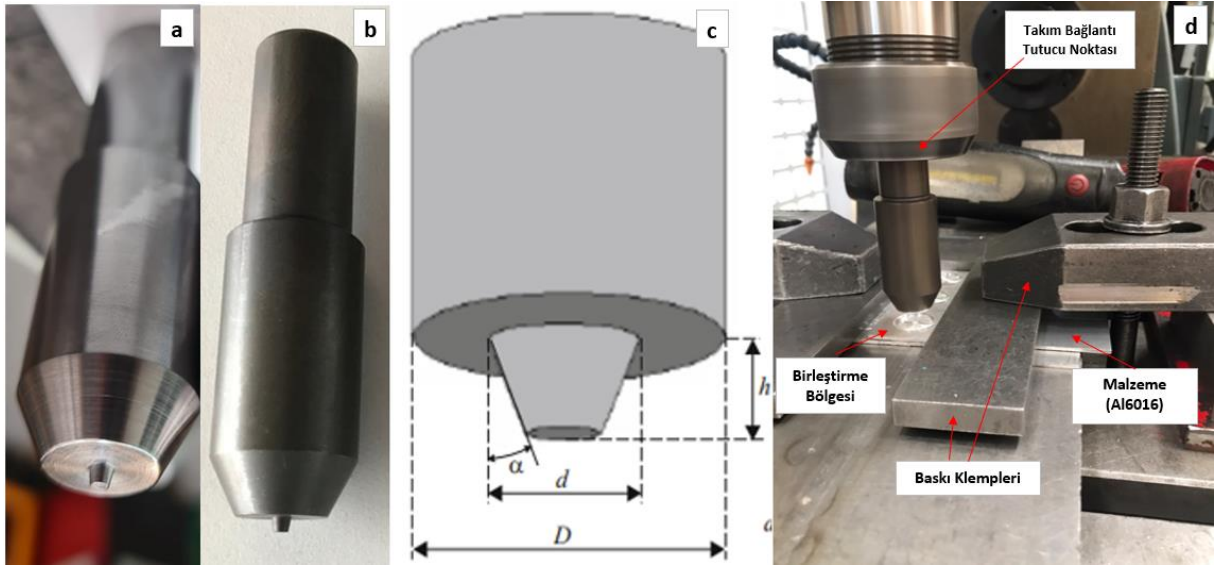
Birleştirmelerde test malzemesi ticari olarak kullanılan AL6016 alüminyum plakalardan seçilmiştir. Al 6016 (AL6-HDI-TZ-U) sac 2 mm kalınlığında 200 mm genişliğinde 600 mm uzunluğunda temin edilmiştir. Birleştirici takım ucu malzemesi olarak C2379 seçilmiştir ve yüzey sertliği ısıl işlem ile 62-65 HRC'ye çıkartılarak kullanılmıştır. Test numunelerin ve takım ucuna ait mekanik ve kimyasal değerler üretici firmanın kalite belgelerinden alınmıştır. Kimyasal bileşim oranları Tablo 1'de, mekanik özelliklerini ait bilgiler Tablo 2'de verilmiştir. Batıcı takım ucu geometrisi, tezgâh bağlantısı düzeneği Şekil 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Test numunesi ve takım ucu kimyasal bileşimi (%)

Tanım	Al	C	Si	Mn	Cr	Ti	Fe
AL6016	98	-	0.51	0.15	0.1	0.02	0.22
C2379	-	1.50	0.3	0.5	12	0.01	85

Tablo 2. Deneyleerinin ve takım ucu mekanik özellikleri

Tanım	(σ_{AK})	(σ_{max})	Uzama (%)	Sertlik (HV _{0,1})
AL6016	101 MPa	178 MPa	23	105
C2379	1150 MPa	1550 MPa	...	730

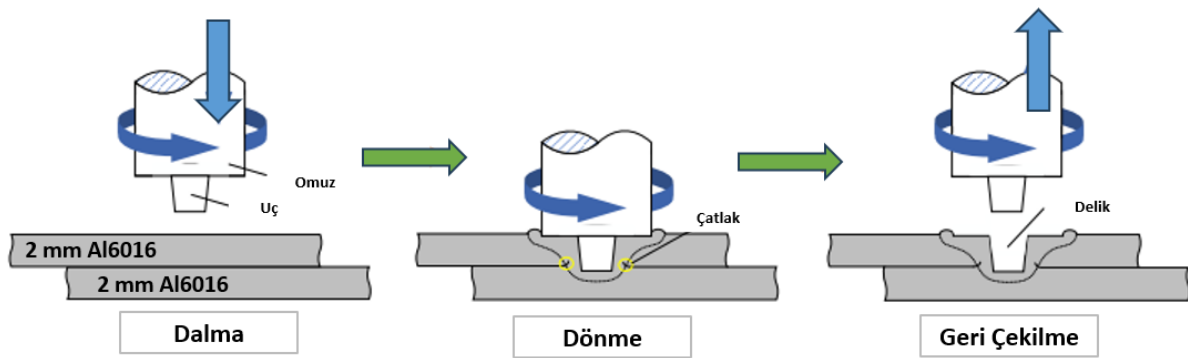


Şekil 1. SKNK takım ucu; a) Isıl işlem öncesi, b) Isıl işlem sonrası, c) Uç geometri ölçüleri, d) Freze bağlantısı

d: mm (batıcı uç çapı), h : mm (batıcı uç yüksekliği), α : derece (batıcı uç şekil açısı), D: mm (Batıcı ucun omuz çapı/sürtünen yüzey)

2.2. Sürtünme karıştırma nokta kaynağı birleştirme yöntemi

SKNK süreci üç aşamaya ayrılır Şekil 2’de verildiği gibi, ilk aşamada, takım dönmeye ve plakalara doğru dalmaya başlar. İkinci aşamada, dönen alet en alt noktaya ulaşır ve bekleme süresini korur. Son aşamada, dönen takım geri çekilir ve ardından SKNK işlemi tamamlanır. SKK prosesinden farklı olarak, SKNK prosesindeki dönen takım eğim açısı veya enine hareket olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle, SKNK prosesindeki sıcaklık dağılımı ve malzeme akış davranışı, SKK prosesindekilerden oldukça farklıdır ve ayrı olarak incelenmesi gerekir [20-21].



Şekil 2. SKNK birleştirme prensibi [21].

2.3. Uygulanan metod

Birleştirmeler, 2379 çeliği takım ucu ile %25 geri dönüştürülmüş 2 mm 6016 Al serisi saclarda bindirme pozisyonunda nokta sürtünme karıştırma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Uygulamalar için freze tezgâhı sisteminde tam otomatik mod kullanılmıştır. Şekil 1(d)’de nokta birleştirme pozisyonuna uygun özel bir aparat yapılmış olup freze tezgahına bağlanmıştır. Farklı devir hızlarında (600, 1200,

1800, 2400, 3000, 3600 dev/dak) birleştirilmek üzere 2x200x600 mm alüminyum plakalar lazer kesim ile 2x100x30 mm ölçülerinde test numuneleri olacak şekilde hazırlanıp 30 mm'lik bir örtüşme ile bindirmeli bağlantı pozisyonunda uygulanmıştır. Dalma derinliği, dalma hızı ve eğim açısı punta kaynağı parametreleri sırasıyla 3 mm, 0.1 mm/s ve 0° 'de sabit tutulmuştur. Takım döndürülmesi ve aletin omzu malzemenin üst yüzeyine temas edene kadar 0,1 mm/s hızla iş parçasına yavaşça daldırılmıştır. Kullanılan alet, 15 mm omuz çapı, 3 mm pim çapı ve 2.9 mm pim uzunluğu boyutlarında çelikten (C2379) yapılmıştır. Takım, Şekil 1'de gösterildiği gibi düz bir omuza ve konik bir pime sahiptir. Takım geometrisi konik ve takım malzemesi 2379 olarak seçilmiştir [22-24].

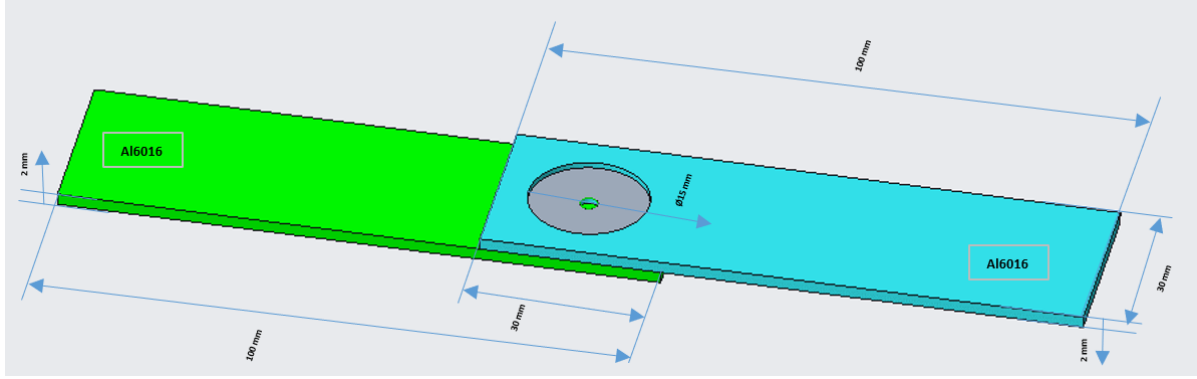
Birleştirme parametreleri olarak, takım devir hızı, batıcı ucun malzemesi, batıcı ucun geometrisi, batıcı uc çapı (d: mm), batıcı uc yüksekliği (h: mm), omuz çapı (D: mm), D/d, takım eğim açısı, kaynak süresi(sn) Tablo 3'te belirlenmiştir.

Tablo 3. *Sürtünme karıştırma nokta kaynağı (SKNK) parametreleri.*

Ana Metal	Kalınlık (mm)	Kaynak Süresi (sn)	Takım		Takım ucu Geometrisi	Takım Uc Çapı (d: mm)	Takım uç Yüksekliği (h: mm)	Takım		Birleştirme Pozisyonu	
			Dönme Hızı (Rpm)	Takım Malzemesi				Omuz Çapı (D: mm)	D/d Açısı (°)		
			600								
			1200								
AL 6016	2	4	1800	2379	Konik	3	2.9	15	5	90	Bindirme
			2400								
			3000								
			3600								

Üretilen SKNK bağlantıları, makroyapı değerlendirmesi, mikroyapı incelemesi ve sertlik testi için kesitlere ayrılmıştır. Kesit numuneleri, 2400 kuma kadar SiC kağıtlarla zımparalanmıştır, daha sonra 0.04 µm'lik alümina ile parlatılmıştır. Parlatılmış numunelerin kimyasal aşındırılması için Keller ayracı (25 mL nitrik asit (HNO₃), 25 mL hidroklorik asit (HCl), 25 mL metanol (CH₃OH) ve bir damla hid-roflorik (HF) asit) kullanılmıştır. Birleştirme bölümleri aşındırmak için farklı konsantrasyonlarda birkaç Keller reaktifi kullanılmış olsa da AA6XXX Al-alaşım grubunun aşındırılmasının zorlukları nedeniyle, karıştırılmış bölgeyi (SZ) ve ana malzemeyi ayıran sınırların tanımlanması gerçekleştirilememiştir. Sertlik testi, punta kaynaklı bağlantıların enine kesitleri boyunca sertlik değerlerini elde etmek için yapılmıştır ve alt ve üst saclardan iki ayrı hat olarak sertlik değerleri tespit edilmiştir. Numunelerin mikro sertlik değerleri EN ISO 6507 standardına göre 100 gr yük altında piramit batıcı uca sahip cihaz olan Vickers yöntemiyle sıra sertlik değerleri alınmıştır. Her iki girinti arasındaki mesafe, kaynakların enine kesiti boyunca 1 mm olarak ayarlanmıştır. Çekme-kesme testi (yük taşıma kapasitesi), oda sıcaklığında ZwickRoell Z100 cihazında ISO 6892-1:2001 standardına göre yapılmıştır. SKNK bağlantıları, 0.1 mm/sn'lik sabit bir yükleme hızıyla test edilmiştir. Çekme kesme test numuneleri ASTM E

8M-04'e göre kesilmiş ve hazırlanmıştır. SKNK ile farklı takım dönme devri ile üretilen AL6016 eklemelinin çekme-kesme test numunesinin şematik çizimi Şekil 3'de gösterilmiştir. 2 mm kalınlığındaki 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'de üretilen SKNK'da çekme-kesme testinden sonra, kırık yüzeyler optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3. SKNK çekme-kesme testi numune ölçüleri

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Isı girdileri ve Çekme deney sonuçları

SKNK sırasında üretilen ısı girdisi esas olarak takım omuz profiline, pim geometrisine, dönüş hızına, sürtünme katsayısına, aksenal aşağı doğru kuvvete ve bekleme süresine bağlı olduğu tespit edilmiştir [25-27]. SKNK sırasındaki termo-mekanik işlem, üretilen mekanik enerjiyi takım dönüşü yoluyla iş parçasındaki ısı girdisine dönüştürdüğü gözlemlenmiştir. SKNK prosesi (Q) için ısı girdisi Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanabilir [28-29].

$$Q = \frac{13}{12} \mu \frac{P}{K_A} \omega r t \quad (J)$$

(3.1)

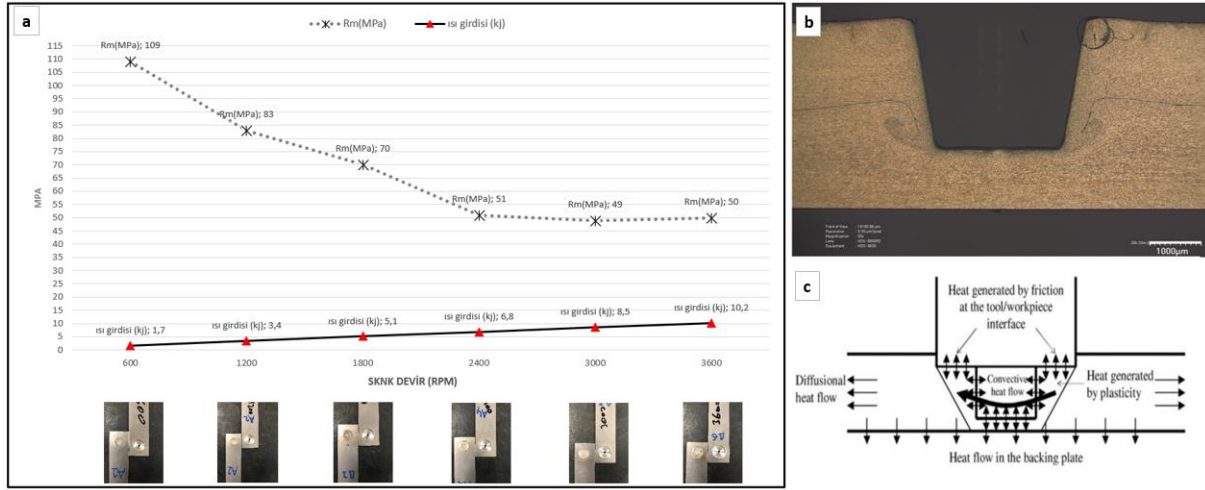
Burada P(N): aşağı doğru uygulanan kuvvet, K_A : omuz profiline temas alanının takım kesit alanına oranı, ω (rad/s) $2\pi n$ 'ye eşittir n: kullanılan dönüş hızı, t (s): SKNK işlemi sırasında uygulanan bekleme süresi ve r (m): takım ucu yarıçapı. μ (takım ile alüminyum alaşımı arasındaki sürtünme katsayısı): 0.4'e eşittir [28].

$$K_A = \frac{\text{shoulder radius}^2 - \text{pin radius}^2}{\text{shoulder radius}^2} \quad 0.9375 \quad (3.2)$$

Denklem (3.1) ve (3.2)'den, Al6016'nın farklı spot bindirme bağlantılarını üretmek için ısı girdisi, Denklem (3.3) kullanılarak hesaplanabilir [28].

$$Q = 1.1859 \times 10^{(-3)} \times P \times n \times t, \quad (3.3)$$

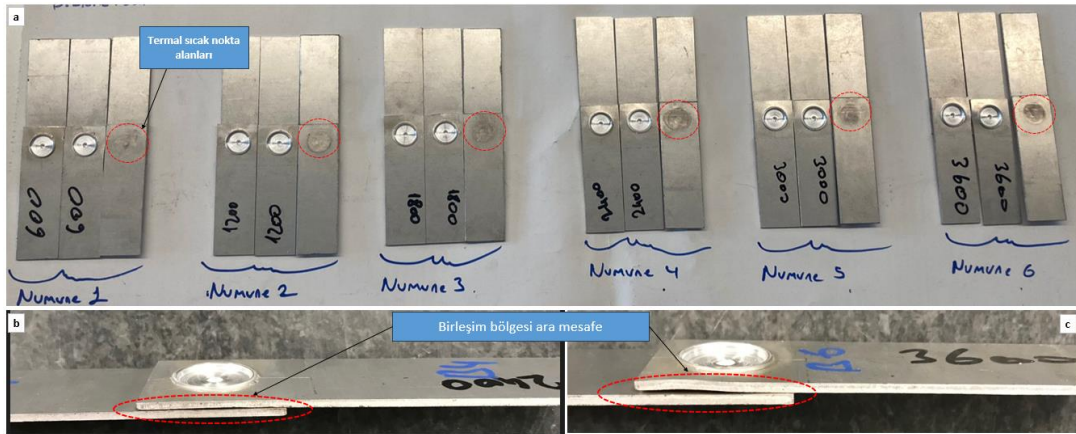
Şekil 4'te SKNK sırasında 600 ila 3600 rpm arasında uygulanan farklı dönme hızlarında üretilen ısı girdileri ve maksimum çekme-kesme kuvvetleri göstermektedir.



Şekil 4. SKNK a) ısı girdileri ve çekme mukavemet değerleri, b) ısı üretimi/transfer noktası ve c) ısı üretimi/transfer şeması

SKNK'nın çekme kesme performansının kaynak işlemi parametrelerinden önemli ölçüde etkilendiği bildirilmiştir [29-31]. 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm dönüş hızlarında üretilen SKNK bindirmeli bağlantıların maksimum çekme kesme yükü Şekil 4'te gösterilmektedir. Burada, 4 sn bekleme süresinde 600 rpm dönüş hızının SKNK koşulunun, diğer punta kaynaklı bağlantıların yük taşıma kapasitesine kıyasla en yüksek çekme kesme yükünü (R_m :109 MPa) gösterdiği tespit edilmiştir. Çekme kesme testindeki taşıma kapasitesindeki bu artış, daha büyük bir tam bağlı kesit boyutuna bağlanabilir. Ek olarak, SZ'deki sertlik, diğer SKNK bağlantılarının 600 devirde ölçülen sertlikten daha fazla olduğu görülmüştür. Buna karşılık, Şekil 4(a)'da 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'de üretilen kaynaklı bindirme levhaları, çekme-kesme testi sırasında tamamen ayrıldığı görülmüştür. 2400, 3000 ve 3600 rpm gibi daha yüksek dönüş hızlarında birleştirilen punta kaynaklarının çekme kesme yüklerinin taşıma kapasitesi, maksimum çekme kesme yükünde bir azalma olduğunu göstermektedir. Çekme kesmesindeki bu düşüş, muhtemelen artan ısı girdisi ve omzun altındaki üst tabakanın daha düşük kalınlığı ile SZ'deki artan termal yumuşamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Xie ve ark. [32] ve Ohashi ve ark. [33], SKNK bindirme eklemlerinin mekanik özelliklerinin esas olarak hem omzun altındaki üst tabaka hem de bağlı alan tarafından yönetildiği sonucuna varmıştır. Çökelti kabalaşması nedeniyle tane sınırları etrafındaki çökeltisiz bölgelerin SZ'nin mukavemetini azaltmış olabileceği de belirtilmiştir.

Takım dönüş hızıyla bindirme-kesme ayırma yükündeki değişim yalnızca sürtünme ısıyla değil, aynı zamanda bağlanmış bölgenin boyutunu ve kancalama özelliklerini de etkileyen malzeme akışıyla da ilgili olduğu bildirilmiştir.

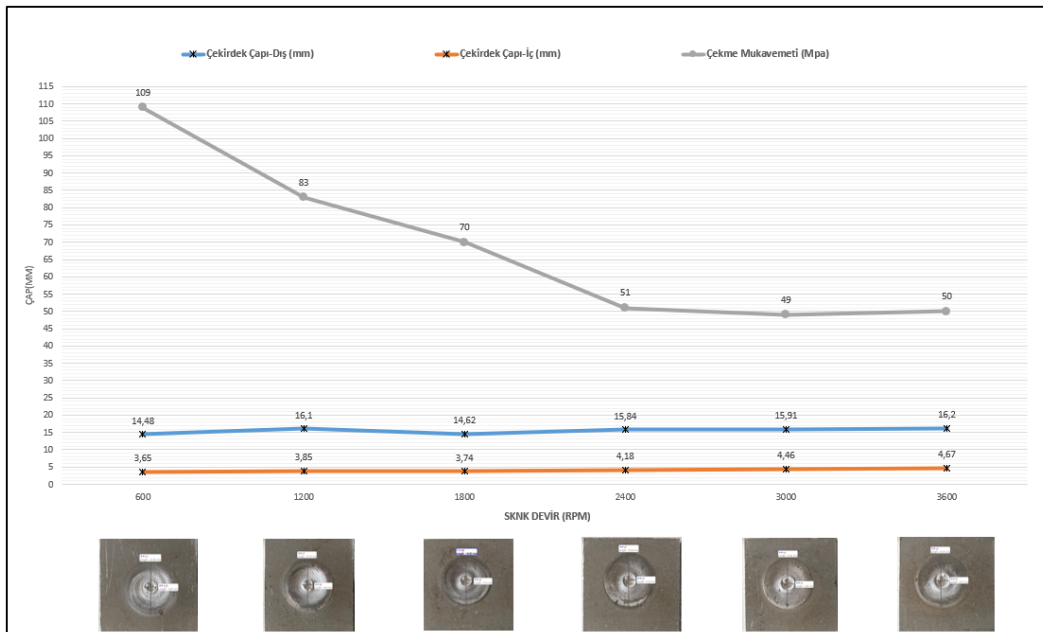


Şekil 5. SKNK a) termal sıcak nokta alanları, b-c) 2400 ve 3000 rpm birleştirmelerdeki örtüşen yüzey alanları

SKNK bağlantılarının alttan görünümü, termal sıcak nokta alanlarını (sürtünme karıştırma işleminden etkilenen alanlar) göstermektedir. Bu termal sıcak nokta alanları, Şekil 5(a)'da görülebileceği gibi, nokta bekleme süresi boyunca üretilen ısı girdisinin artması sonucu dönme hızının artmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 5(b, c) ısı girdisi arttığında birleşim bölgesi ara mesafesinde deformasyonların olduğu gözlemlenmiştir. Buda birleşimin tutunma temas yüzeyini azalttığını ve kopma mukavemet değerinin düşük olmasını desteklemektedir.

3.1.1. Çekirdek çap oluşumları

Şekil 6, SKNK sırasında 600 ila 3600 rpm arasında uygulanan farklı dönme hızlarında üretilen çekirdek çapları ve maksimum çekme-kesme mukavemetleri göstermektedir. Isı girdisinin artışı çekirdek çaplarının büyümesine neden olmuştur ve çekme mukavemetlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. 600 rpm birleştirmede en düşük çekirdek iç çapı 3.05 mm iken en yüksek çekme mukavemeti yine 600 rpm'de 109 MPa olarak tespit edilmiştir.

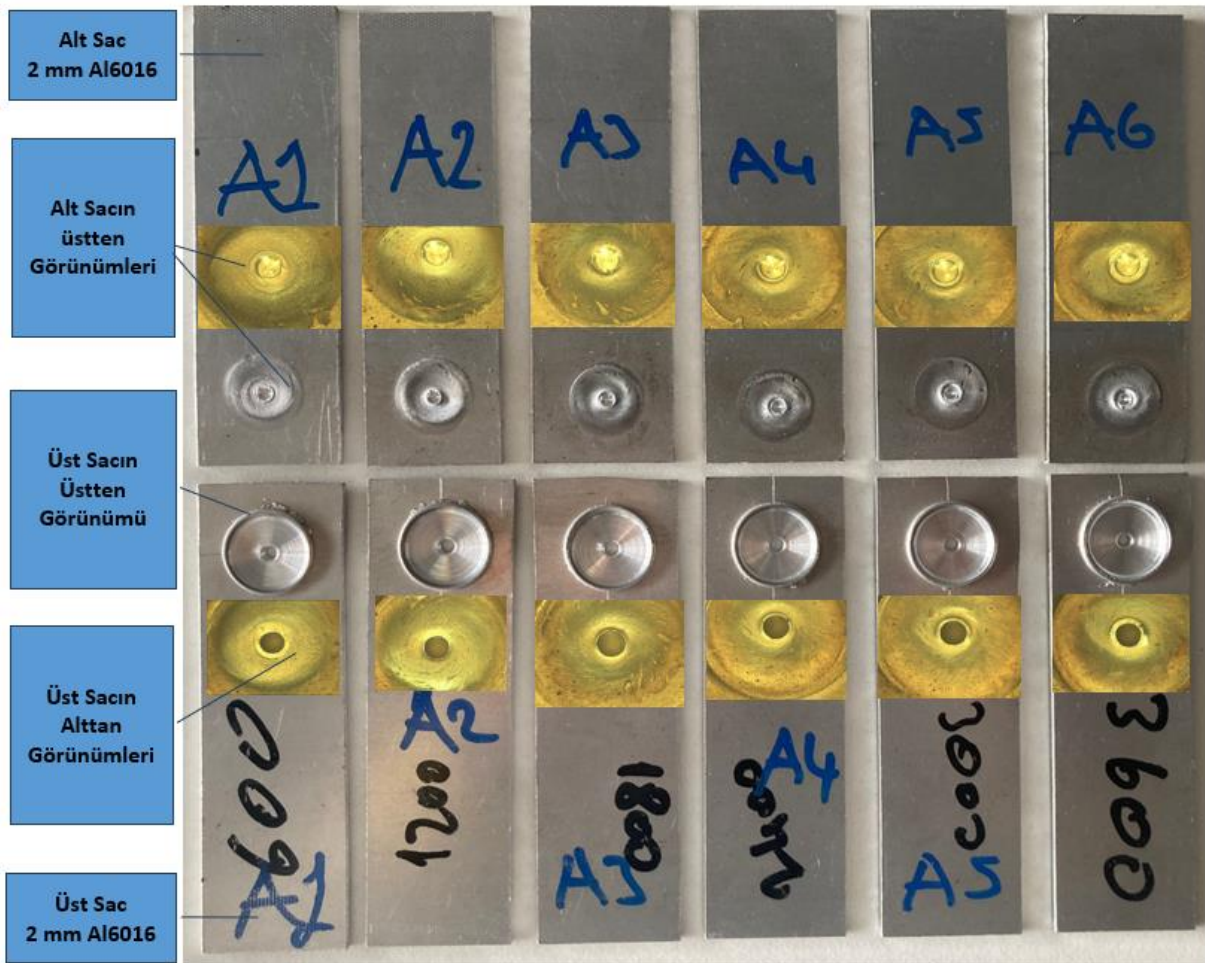


Şekil 6. SKNK İç ve dış çekirdek çapları ve çekme-kesme mukavemetleri

3.1.2. SKNK Birleşim ve Kırılma Yüzeylerinin Görünümü

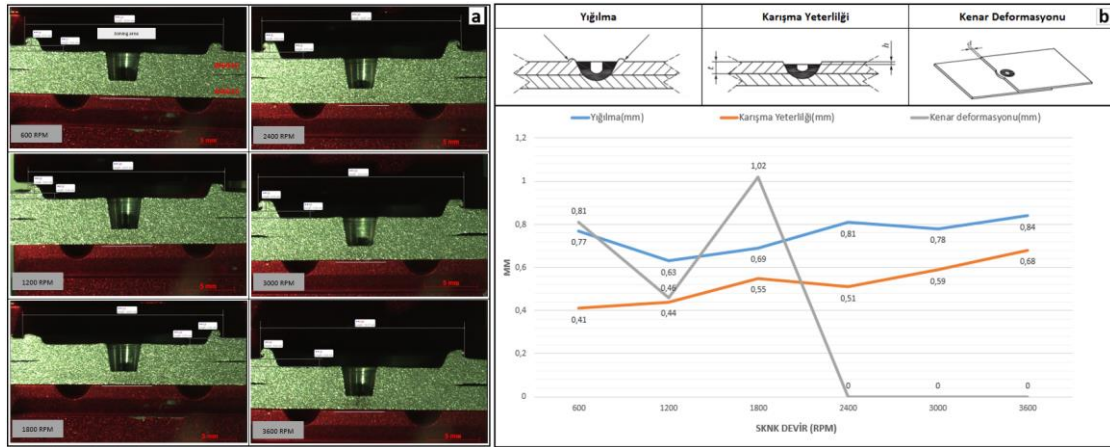
600 ila 3600 rpm arasında uygulanan farklı dönme hızlarında üretilen ve 4 sn bekleme süresinde işlenen SKNK bindirmeli bağlantıların kırılma yüzeyi görünümünün fotoğrafları Şekil 7’de verilmiştir.

İki kırılma modunun (sünek ve kırılğan) tespit edildiği, alt sacın üst bölgesinde farklı çukur boyutları ve üst sacın alt kısmında sığ uzun çukurlar açısından alüminyum matrisin gösterdiği sünek kırılmanın görüldüğü, gevrek kırılma ise Mg_2Si ve $(Fe, Mn)_3SiAl_{12}$ çökeltilerinin varlığı bilinerek, çökeltilerin çekilmesinden kaynaklanan mikro boşluklar, iki tabakanın kırılma yüzeyinde de tespit edilmiştir.



Şekil 7. SKNK bindirmeli bağlantıların kırılma yüzeyi görüntüleri

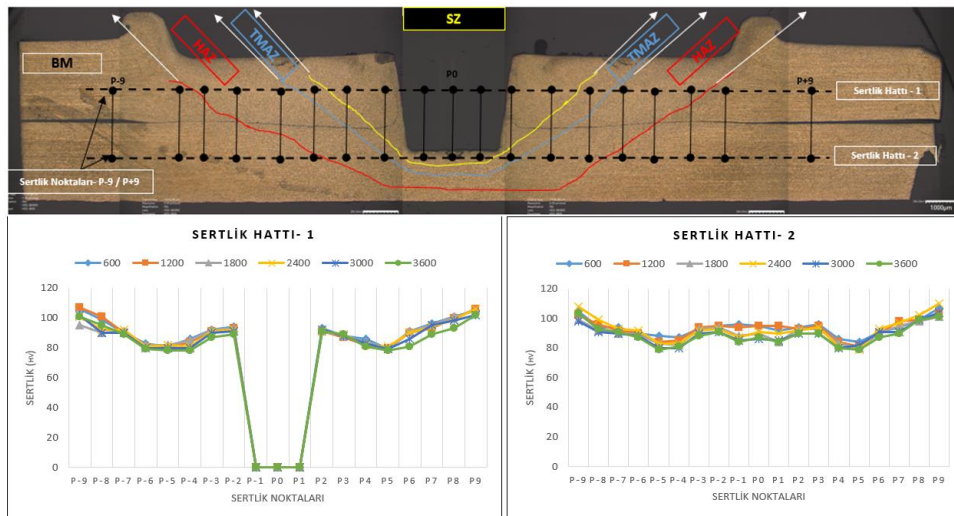
Görsel bir inceleme sonucunda, uygulanan farklı takım devir hızları ve diğer parametre değerleri AL6016 levhalar arasında SKNK bağlantılar üretmek için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 8’de punta kaynaklı bağlantıların kesit görünümü için, uygulanan farklı parametrelerde omuz çıkıntısına bağlı dairesel girintilerin gözlemlendiği ve omuz çıkıntısının yanlarına parlayan ekstrüde malzemenin hemen hemen benzer olduğu gözlemlenmiştir. Karışma yeterliliğine bakıldığında üst plakada ısı arttıkça incelmenin de arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 8. SKNK a) bağlantı bölgeleri, b) bağlantı bölgesi ölçüsel değişkenler

3.2. Sertlik test sonuçları

Birleştirilecek ana malzemenin durumu, SKNK'dan sonraki sertlik davranışını etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada, kaynak bölgesinin enine kesiti boyunca sertlik çizgisi üzerinden belirlenen noktalardan iki hat olarak izlenmiştir. Al6016 ana metaller, 2 mm sac kalınlığı için 107 ± 2 HV_{0,1} ortalama sertlik değerini göstermiştir. SKNK işlemleri sırasında üretilen sürtünme ısısının neden olduğu Al6016 ana metalin tavlanması nedeniyle SKNK bağlantılarının kaynak bölgesinin sertliği uygulanan tüm dönüş hızlarında önemli ölçüde azaldığı Şekil 8'de görülmektedir. Kaynak bölgesi arasındaki her bir punta kaynaklı bağlantı için, tane yapısı ve aşırı yaşlanma etkileri nedeniyle HAZ'da minimum sertlik değerleri gözlenmiştir. Buna karşılık, Ahmed ve ark. SZ'de daha yüksek sertlik, esas olarak dinamik yeniden kristalleştirilmiş ince taneli yapı ve soğutma çevrimi üzerinde gerçekleşebilecek yeniden çöktürme işlemi nedeniyle oluştuğunu bildirmiştir [24]. TMAZ'ın sertliği SZ'den daha düşük değerler ve HAZ'dan daha yüksek sertlik değerleri göstermektedir. TMAZ sertliğinin HAZ üzerindeki artışı, SKNK işlemi sırasında plastik deformasyon tarafından oluşan yüksek ısı yoğunluğuna bağlanabilir. En yüksek sertlik değerleri, 600 rpm'de kaynaklanmış punta bağlantısının BM, SZ, TMAZ ve HAZ için sırasıyla 108 ± 2 , 101 ± 3 , 95 ± 3 ve 87 ± 5 HV_{0,1} olarak Şekil 9'da gösterilmiştir.

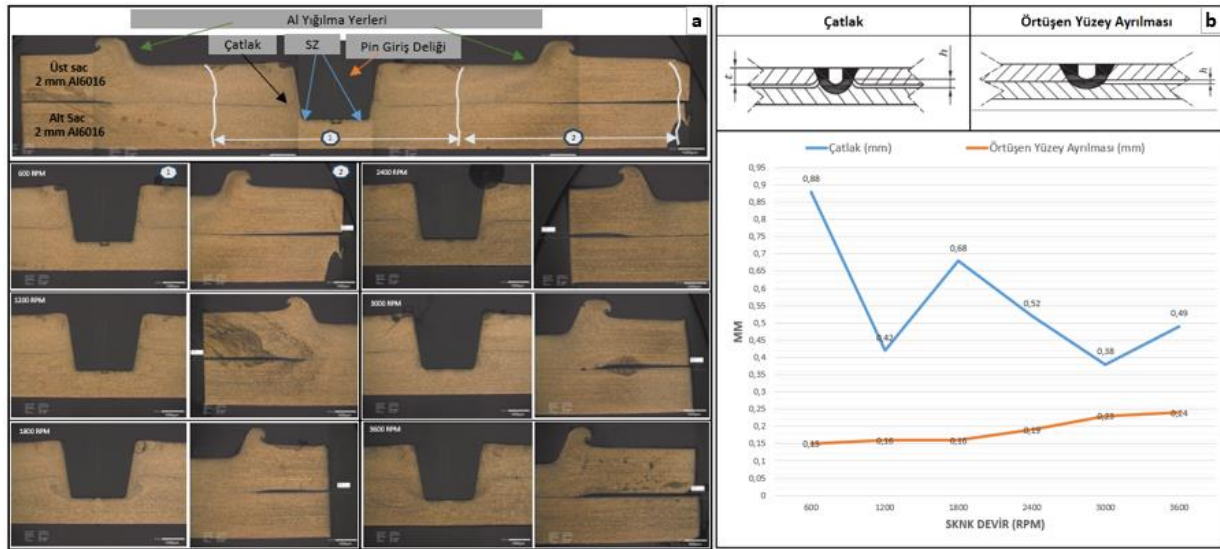


Şekil 9. SKNK birleştirme bölgesi sertlik değerleri

3.3. Makro yapıların incelenmesi

Şekil 9, SKNK AL6016 bağlantılarının enine kesit makrograflarını göstermektedir. Üst üste binen levhalar arasındaki arayüzün, takım piminin dönmesi ile oluşan plastik deformasyon ve malzeme akışı nedeniyle kaynaklandığı gözlemlenebilir. Daha önce yapılan çalışmalarda, punta kaynak bölgesinde üç farklı bölgenin kurulduğu bildirilmiştir. Bu bölgeler, dönen takım omzunun altındaki akış geçiş bölgesi, takım piminin etrafındaki SZ ve pimin altındaki burulma bölgesidir. Aslında, SKNK'nın bağlantı verimliliği, kaynak malzemesi, makine parametreleri (dönme hızı, bekleme süresi ve aşağı doğru kuvvet) takım malzemesi ve tasarımı dahil üzere çeşitli parametreler tarafından kontrol edildiği bilinmektedir [1,25,27].

SKNK birleştirmesi tamamlandığında takım çekildikten sonra nokta kaynaklı eklemnin merkezinde bir "anahtar deliği" oluşturduğu tespit edilmiştir. Anahtar deliğinin her iki tarafında iki simetrik kaynak bölgesi görülmüştür. Bir SKNK birleştirmesi, anahtar deliğinin çevresinden taban malzemesine doğru sırayla dört farklı mikro yapısal bölgeyi oluşturmuştur: sırasıyla dinamik olarak yeniden kristalleşmiş karıştırma bölgesi (SZ), termo-mekanik olarak etkilenen bölge (TMAZ), ısıdan etkilenen bölge (HAZ) ve taban metali (BM) Şekil 10'da gösterilmiştir. Aydın ve ark. BM mikro yapısı, haddeleme yönünün bir sonucu olarak iri ve uzun tanelerle karakterize edildiğini ve ince Mg_2Si ve iri $(Fe, Mn)_3SiAl_{12}$, $\alpha-Al$ matrisinde gözlenen birincil parçacıklar olduğunu bildirmişlerdi. Isıl çevrime tabi tutulmuş ancak deforme olmamış HAZ mikro yapısı, BM'ye göre nispeten daha iri taneli olduğunu tespit etmiştir.



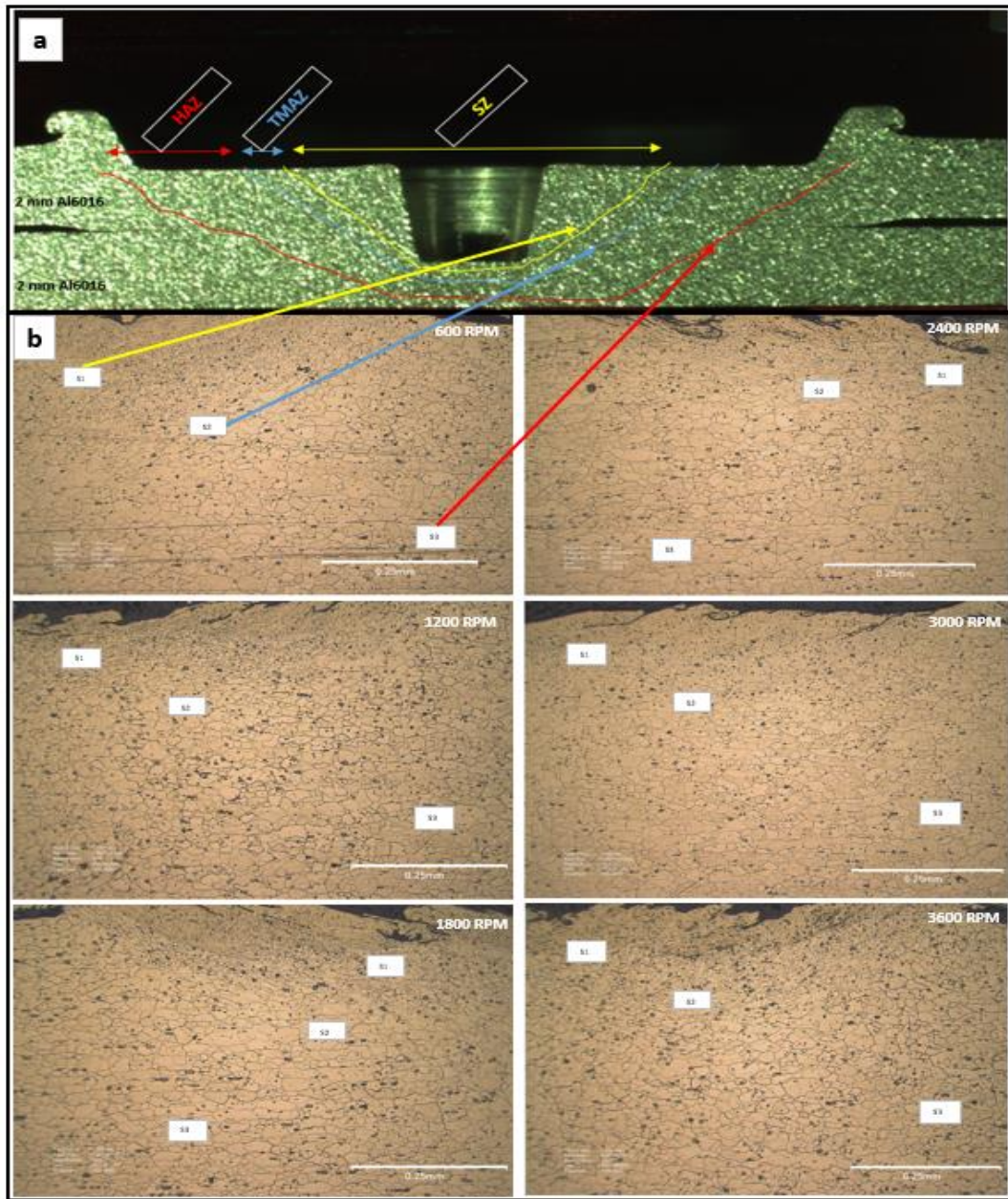
Şekil 10. SKNK a) kesit alanları, b) birleştirme iç bölge ölçüsel değişkenlikler

Yükleme koşullarında, mikro çatlaklar kancanın ucundaki kısmen bağlı bölgede başladığı ve nokta bağlantı arayüzünde yatay yönde yayıldığı aynı zamanda SZ'yi keserek arızaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Alt tabakalardaki iki eklemnin kırılma yüzeyi, ana metallere kıyasla çok küçük derin çukurlar açısından tipik olarak sünek özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Alt ve üst tabakanın arasındaki boşluk ısı girdisinin artmasıyla arttığı görülmüştür. En fazla açıklık 3600 rpm deki birleştirmelerde 0.24 mm olurken en düşük ara mesafe 600 rpm deki birleşmede 0.15 mm olarak görülmüştür.

600 ve 1200 rpm hızlarında çatlak yönü üst saca doğru ilerlerken diğer hızlarda alt saca doğru ilerlediği tespit edilmiştir. En uzun çatlak 600 rpm hızda, en kısa çatlak 3600 rpm hızda olduğu görülmüştür.

3.4. Mikro yapıların incelenmesi

Şekil 11(a), çeşitli parametrelerde SKNK işlemi ile elde edilen farklı bölgeleri açıklığa kavuşturmak için optik bir mikroskop kullanılarak incelenen konumları (S1-S3) göstermek için SKNK bağlantılarının enine kesiti için temsili bir çizim örneğidir. Şekil 11(b)'deki S1, S2, S3'teki optik mikrograflar, SKNK'dan sonra 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'lik farklı dönüş hızları kullanılarak 4 sn'lik sabit bir bekleme süresinde verilen çeşitli SKNK bölgelerini (SZ, TMAZ ve HAZ) göstermektedir.



Şekil 11. a) Enine kesit görseli, b) SKNK bölgesinin mikroyapı incelemesi için seçilen noktaların (S1–S3) konumları

Ana metal ve S.Z bölgelerinin mikroyapı analizi, tane morfolojileri ve boyutlarında belirgin değişiklikleri Şekil 11’de doğrulamaktadır. AL6016 ana metal levhalarının uzatılmış taneleri, uygulanan tüm parametrelerde dar bir aralık dağılımında eşit tanelere evrilmektedir. Tanelerin morfolojisindeki ve boyutundaki bu değişiklik, SZ yoluyla dinamik yeniden kristalleşme ile açıklanabilir [15,26,27,33]. Yaşanan yüksek sıcaklık ve bu yüksek sıcaklıktaki gerinim miktarı, dinamik yeniden kristalleşmenin gerçekleşmesine izin verdiği bulunmuştur. Alüminyumun SKNK'nın, dinamik yeniden kristalleşme yoluyla yeni ince tane yapısının oluşumuna neden olan yüksek bir sıcaklık ve yüksek gerinim oranı ile sonuçlandığı bildirilmiştir [30,33]. Alüminyumun SKNK sırasında, yukarıda belirtildiği gibi, sıcaklık deneyimi 210 ila 420 °C arasında değişir ve bu, yaşanan yüksek gerinim hızında dinamik yeniden kristalleşmeye izin verecek kadar yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylece, 2 mm AL6016 BM'nin tane boyutu, sırasıyla 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'de punta kaynaklı bağlantıların karıştırma bölgeleri için tane boyutunda küçülme olduğu görülmüştür. Şekil 11, Isı girdisindeki artışa bağlı olarak dönüş hızı 600'den 3600'e çıkarılarak SZ'nin ortalama tane boyutu arttırılmıştır. BM'lerdeki (Fe, Mn)₃SiAl₁₂'nin iri parçacıkları, SZ'deki karıştırma etkisi nedeniyle küçük parçacıklara ayrılmış ve alüminyum matris içinde yeniden dağıtılmıştır, oysa ince çökelti (Mg₂Si) SZ'de kabadır, bu da kaynağın termal döngüsü sırasında çözünme ve yeniden büyümeye, ardından hava soğutmasına açıklanabilir [27,34]. Ayrıca, Şekil 11(S2)'de TMAZ tanecikleri takım malzemesinin karıştırma hareketi sırasında malzeme akışı ile birlikte gözle görülür şekilde döndürülür ve deforme olduğu görülmüştür. Şekil 11(S3)'de HAZ'daki tane boyutu, plastik deformasyondan değil, sürtünme ısı oluşumundan etkilendiği tespit edilmiştir. Böylece, BM tane boyutuna kıyasla HAZ'da bir tane büyümesi gözleneceği düşünülmektedir. SKNK işlemi sırasında HAZ ve TMAZ'daki termal maruziyet, çökelti kabaşmasına neden olduğu ile açıklanabilir. Son olarak, farklı punta kaynak bölgelerinin (SZ, TMAZ, HAZ) tane boyutunun, diğer proses parametreleri sabit tutulduğunda dönüş hızı ile doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 11'de verildiği gibi, tüm birleştirmelerin birleşim bölgelerinde SZ en ince tane yapısına HAZ en kalın tane yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

4. Sonuçlar

Çalışmada, 2 mm'lik farklı AL6016 kalınlıktaki levhalar, 4 sn sabit bekleme süresinde ve 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'lik farklı dönüş hızlarında sürtünme karıştırma puntası kaynaklı hale getirildi. Punta kaynaklı bağlantılar, makro, mikroyapı, sertlik ve çekme kesme testi ve kırılma yüzeyi açısından karakterize edildi. Elde edilen sonuçlara dayanarak, aşağıdaki sonuçlar özetlenebilir;

4 sn'lik sabit bekleme süresi ve 600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'lik farklı dönüş hızlarında uygulanan SKNK parametreleri, konfigürasyonunda AL6016 malzemesinin birleştirmeleri başarılı olduğu görülmüştür.

600 rpm dönüş hızının SKNK koşulunun, diğer punta kaynaklı bağlantıların yük taşıma kapasitesine kıyasla en yüksek çekme kesme yükünü (Rm:109 MPa) gösterdiği tespit edildi. Ayrıca 600 rpm birleştirmede en düşük çekirdek iç çapı 3.05 mm görülmüştür. Burada ısı artışı birleştirmenin mekanik özelliklerini azalttığını göstermektedir.

En yüksek sertlik değerleri, 600 rpm'de kaynaklanmış punta bağlantısının BM, SZ, TMAZ ve HAZ için sırasıyla 108 ± 2, 101 ± 3, 95 ± 3 ve 87 ± 5 HV_{0,1} olarak tespit edilmiştir. Ayrıca tüm birleş-

tirmelerde HAZ en düşük sertlik olan bölge olduğu görülmüştür. Isı artışının birleşim bölgesindeki sertliği olumsuz etkilediği görülmüştür.

600 ve 1200 rpm'lik en düşük dönüş hızında işlenen punta kaynaklı bağlantılarında gevrek, diğer hızlarda sünek kırılma modu görülmüştür.

Alt ve üst plakaların arasındaki boşluk ısı girdisinin artmasıyla arttığı görülmüştür. En fazla açıklık 3600 rpm deki birleştirmelerde 0.24 mm olurken en düşük ara mesafe 600 rpm deki birleşimde 0.15 mm olarak ölçülmüştür.

600, 1200, 1800, 2400, 3000 ve 3600 rpm'de punta kaynaklı bağlantıların SZ bölgesinde en ince tane yapısı, HAZ bölgesinde en kalın tane yapısı olduğu tespit edilmiştir.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı Ak-Pres Otomotiv A.Ş. 'ye teşekkürler.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Referanslar

- [1] Gronostajski, J., Marciniak, H., & Matuszak, A. (2000). New methods of aluminium and aluminium-alloy chips recycling. *Journal of materials processing technology*, 106(1-3), 34-39.
- [2] Ceschini, L. O. R. E. L. L. A., Boromei, I. U. R. I., Minak, G. I. A. N. G. I. A. C. O. M. O., Morri, A. L. E. S. S. A. N. D. R. O., & Tarterini, F. A. B. R. I. Z. I. O. (2007). Effect of friction stir welding on microstructure, tensile and fatigue properties of the AA7005/10 vol.% Al₂O₃p composite. *Composites science and technology*, 67(3-4), 605-615.
- [3] Charit, I., & Mishra, R. S. (2005). Low temperature superplasticity in a friction-stir-processed ultrafine grained Al-Zn-Mg-Sc alloy. *Acta Materialia*, 53(15), 4211-4223.
- [4] Commin, L., Dumont, M., Masse, J. E., & Barrallier, L. (2009). Friction stir welding of AZ31 magnesium alloy rolled sheets: Influence of processing parameters. *Acta materialia*, 57(2), 326-334.
- [5] Elangovan, K., & Balasubramanian, V. (2008). Influences of tool pin profile and tool shoulder diameter on the formation of friction stir processing zone in AA6061 aluminium alloy. *Materials & design*, 29(2), 362-373.
- [6] El-Rayes, M. M., & El-Danaf, E. A. (2012). The influence of multi-pass friction stir processing on the microstructural and mechanical properties of Aluminum Alloy 6082. *Journal of Materials Processing Technology*, 212(5), 1157-1168.
- [7] Li, Y., Murr, L. E., & McClure, J. C. (1999). Flow visualization and residual microstructures associated with the friction-stir welding of 2024 aluminum to 6061 aluminum. *Materials Science and Engineering: A*, 271(1-2), 213-223.
- [8] Liu, G., Murr, L. E., Niou, C. S., McClure, J. C., & Vega, F. R. (1997). Microstructural aspects of the friction-stir welding of 6061-T6 aluminum. *Scripta materialia*, 37(3), 355-361.
- [9] Chai, F., Zhang, D. T., & Li, Y. Y. (2014). Effect of rotation speeds on microstructures and tensile properties of submerged friction stir processed AZ31 magnesium alloy. *Materials Research Innovations*, 18(sup4), S4-152.

- [10] Kulekci, M. K., Esme, U., & Buldum, B. (2016). Critical analysis of friction stir-based manufacturing processes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 85, 1687-1712.
- [11] Kwon, Y. J., Saito, N., & Shigematsu, I. (2002). Friction stir process as a new manufacturing technique of ultrafine grained aluminum alloy. *Journal of materials science letters*, 21(19), 1473-1476.
- [12] Peel, M., Steuwer, A., Preuss, M., & Withers, P. J. (2003). Microstructure, mechanical properties and residual stresses as a function of welding speed in aluminium AA5083 friction stir welds. *Acta materialia*, 51(16), 4791-4801.
- [13] Rhodes, C. G., Mahoney, M. W., Bingel, W. H., & Calabrese, M. (2003). Fine-grain evolution in friction-stir processed 7050 aluminum. *Scripta materialia*, 48(10), 1451-1455.
- [14] Santella, M. L., Engstrom, T., Storjohann, D., & Pan, T. (2005). Effects of friction stir processing on mechanical properties of the cast aluminum alloy A356. *SAE transactions*, 599-603.
- [15] Sen, U., & Sharma, K. (2016). Friction stir processing of aluminum alloys: A literature survey. *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology (IJSRSET)*, 2(2).
- [16] Su, J. Q., Nelson, T. W., Mishra, R., & Mahoney, M. J. A. M. (2003). Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminium. *Acta materialia*, 51(3), 713-729.
- [17] Thomas, W. M., & Nicholas, E. D. (1997). Friction stir welding for the transportation industries. *Materials & design*, 18(4-6), 269-273.
- [18] De Caro, D., Tedesco, M. M., Pujante, J., Bongiovanni, A., Sbrega, G., Baricco, M., & Rizzi, P. (2023). Effect of Recycling on the Mechanical Properties of 6000 Series Aluminum-Alloy Sheet. *Materials*, 16(20), 6778.
- [19] Wang'ombe, D. N., Mose, B. R., Maranga, S. M., & Mbuya, T. O. (2021). Effects of friction stir welding on microstructure and mechanical properties of extruded secondary aluminum 6061 alloy. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 52(3), 270-278.
- [20] Mubiayi, M. P., & Akinlabi, E. T. (2016). Evolving properties of friction stir spot welds between AA1060 and commercially pure copper C11000. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(7), 1852-1862.
- [21] Garg, A., & Bhattacharya, A. (2017). Strength and failure analysis of similar and dissimilar friction stir spot welds: Influence of different tools and pin geometries. *Materials & Design*, 127, 272-286.
- [22] Tunçel, O., Tutar, M., & Bayram, A. (2020). Effect of tool pin profile on the hook geometry and mechanical properties of a friction stir spot welded AA6082-T6 aluminum alloy. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, 45(2), 233-248.
- [23] Shen, Z., Ding, Y., & Gerlich, A. P. (2020). Advances in friction stir spot welding. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 45(6), 457-534.
- [24] Ahmed, M. M. Z., Wynne, B. P., Rainforth, W. M., Addison, A., Martin, J. P., & Threadgill, P. L. (2019). Effect of tool geometry and heat input on the hardness, grain structure, and crystallographic texture of thick-section friction stir-welded aluminium. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50, 271-284.
- [25] Ahmed, M. M., Ataya, S., El-Sayed Seleman, M. M., Mahdy, A. M., Alsaleh, N. A., & Ahmed, E. (2020). Heat input and mechanical properties investigation of friction stir welded aa5083/aa5754 and aa5083/aa7020. *Metals*, 11(1), 68.
- [26] Atak, A., Sik, A., & Ozdemir, V. (2018). Thermo-mechanical modeling of friction stir spot welding and numerical solution with the finite element method. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5(2), 257275.

- [27] Wiedenhof, A. G., Amorim, H. J. D., Rosendo, T. D. S., Tier, M. A. D., & Reguly, A. (2018). Effect of heat input on the mechanical behaviour of Al-Cu FSW lap joints. *Materials Research*, 21(4),.
- [28] Ahmed, M. M., IA Habba, M., Jouini, N., Alzahrani, B., Seleman, M. M. E. S., & El-Nikhaily, A. (2021). Bobbin tool friction stir welding of aluminum using different tool pin geometries: Mathematical models for the heat generation. *Metals*, 11(3), 438.
- [29] Ataya, S., Ahmed, M. M., El-Sayed Seleman, M. M., Hajlaoui, K., Latief, F. H., Soliman, A. M., ... & Habba, M. I. (2022). Effective range of FSSW parameters for high load-carrying capacity of dissimilar steel A283M-C/brass CuZn40 joints. *Materials*, 15(4), 1394.
- [30] Aydin, H., Tuncel, O., Umur, Y. E. L. İ. Z., Tutar, M. Ü. M. İ. N., & Bayram, A. (2017). Effect of welding parameters on microstructure and mechanical properties of aluminum alloy AA6082-T6 friction stir spot welds.
- [31] Abdul-Maksoud, M., Ahmed, M. Z., Seleman, M. M. E. S., & Ammer, A. M. (2022). Effect of dwelling time and plunge depth on the joint properties of the dissimilar friction stir spot welded aluminum and steel. *Journal of Engineering Research*, 10(2B), 264-279.
- [32] Xie, G. M., Cui, H. B., Luo, Z. A., Yu, W., Ma, J., & Wang, G. D. (2016). Effect of rotation rate on microstructure and mechanical properties of friction stir spot welded DP780 steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 32(4), 326-332.
- [33] Ohashi, R., Fujimoto, M., Mironov, S., Sato, Y. S., & Kokawa, H. (2009). Effect of contamination on microstructure in friction stir spot welded DP590 steel. *Science and Technology of Welding and Joining*, 14(3), 221-227.
- [34] Zhu, R., Gong, W. B., & Cui, H. (2020). Temperature evolution, microstructure, and properties of friction stir welded ultra-thick 6082 aluminum alloy joints. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 108, 331-343.

Research Article

Hybrid CNN-LSTM Model for Accurate Long-Term and Short-Term Temperature Prediction: A Case Study for Bingöl and Tunceli

Anıl UTKU 

Received: 11.09.2024

Accepted: 10.12.2024

Munzur University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering,
Tunceli, Türkiye; anilutku@munzur.edu.tr

Abstract: Extreme and sudden weather events experienced with global warming and climate change reveal the importance of accurate air temperature prediction. For this reason, it can be used to optimize decision-making processes for a wide range of applications from health and agricultural planning to energy consumption strategies. Artificial intelligence methods are successfully applied in many application areas due to their flexibility and efficiency. Traditional weather forecasting models are inefficient in detecting sudden fluctuations and complex, irregular patterns in data. Artificial intelligence methods overcome these limitations thanks to their ability to process big data and capture long-term temporal dependencies. In this study, the aim is to predict future temperature changes more accurately by capturing patterns in past data with the developed CNN-LSTM hybrid model. The developed hybrid model is compared in detail with RF, SVM, CNN, and LSTM. The compared models were tested using daily average temperature data between 1961-2024 and hourly temperature data between 2020-2024. Experiments have shown that CNN-LSTM outperforms the compared models with R^2 value above 0.97 in all scenarios.

Keywords: air temperature prediction; deep learning; machine learning; CNN; LSTM

Uzun ve Kısa Vadeli Sıcaklık Tahmini İçin Hibrit CNN-LSTM Modeli: Bingöl ve Tunceli İçin Bir Vaka Çalışması

Özet: Küresel ısınma ve iklim değişikliği ile birlikte yaşanan aşırı ve ani hava olayları, hava sıcaklığının doğru bir şekilde tahminin önemini ortaya koymaktadır. Bu sebeple sağlık ve tarımsal planlamadan enerji tüketim stratejilerine kadar geniş bir uygulama alanı için karar verme süreçlerinin optimize edilmesinde kullanılabilir. Yapay zekâ yöntemleri, esneklikleri ve verimlilikleri sebebiyle birçok uygulama alanında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Geleneksel hava tahmin modelleri, verilerdeki ani dalgalanmaları ve karmaşık, düzensiz örüntüleri tespit etmede verimsiz kalmaktadır. Yapay zekâ yöntemleri büyük verileri işleme ve uzun-vadeli zamansal bağımlılıkları yakalayabilme kabiliyetleri sayesinde bu sınırlılıkların üstesinden gelmektedir. Bu çalışmada geliştirilen CNN-LSTM hibrit model ile geçmiş verilerdeki örüntüleri yakalayıp gelecekteki sıcaklık değişimlerini daha doğru bir şekilde tahmin etmek amaçlanmıştır. Geliştirilen hibrit model RF, SVM, CNN ve LSTM ile detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan modeller 1961-2024 tarihleri arasındaki günlük ortalama sıcaklık verileri ve 2020-2024 tarihleri arasındaki saatlik sıcaklık verileri kullanılarak test edilmiştir. Deneyler, CNN-LSTM'nin tüm senaryolarda 0,97'nin üzerinde R^2 değeri ile karşılaştırılan modellerden daha başarılı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: hava sıcaklık tahmini; derin öğrenme; makine öğrenmesi; CNN; LSTM

1. Introduction

Since the beginning of human history, weather conditions have significantly affected human life. People began to make weather predictions, observe, and predict in ancient times [1]. In ancient times, observations were based on the positions of celestial bodies and stars [2]. Weather prediction methods and accuracy have also increased with technological developments. From the first observations to the present day, the development of technologies has led to a significant development of weather prediction methods. Today, weather prediction is essential in many areas of our lives. Sectors such as agriculture, transportation, energy production, and tourism make plans using weather prediction data [3]. In addition, weather prediction is also essential for predicting and preventing natural disasters. For example, weather prediction data helps to predict natural disasters such as storms, hurricanes, floods, and avalanches in advance and to take the necessary precautions. Meteorology can now make much more detailed and accurate predictions thanks to technological developments [4]. In addition, weather prediction data has become instantly accessible through smartphones and other devices. In this way, people can follow weather conditions and plan accordingly.

Weather prediction is the study of predicting meteorological events that can be seen in a particular country, region, or center within a certain period using subjective or objective methods based on observations and analyses [5]. Weather prediction has three stages: observation, analysis, and prediction [6]. In weather prediction, observations are obtained from ground observations, ship observations, upper atmosphere observations, radar data, satellite images, and data from meteorological stations. The collected ground level and upper atmosphere observation data are processed on maps during the analysis process [7]. Experts evaluate the ground, sky, satellite, radar, and numerical prediction analyses during the prediction process, create weather prediction reports, and make meteorological inferences.

Weather predictions from analyzing meteorological observation data directly affect decision-making processes in many application areas such as agriculture, economy, daily life, tourism, transportation, and energy management [3]. Accurate weather prediction is vital in increasing efficiency and effectiveness in the mentioned sectors and minimizing the risks that natural disasters may cause. In the tourism sector, route planning depends on weather conditions, possible disruptions in transportation, and crop growth and harvest in agricultural activities depend on temperature and weather conditions [8]. Similarly, animal health and meat and milk yield in animal husbandry activities are directly related to weather conditions and temperature. In addition, increased air conditioning use in high temperatures and increased natural gas and fossil fuel use in low temperatures are directly related to air quality and energy management [9].

Traditional methods used in air temperature prediction are based on statistical, mathematical, and physical models. However, traditional models may be inefficient in dealing with increasing data [10]. For this reason, artificial intelligence methods are prominent in weather prediction. With the increasing effects of climate change, the consistency of weather predictions is becoming more critical.

The role of artificial intelligence in increasing the consistency rate in predictions also comes to the fore. Artificial intelligence can make more accurate, more precise, and more efficient weather predictions than traditional methods with its speed and ability to analyze past weather events [11]. Thanks to its capacity to process big data and its ability to learn complex relationships, artificial intelligence methods overcome the limitations of traditional methods. Artificial intelligence methods can determine future temperature trends for a specific city or region by analyzing past weather data [12]. In addition, artificial intelligence methods increase prediction performance with new data provided since they can learn without requiring human intervention. In this way, it can quickly adapt to changing climate conditions or sudden weather events.

In this study, the CNN-LSTM hybrid model was created to increase weather prediction performance and efficiency. The developed model was compared extensively with RF, SVM, CNN, and LSTM. The novelty of this study can be summarized as follows:

- A data-driven approach was presented for predicting 65-year daily mean temperature values and 5-year hourly temperature values for Bingöl and Tunceli.
- A hybrid CNN-LSTM model was created for long-term and short-term weather temperature prediction.
- CNN-LSTM was compared in detail with efficient and popular methods such as RF, SVM, CNN, and LSTM.
- This is the first study in the literature using this dataset.

2. Related Works

Aydin et al. presented a comparative analysis of deep learning models using air quality data from 15 stations located in the central Anatolia region and its surroundings [13]. In the study, an LSTM-based model was developed for predicting PM₁₀ concentration. Experiments showed that the LSTM outperformed the compared deep learning model.

Bekkar et al. presented a comparative analysis of deep learning models for air quality prediction [14]. In the study, hybrid models were created using CNN and LSTM and CNN and GRU models. The created hybrid models were compared with base models and Bidirectional LSTM. Experiments showed that CNN-LSTM outperformed the benchmark models with 0.989 R² in daily forecasting and 0.979 R² in weekly forecasting.

Ay, and Ekinci presented a comparative analysis of XGBoost, LSTM, and Artificial Neural Network (ANN) models to predict ozone levels in Kocaeli, Sakarya, and Çanakkale cities [15]. The study used approximately four years of hourly observation data between 2018-2021. Polluting parameters PM₁₀, SO₂, NO, NO₂, and O₃ were used as inputs for the modeling. Experiments showed that LSTM has 0.94 R² for Kocaeli, 0.83 R² for Sakarya, and 0.94 R² for Çanakkale.

Karabulut and Topçu presented a comparative analysis of SVM and LSTM to predict the air temperature of Kars province [16]. The study used monthly and daily observation values between 2010 and 2021. Experiments showed that LSTM outperformed SVM, with 0.9867 R² in monthly prediction and 0.9937 R² in daily prediction.

Subbiah et al. proposed the BFS-Bi-LSTM model for wind speed estimation, which eliminates non-linearity, dimensionality, uncertainty, and overfitting problems [17]. They compared the proposed

model with LSTM, BFS-LSTM, MLP, and BFS-MLP models. The developed model showed better performance than the compared models with 0.530 MAE, 0.784 RMSE, and 0.8766 R².

Shakya et al. developed a prediction model using Gated Recurrent Unit and Encoder-Decoder models for predicting PM_{2.5} concentrations in New Delhi [18]. Approximately three years of New Delhi's 1-hour, 8-hour, and 24-hour data were used in the study. Experiments were carried out for different combinations of parameters: meteorological data, motor vehicle data, and emission values. The developed model was compared with XGBoost, LSTM, ANN, and RF. Experiments showed that the created model had the most successful results, with 0.959 R² in the 1-hour weather forecast.

Esager and Ünlü presented an applied analysis of CNN, GRU and LSTM for the prediction of hourly PM_{2.5} concentrations of Tripoli [19]. The dataset used in the study consists of 3-month, hourly PM_{2.5} observation data. Experiments were performed with different node numbers for the compared models. Experiments showed that CNN outperformed the compared models with 0.04 Mean Absolute Percentage Error (MAPE).

The studies in the reviewed literature demonstrate the advantages and effectiveness of various deep-learning models in weather and air quality forecasting. The literature has consistently shown that models such as LSTM, CNN-LSTM, and hybrid methods outperform traditional methods in terms of accuracy and efficiency. Deep learning models are more effective for processing complex patterns in nonlinear and large datasets.

The CNN-LSTM hybrid model developed in this study is a significant step forward in improving temporal and spatial weather prediction accuracy. This model's success underscores the potential of combining deep learning architectures to enhance forecasting performance in complex weather systems. It also reinforces the promising trajectory of related studies in this field, offering optimism for the future of weather and air quality prediction.

3. Material and Method

This section explains the dataset used, compared traditional methods and created hybrid CNN-LSTM model in detail. It explains the analysis of 65-year daily average temperature values and 5-year hourly temperature data belonging to Bingöl and Tunceli provinces and the data pre-processing process. It emphasizes the basic structures of the traditional prediction methods LR, RF, SVM, CNN, LSTM, and CNN-LSTM models and their performances in temperature prediction. Finally, the structure and development process of the hybrid CNN-LSTM model created in this study are explained.

3.1. Dataset

This study used real-time air temperature data provided by the 13th Regional Directorate of Meteorology, Elazığ. The daily average temperature data provided cover the period of April 1961-2024. Hourly air temperature data cover April 2020-April 2024. Figure 1 shows the daily average temperature values change for Bingöl and Tunceli for 1961-2024.

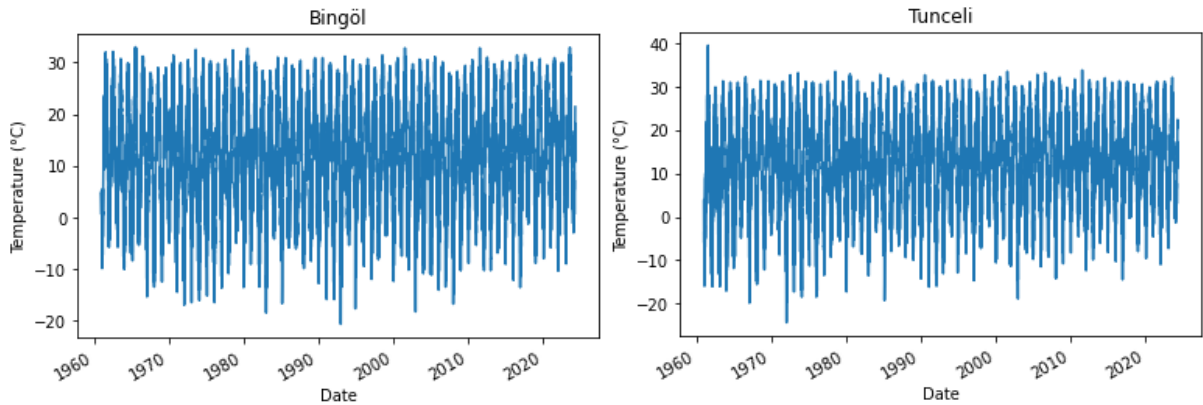


Figure 1. The change in daily average temperature values for Bingöl and Tunceli for the period of 1961-2024

Figure 2 shows the change in hourly temperature values for Bingöl and Tunceli for the date range April 2020-April 2024.

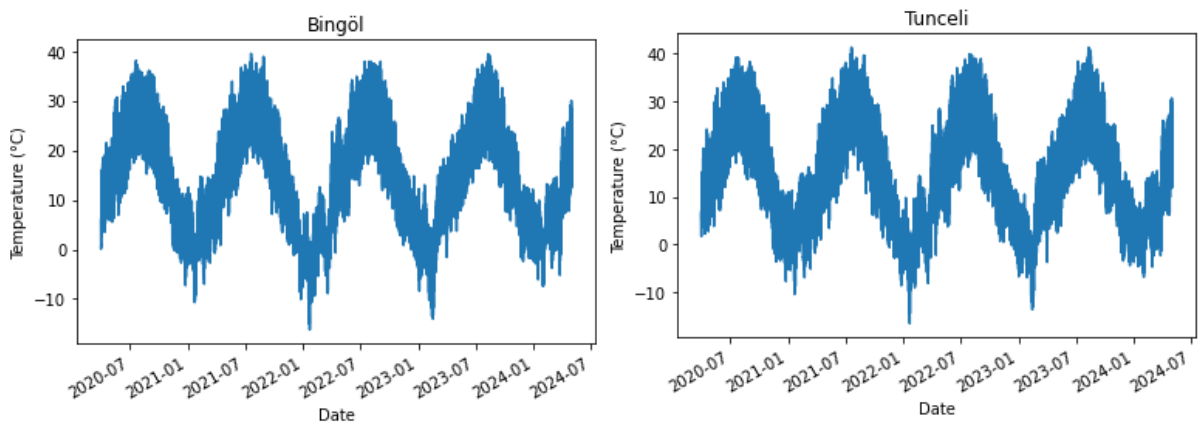


Figure 2. The change in hourly temperature values for Bingöl and Tunceli for April 2020-April 2024

Table 1 shows the minimum, average and maximum temperature values for daily average temperature values (1961-2024) and hourly temperature values (April 2020-April 2024).

Table 1. Temperature values

Temperature	Daily average temperature (1961-2024)		Hourly temperature (2020-2024)	
	Bingöl	Tunceli	Bingöl	Tunceli
Min	-20.70	-24.40	-16.20	-16.50
Mean	12.24	12.79	13.96	14.08
Max	33.00	39.50	39.50	41.20

As seen in Table 1, the column with daily average temperature values shows the lowest, mean, and highest average temperature values for Bingöl and Tunceli. The hourly temperature column shows the lowest, mean, and highest temperature values observed according to hourly temperatures. The lowest average temperature between 1961-2024 was recorded as -20.70 for Bingöl and -24.40 for Tunceli. These temperature values show the average, and it is concluded that night temperatures are lower, especially. According to the hourly temperature values between 2020-2024, the lowest temperature was measured as -16.20 for Bingöl and -16.50 for Tunceli. However, the most alarming trend is the increase in summer and winter temperatures in recent years due to the effect of global warming.

3.2. Prediction Models

LR is a machine learning model used to express a dependent variable with a linear model by one or more independent variables [20]. The main purpose is to understand the relationship between the dependent variable and the independent variables and to predict the value of the dependent variable using this relationship. LR uses $y_i = \beta_0 + \beta_1 * x_i + \varepsilon$ equation. In this equation, x_i refers to the observations of the independent variable and y_i the observations of the dependent variable. The β_0 fixed coefficient refers to the β_1 slope coefficient. ε refers to the difference between real values and predicted values. X refers to the independent variable and Y refers to the dependent variable [21].

RF is a machine learning model that is formed by combining many decision trees. Each decision tree is trained on a randomly sampled subset of data, and these trees are created with random features [22]. This process ensures that the trees are independent of each other and can make different decisions. Each decision tree makes its prediction. In classification problems, each tree makes a class prediction, and the class with the most votes is the final prediction of the model. In regression problems, the final result is obtained by taking the average of the predictions of the trees [23].

SVM is used to classify data as belonging to a particular class. SVM works to separate data with a line or hyperplane [24]. This line or hyperplane is chosen to separate the data as best as possible. SVM works by maximizing the distance between two classes on this line or hyperplane. SVM can be used to classify both linear and non-linear data. Linear data is data that a line can separate. Non-linear data cannot be separated by a line [25]. SVM uses different kernel functions to classify non-linear data as well.

CNN, which is used in the form of 1D in the time series, effectively removes local patterns in the data [26]. In the time series context, trends and patterns in the data are removed at a particular time. Convolution layers make the property subtraction by processing the data in a rocking window of a specific size. Pooling layers reduce the data size to learn more general features [27]. Full-linked layers are used to learn the features of higher levels than those extracted by conviction, and pooling layers are used to learn and create final predictions.

The primary purpose of the LSTM is to solve the problem of learning long-term addictions in Recurrent Neural Network (RNN) models. Although RNNs theoretically have the potential to learn long-term addictions, they may encounter problems with the disappearance of a gradient in practice [28]. LSTM can solve these problems with unique cell structures (forgetting, input, and output), keep the information in memory for long periods of time, and use it when necessary [29]. These cells de-

termine what to remember and what to forget. If the incoming input is trivial, it is forgotten; if it is essential, it is transferred to the next stage. Decide which information will be kept or forgotten. Information from the previous hidden layer and current information passes through the Sigmoid activation function [30]. The closer the value is to 0, the more forgotten it will be; the closer to 1, the more it will be held.

3.3. Developed Hybrid Prediction Model

The dataset used in this study is a time series data consisting of daily and hourly air temperature observation values. For this reason, it is necessary to transform the dataset into regression problem structure. The sliding window method was used for this purpose. This method ensures that the given input is set to the specified window size, and the data point in the next time step is set as output. For instance, if the window size is 3, t_1 , t_2 and, t_3 will be the input, and t_4 will be the output, as shown in Fig. 3.

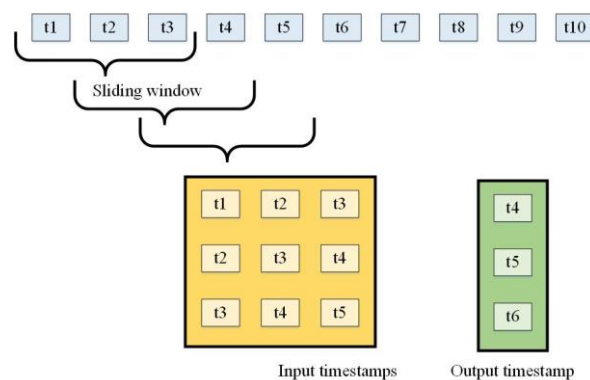


Figure 3. Transform the dataset into regression problem

Experimental studies showed that the lowest error rates were obtained when the sliding window size was 9. After transforming the data into the regression problem structure, it was scaled using MinMaxScaler. 20% of the dataset was used for testing and 80% for training. 10% of the train data was used for hyper-parameter optimization. For each compared model to achieve the most successful result, the hyper-parameters of the models were adjusted using grid search. Grid Search attempts to find the best combination of certain hyperparameters to improve the performance of models. This method systematically tries all possible combinations of the specified hyperparameter ranges and selects the most suitable parameter set. When applying Grid Search, the hyperparameter space is first determined. Then, parameter values are defined and all combinations are tried and the most successful hyperparameter combination is selected. Developed CNN-LSTM model architecture is seen in Figure 4.

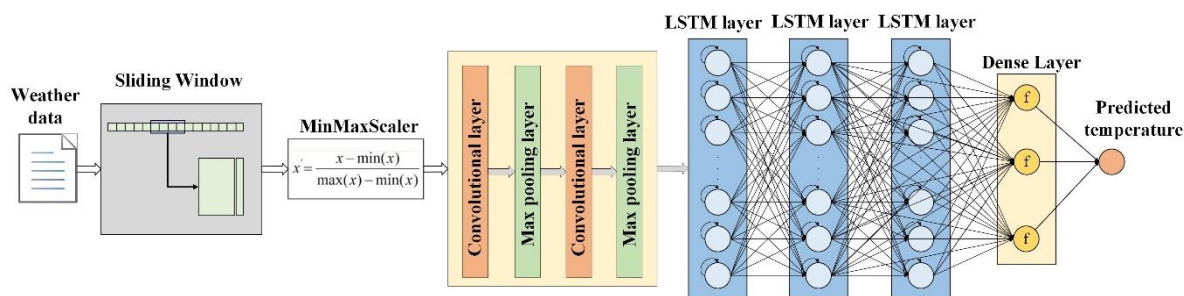


Figure 4. Developed hybrid CNN-LSTM model

CNN is responsible for extracting features in time series data and learning the relationships and patterns between the data. LSTM enables increasing prediction performance by learning long- and short-term dependencies between data. CNN-LSTM takes daily or hourly air temperature observation values as input. After the data is transformed into a regression problem structure using a sliding window, it is scaled using the MinMax scaler. The CNN component uses convolution layers to discover patterns in the data and perform feature extraction. The LSTM component models complex relationships in the data by processing feature maps sent from the CNN. In this way, LSTM learns the data's long and short-term dependencies. Grid search is used to optimize the hyper-parameters of CNN-LSTM. The number of convolutional layers for the CNN component is 2; the activation function is ReLU, the pool size is 2, and the number of filters is 64. The LSTM component has 128 neurons, and the Adam optimizer was used. The dropout rate is 0.2, the epoch is 50, and the batch size is 64.

4. The Experimental Results

In this study, RMSE, MAE and R² metrics were used to evaluate the models. RMSE, MAE, and R² are statistical metrics used to measure the predictive performance of a model. They are used to analyze the difference between the predicted values and the actual values, especially in regression problems. RMSE is the root mean square of the errors between the predicted values and the actual values. MAE is the mean of the absolute values of the differences between the predicted values and the actual values. R² measures how well the model explains the relationship between the independent variables and the dependent variable. R² expresses the explanatory power of the model.

Experimental results for the average temperature values for Bingöl and Tunceli between 1961-2024 are shown in Table 2 and Figure 5.

Table 2. Experiments for the average temperature values for Bingöl and Tunceli between 1961-2024

	Bingöl			Tunceli		
Model	RMSE	MAE	R ²	RMSE	MAE	R ²
LR	1.650	1.253	0.973	1.635	1.248	0.976
RF	1.600	1.217	0.975	1.576	1.214	0.977
SVM	1.597	1.215	0.975	1.565	1.209	0.978
CNN	1.559	1.178	0.977	1.501	1.149	0.980
LSTM	1.462	1.160	0.981	1.351	1.050	0.985
CNN-LSTM	0.864	0.695	0.996	0.850	0.667	0.994

As seen in Table 2 and Figure 4, the CNN-LSTM hybrid model had 0.864 RMSE, 0.695 MAE and 0.996 R². For Tunceli, CNN-LSTM had 0.850 RMSE, 0.667 MAE and 0.994 R². Experiments showed that CNN-LSTM was quite successful in predicting the air temperature with an accuracy of approximately +/- 0.6 °C and a success rate of over 0.99 in daily average temperature prediction.

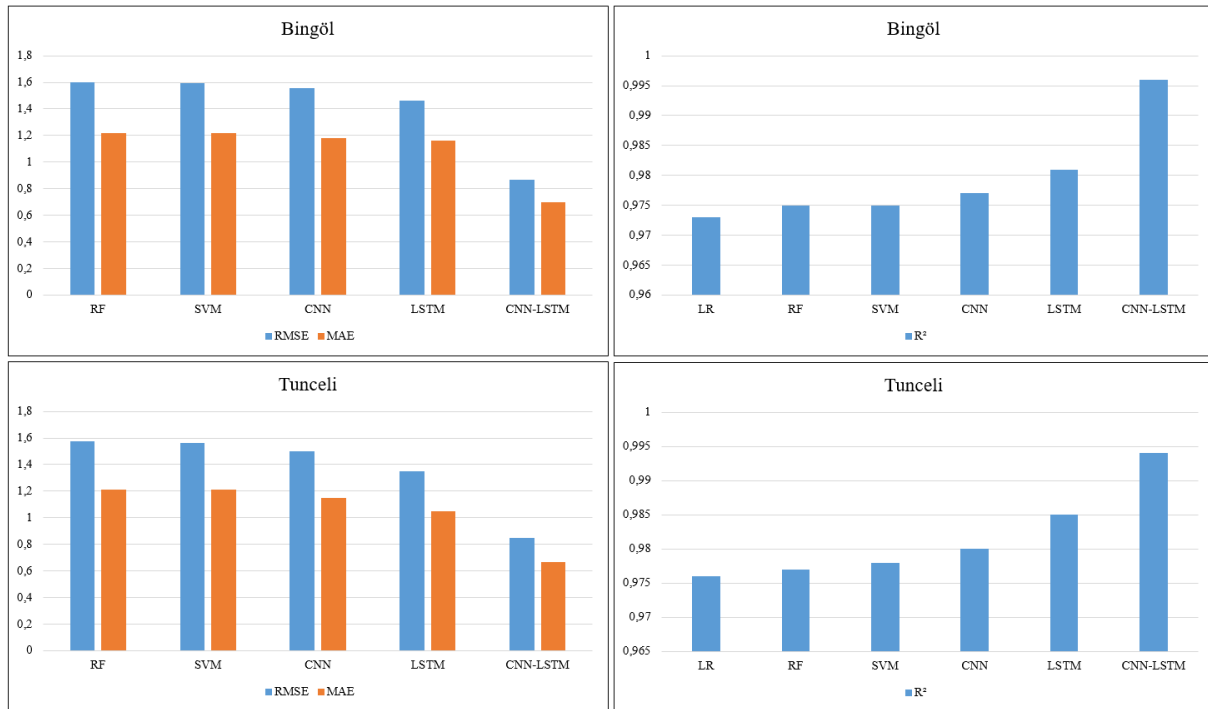


Figure 5. Experimental results for the average temperature values for Bingöl and Tunceli between 1961-2024

Experimental results for the hourly temperature values for Bingöl and Tunceli between 2020-2024 are shown in Table 3 and Figure 6.

Table 3. Experiments for the hourly temperature values for Bingöl and Tunceli between 2020-2024

Model	Bingöl			Tunceli		
	RMSE	MAE	R ²	RMSE	MAE	R ²
LR	0.987	0.700	0.990	1.138	0.814	0.987
RF	0.967	0.672	0.991	1.118	0.802	0.988
SVM	0.938	0.659	0.992	1.069	0.766	0.989
CNN	0.950	0.665	0.991	1.061	0.776	0.989
LSTM	0.836	0.612	0.993	1.011	0.730	0.991
CNN-LSTM	0.617	0.478	0.997	0.808	0.584	0.998

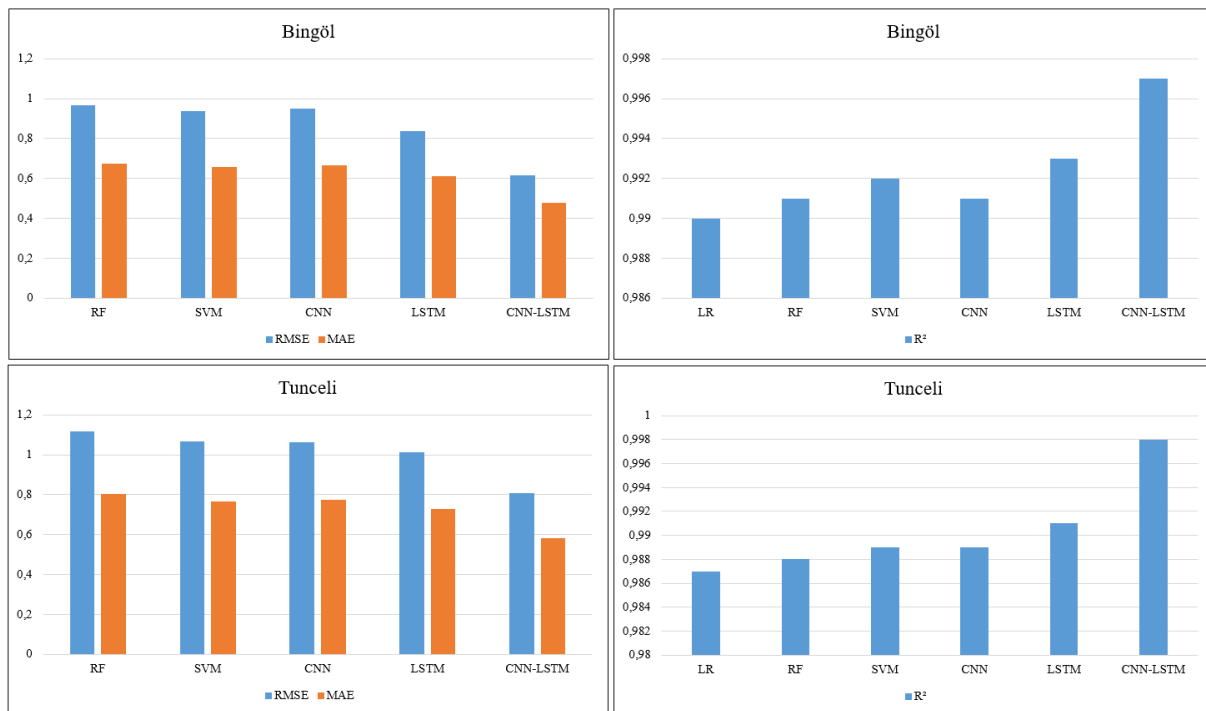


Figure 6. Experimental results for the hourly temperature values for Bingöl and Tunceli between 2020-2024

As seen in Table 2 and Figure 5, the CNN-LSTM hybrid model had 0.864 RMSE, 0.695 MAE and 0.996 R^2 . For Tunceli, CNN-LSTM had 0.850 RMSE, 0.667 MAE and 0.994 R^2 . Experiments showed that CNN-LSTM was quite successful in predicting the air temperature with an accuracy of approximately ± 0.6 °C and a success rate of over 0.99 in daily average temperature prediction.

CNN-LSTM outperformed the compared models due to its ability to capture complex temporal and spatial patterns. CNN is an effective model for extracting spatial and local patterns in data. By filtering the noise, CNN extracts important features from noisy and sudden weather data. LSTM improves the prediction quality by using the temporal patterns in this processed data. LSTM is effective in learning long-term temporal dependencies. From temperature data, CNN extracts essential features such as geographical changes, seasonal fluctuations, and abnormal weather events, enabling LSTM to process this information throughout the time series. Combining CNN and LSTM in a hybrid model enabled effective learning of both spatial and temporal patterns.

5. Conclusions

Air temperature forecast directly affects human behavior and the activities of various sectors. It is essential to accurately predict air temperature for tourism and daily activity planning, as well as for children, the elderly, and people with chronic diseases who are at risk in terms of health. In the agricultural sector, the growth and maturation of crops and the harvest time change according to the air temperature. Agricultural producers decide on irrigation, fertilization, and harvesting processes according to the estimated air temperature values. In the transportation sector, sudden weather changes such as icing or extreme heat in air, land, and sea transportation negatively affect transportation safety and cause disruptions in transportation. Similarly, in the energy production sector, air temperature is

directly effective. Temperature changes in the summer and winter increase energy consumption; therefore, planning for energy production and distribution is related to air temperatures.

With global warming and climate change, the importance of air temperature forecasts is increasing today. Climate anomalies increase the frequency of major temperature changes and extreme weather events. Therefore, making accurate long-term and short-term air temperature forecasts is important for predicting natural disasters and reducing their effects. For this reason, this study aims to increase forecast accuracy by using artificial intelligence methods. A hybrid CNN-LSTM model was developed using the prominent and efficient features of CNN and LSTM. The potential impact of this model on various sectors is significant. The developed model was comprehensively compared with RF, SVM, CNN, and LSTM. The compared models were tested using the average temperature data of Bingöl and Tunceli between 1961-2024 and hourly temperature data between 2020-2024. Experiments showed that CNN-LSTM was more successful than the compared models with above 0.97 R2 in all scenarios. This success underscores the potential of the CNN-LSTM model to revolutionize air temperature predicting and its impact on various sectors.

Conflict of Interest

The author reports no conflict of interest relevant to this article.

Research and Publication Ethics Statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Haldon, J., Chase, A. F., Eastwood, W., Medina-Elizalde, M., Izdebski, A., Ludlow, F., and Turner, B. L. (2020). Demystifying collapse: climate, environment, and social agency in pre-modern societies. *Millennium*, 17(1), 1-33.
- [2] Ôhashi, Y., and Orchiston, W. (2021). The evolution of local Southeast Asian astronomy and the influence of China, India, the Islamic world and the West. Exploring the History of Southeast Asian Astronomy: A Review of Current Projects and Future Prospects and Possibilities, 673-767.
- [3] Fathi, M., Hagi Kashani, M., Jameii, S. M., and Mahdipour, E. (2022). Big data analytics in weather forecasting: A systematic review. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 29(2), 1247-1275.
- [4] Dewitte, S., Cornelis, J. P., Müller, R., and Munteanu, A. (2021). Artificial intelligence revolutionises weather forecast, climate monitoring and decadal prediction. *Remote Sensing*, 13(16), 3209.
- [5] Neal, R., Guentchev, G., Arulalan, T., Robbins, J., Crocker, R., Mitra, A., and Jayakumar, A. (2022). The application of predefined weather patterns over India within probabilistic medium-range forecasting tools for high-impact weather. *Meteorological Applications*, 29(3), e2083.
- [6] Ren, X., Li, X., Ren, K., Song, J., Xu, Z., Deng, K., and Wang, X. (2021). Deep learning-based weather prediction: a survey. *Big Data Research*, 23, 100178.

- [7] Mohammed, A. S., Amamou, A., Ayevide, F. K., Kelouwani, S., Agbossou, K., and Zioui, N. (2020). The perception system of intelligent ground vehicles in all weather conditions: A systematic literature review. *Sensors*, 20(22), 6532.
- [8] Rahman, M. M., Nguyen, R., and Lu, L. (2022). Multi-level impacts of climate change and supply disruption events on a potato supply chain: An agent-based modeling approach. *Agricultural Systems*, 201, 103469.
- [9] Eom, J., Hyun, M., Lee, J., and Lee, H. (2020). Increase in household energy consumption due to ambient air pollution. *Nature Energy*, 5(12), 976-984.
- [10] Cifuentes, J., Marulanda, G., Bello, A., and Reneses, J. (2020). Air temperature forecasting using machine learning techniques: a review. *Energies*, 13(16), 4215.
- [11] Dewitte, S., Cornelis, J. P., Müller, R., and Munteanu, A. (2021). Artificial intelligence revolutionises weather forecast, climate monitoring and decadal prediction. *Remote Sensing*, 13(16), 3209.
- [12] Kadow, C., Hall, D. M., and Ulbrich, U. (2020). Artificial intelligence reconstructs missing climate information. *Nature Geoscience*, 13(6), 408-413.
- [13] Aydın, S., Taşyürek, M., and Öztürk, C. (2021). Derin Öğrenme Yöntemi ile İç Anadolu Bölgesi ve Çevresi Hava Kirliliği Tahmini. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (29), 168-173.
- [14] Bekkar, A., Hssina, B., Douzi, S., and Douzi, K. (2021). Air-pollution prediction in smart city, deep learning approach. *Journal of big Data*, 8, 1-21.
- [15] Ay, Ş., and Ekinci, E. (2022). Ozon Konsantrasyonlarını Modellemek için Makine Öğrenmesi ve Derin Öğrenme Yöntemlerinin Karşılaştırılması. *Journal of Intelligent Systems: Theory and Applications*, 5(2), 106-118.
- [16] Karabulut, M. A., and Topçu, E. (2022). Derin öğrenme tekniği kullanılarak Kars ilinin hava sıcaklık tahmini. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(4), 1174-1181.
- [17] Subbiah, S. S., Paramasivan, S. K., Arockiasamy, K., Senthivel, S., and Thangavel, M. (2023). Deep Learning for Wind Speed Forecasting Using Bi-LSTM with Selected Features. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 35(3).
- [18] Shakya, D., Deshpande, V., Goyal, M. K., and Agarwal, M. (2023). PM2.5 air pollution prediction through deep learning using meteorological, vehicular, and emission data: A case study of New Delhi, India. *Journal of Cleaner Production*, 427, 139278.
- [19] Esager, M. W. M., and Ünlü, K. D. (2023). Forecasting air quality in Tripoli: An evaluation of deep learning models for hourly PM2.5 surface mass concentrations. *Atmosphere*, 14(3), 478.
- [20] Hosseinzadeh, A., Baziar, M., Alidadi, H., Zhou, J. L., Altaee, A., Najafpoor, A. A., and Jafarpour, S. (2020). Application of artificial neural network and multiple linear regression in modeling nutrient recovery in vermicompost under different conditions. *Bioresource technology*, 303, 122926.
- [21] Tellez Gaytan, J. C., Ateeq, K., Rafiuddin, A., Alzoubi, H. M., Ghazal, T. M., Ahanger, T. A., and Viju, G. K. (2022). AI-Based Prediction of Capital Structure: Performance Comparison of ANN SVM and LR Models. *Computational intelligence and neuroscience*, 2022(1), 8334927.

- [22] Ghiasi, M. M., and Zendehboudi, S. (2021). Application of decision tree-based ensemble learning in the classification of breast cancer. *Computers in biology and medicine*, 128, 104089.
- [23] Carrizosa, E., Molero-Río, C., and Romero Morales, D. (2021). Mathematical optimization in classification and regression trees. *Top*, 29(1), 5-33.
- [24] Cervantes, J., Garcia-Lamont, F., Rodríguez-Mazahua, L., and Lopez, A. (2020). A comprehensive survey on support vector machine classification: Applications, challenges and trends. *Neurocomputing*, 408, 189-215.
- [25] Nie, F., Zhu, W., and Li, X. (2020). Decision Tree SVM: An extension of linear SVM for non-linear classification. *Neurocomputing*, 401, 153-159.
- [26] Utku, A. (2024). Hindistan'daki Turistik Şehirlerin İklim Değişkenlerinin Tahminine Yönelik Hibrit ConvGRU Modeli. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, 6(2), 165-176.
- [27] Celik, M. E. (2022). Deep learning based detection tool for impacted mandibular third molar teeth. *Diagnostics*, 12(4), 942.
- [28] Kuncan, F., Kaya, Y., Yiner, Z., and Kaya, M. (2022). A new approach for physical human activity recognition from sensor signals based on motif patterns and long-short term memory. *Biomedical Signal Processing and Control*, 78, 103963.
- [29] Landi, F., Baraldi, L., Cornia, M., and Cucchiara, R. (2021). Working memory connections for LSTM. *Neural Networks*, 144, 334-341.
- [30] Ali, M. H. E., Abdel-Raman, A. B., and Badry, E. A. (2022). Developing novel activation functions based deep learning LSTM for classification. *IEEE Access*, 10, 97259-97275.

Araştırma Makalesi

Beyhan Baraj Gölü'nde Yaşayan *Capoeta trutta* (HECKEL 1843)'nın Büyüme ve Üreme Özellikleri

Songül YÜCE^{1,*} , Ferhat DEMİROL¹ , Abdulsalam GÜN¹ , Buse FIDAN ÖZCAN¹ 
Fahrettin YÜKSEL² , Ahmet ALP³ 

Gönderim: 19.09.2024

Kabul: 18.12.2024

¹ Elazığ Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Elazığ, Türkiye;

songul.yuce@tarimorman.gov.tr; ferhat.demirol@tarimorman.gov.tr;

abdulsalam.gun@tarimorman.gov.tr; buse.fidanozcan@tarimorman.gov.tr

² Munzur Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Tunceli, Türkiye;

fahrettinyuksel@munzur.edu.tr

³ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye;

aalp@ksu.edu.tr

* Sorumlu yazar

Özet: Beyhan Baraj Gölü'nde Şubat 2022 ile Ocak 2023 tarihleri arasında farklı göz açıklıklarına sahip (36-55 mm) monofilament sade ağlar kullanılarak yapılan aylık avcılık çalışmaları sonucunda toplamda 642 adet *Capoeta trutta* örneği elde edilmiştir. Populasyonda, dişilerin erkeklere oranı 1:1.97 ve yaş dağılımı I-VIII arasında belirlenmiştir. Toplam uzunluk erkeklerde 12.20-32.90 cm ve dişilerde 12.60-35.60 cm; toplam ağırlık ise erkeklerde 16.50-305.50 g ve dişilerde 19.50-468.50 g; kondisyon değeri erkeklerde 0.79-1.38, dişilerde 0.57-2.32 olarak belirlenmiştir. Total boy ve ağırlık arasındaki ilişki erkeklerde $W=0.0086TL^{3.0224}$ dişilerde $W=0.0091TL^{3.0074}$ ve populasyonun tamamında $W=0.0086TL^{3.0224}$ belirlenmiştir. VBBP; $L_{\infty}=43.32$ cm, $k=0.16$ yıl⁻¹, $t_0=-1.72$ yıl, $W_{\infty}=760.72$ g olarak belirlenmiştir. GSI değerlerinin haziran ayında maksimum seviyeye çıktığı ve üreme zamanının haziran-temmuz aylarında olduğu belirlenmiştir. İlk olgunluk boyunun dişilerde 21.22 cm, erkeklerde 21.27 cm olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, *C. trutta*'nın sürdürülebilir balıkçılık faaliyetlerinin sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Beyhan Baraj Gölü; büyüme; üreme özellikleri; *Capoeta trutta*

Growth and Reproduction Characteristics of *Capoeta trutta* (HECKEL 1843) living in Beyhan Dam Lake

Abstract: A total of 642 *Capoeta trutta* specimens were obtained from Beyhan Dam Lake between February 2022 and January 2023 as a result of monthly fishing studies using monofilament plain nets with different mesh sizes (36-55 mm). In the population, the ratio of females to males was 1:1.97 and the age distribution was determined between I-VIII. Total length was 12.20-32.90 cm for males and 12.60-35.60 cm for females; total weight was 16.50-305.50 g for males and 19.50-468.50 g for females; condition value was 0.79-1.38 for males and 0.57-2.32 for females. The relationship between total length and weight was $W=0.0086TL^{3.0224}$ in males, $W=0.0091TL^{3.0074}$ in females and $W=0.0086TL^{3.0224}$ in the whole population. VBBP was determined as $L_{\infty}=43.32$ cm, $k=0.16$ year⁻¹, $t_0=-1.72$ year, $W_{\infty}=760.72$ g. GSI values were maximised in June and reproductive time was determined to be in June-July. The length at first maturity was 21.22 cm for females

and 21.27 cm for males. These findings are very important in terms of ensuring sustainable fishing activities of *C. trutta*.

Keywords Beyhan Dam Lake; growth; reproduction characteristics; *Capoeta trutta*

1. Giriş

Beyhan Barajı Gölü'nün inşasıyla oluşturulan rezervuar, balık popülasyonları için önemli bir yeni yaşam alanı haline gelmiştir. Ancak, bu tür rezervuarların oluşturulması balık popülasyonları farklı şekillerde etkileyebilir. Özellikle rezervuarlar oluşturulduğunda su seviyesi, su sıcaklığı, besin kaynaklarının miktarı ve dağılımı gibi faktörler değişebilmektedir. Barajda oluşan yeni habitatın balık popülasyonları üzerindeki etkilerini anlamak ve bu popülasyonları sürdürülebilir bir şekilde yönetmek için, balıkçılık biyolojisi çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Bu çalışmalar, baraj gölünün balıkçılık potansiyelini, av sezonlarını belirlemek, stokların korunması için önlemler almak ve balık popülasyonlarının sağlıklı bir şekilde büyümesini ve gelişmesini sağlamak için gereklidir [1].

Capoeta trutta'nın yayılım alanı genellikle Fırat ve Dicle havzasını kapsamaktadır. Bu türün farklı habitatlardaki popülasyon parametrelerine ilişkin birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Yopalak ve Yüksel [2], üreme özelliklerini; Başusta ve Çiçek [3], uzunluk-ağırlık ilişkisini; Oymak vd. [4], üreme özelliklerini; Kalkan [5], üreme ve büyüme özelliklerini; Patimar ve Farzi [6], habitat ve biyolojik özelliklerini; Aydın vd. [7], büyüme parametrelerini; Gündüz vd. [8], popülasyon özelliklerini; Niya vd. [9], büyüme özelliklerini; Doğu [10] büyüme özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta*'nın üreme dönemi, eşeyssel olgunluk boyu ve büyüme özellikleri ilk kez incelenmiştir. Elde edilen veriler, sürdürülebilir balıkçılık, av yasakları ve minimum boy sınırlarının düzenlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, sürdürülebilir balıkçılık faaliyetleri için temel veriler sağlarken, benzer ekosistemlerdeki balıkçılık yönetimi ve bilimsel literatüre de önemli katkılar sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmanın yürütüldüğü Beyhan Barajı, Elazığ'ın Palu ilçesinde, Murat Nehri üzerinde ve Palu ilçe merkezinin 15 km doğusunda, Beyhan Beldesi'nin ise 2.5 km kuzeydoğusunda yer almaktadır. İnşaatı Ekim 2014'te tamamlanan bu proje, 2015 yılında faaliyete geçmiştir. Beyhan Barajı, 582.10 MWe kurulu güce sahip olup, Türkiye'deki barajlar arasında en büyük dokuzuncu kurulu güce sahip olma özelliğine sahiptir. Aynı zamanda, Türkiye'nin özel işletmeleri içerisinde ikinci Hidro Elektrik Santrali unvanını taşımaktadır [11].



Şekil 1. Beyhan Baraj Gölü [12]

]

2.2. Metod

Bu araştırma kapsamında, örnekleme çalışmaları Şubat 2022-Ocak 2023 tarihleri arasında, Beyhan Baraj Gölü (Şekil 1)'nün farklı bölgelerinde (kıyı-litoral) tüm popülasyonu temsil edecek şekilde aylık örnekleme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı göz açıklığına sahip monofilament sade ağlar (36-55 mm) kullanılarak balık örnekleme yapılmıştır. Ayrıca Avrupa Birliği'nin belirlediği EN 14757 numaralı çoklu göz genişliğine sahip galsama ağları da balık örnekleme için kullanılmıştır. Balıkların vücut ağırlıkları (0.1 g) ile gonad ağırlıklarının (0.001 g) belirlenmesinde farklı hassasiyete sahip teraziler ve balıkların boy ölçümlerinde 1 mm ölçekli ölçüm tahtası kullanılmıştır. Balıkların yumurta çapları, oküler mikrometre kullanılarak tespit edilmiştir. Yaş tayinleri [13-14] dorsal yüzgeç ışınından alınan kesitin mikroskopta okunmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Kondisyon faktörünü hesaplamada [15] formülü kullanılmıştır.

$$K = \left[\frac{(Vücut\ ağırlığı - Gonad\ ağırlığı)}{Balık\ boyu^3} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Boyca büyüme parametreleri (L_∞ , K ve t_0) [16] tarafından önerilen FISAT- II (FAO-ICLARM) programıyla belirtilmiştir. Boy-ağırlık arasındaki ilişki, Le Cren'in balıkçılık için uyarlanmış büyüme denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [17].

Boyca büyüme performansı [18] tarafından geliştirilen "Fi Üssü Katsayısı (Pi Prime) ($\hat{\phi}$)" kullanılarak hesaplanmıştır. Bu konuda yapılan araştırma sonuçlarının yorumlanmasında bu formül kullanılmış ve elde edilen sonuçlar arasındaki fark "t testi" ile incelenmiştir.

$$Boyca\ büyüme\ L_t = L_\infty \times (1 - e^{-K \times (t - t_0)}) \quad (2.2)$$

$$Ağırlıkça\ büyüme\ W = W_\infty \times (1 - e^{-K \times (t - t_0)})^b \quad (2.3)$$

$$\hat{\phi} = \log K + 2 \times \log L_\infty \quad (2.4)$$

$$Boy\ ağırlık\ ilişkisi\ W = a \times L^b \quad (2.5)$$

Üreme zamanını belirlemek için aşağıdaki formülünden faydalanılmıştır [15,19].

$$Gonadosomatik\ İndeks = \left(\frac{Gonad\ ağırlığı}{Vücut\ ağırlığı - Gonad\ ağırlığı} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

Yumurta çapları oküler mikrometre ile ölçülmüş ve aşağıdaki formülden yararlanılmıştır [20].

$$Yumurta\ çapı = [(Uzun\ eksen\ uzunluğu + kısa\ eksen\ uzunluğu) / 2] \quad (2.7)$$

Fekunditeyi belirlemede; [21] tarafından belirtilen gravimetrik metot kullanılmıştır. Olgun balıkların olgunlaşmamış balıklara oranının %50'ye ulaştığı boy üreme boyu olarak tanımlanmıştır [15]. Üreme boyu ile ilgili verileri;

$$P = 1 / (1 + \exp[-r(L - L_m)]) \quad (2.8)$$

denkleminde yararlanılarak ve lojistik eğriler çizilmiştir. İlk eşeyssel olgunluk boyunu regresyon işlemi yaptıktan ve a ve b sabitlerini bulduktan sonra $L_m = -a/b$ formülüyle belirlenmiştir [22-24]. Formülde: P: tüm boydaki cinsel olgunluğa erişmiş balıkların oranı, L: toplam uzunluk, L_m = ilk cinsel olgunluktaki uzunluk, r: elde edilen olgunluk grafiğinin eğimi olarak belirlenmiştir.

Verilerin değerlendirilmesinde Microsoft Office Excel 2010 programı ve SPSS 22.0 paketi kullanılmıştır. Çalışma sonuçları [25] göre yorumlanmıştır.

3. Bulgular

3.1 Yaş ve eşey dağılımı

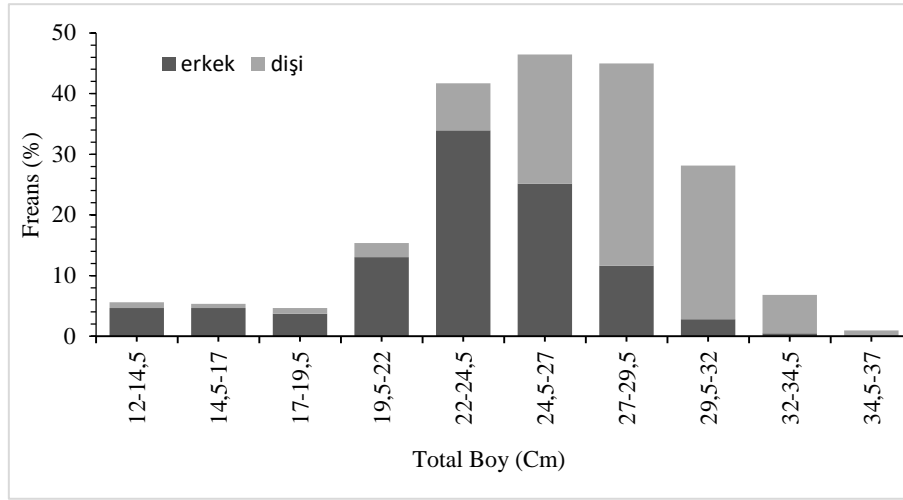
Çalışmada incelenen toplam 642 adet balık örneğinin %33.64'ünün (216 adet) erkek, %66.36'sının (426 adet) dişi olduğu ve yaşların I-VIII arasında olduğu belirlenmiştir (Tablo 1). Popülasyonda genellikle dişilerin erkeklerden daha fazla olduğu; en fazla bireyin erkeklerde IV., dişilerde ise V. yaş grubundaki balıkların oluşturduğu tespit edilmiştir. Dişi:erkek oranı 1:1,97 olarak belirlenmiştir. Ki-kare testiyle yapılan cinsiyet oranları arasındaki fark ($X^2_{34,35} > X^2_{3,84}$; $p < 0,05$) önemli bulunmuştur.

Tablo 1. *C. trutta* popülasyonunun yaş kompozisyonu ve eşey dağılımı

Yaş	Erkek		Dişi		Erkek+Dişi		D/E	X ²	p
	N	%N	N	%N	N	%N			
I	20	3.12	8	1.24	28	4.36	1:0.40	2.57	p>0.05
II	26	4.05	9	1.40	35	5.45	1:0.35	4.13	p<0.05
III	50	7.79	22	3.43	72	11.22	1:0.44	5.44	p<0.05
IV	73	11.37	55	8.57	128	19.94	1:0.75	1.27	p>0.05
V	37	5.76	198	30.84	235	36.60	1:5.35	55.15	p<0.05
VI	7	1.09	102	15.89	109	16.98	1:14.57	41.40	p<0.05
VII	3	0.47	23	3.58	26	4.05	1:7.67	7.69	p<0.05
VIII	-	-	9	1.40	9	1.40	-	4.50	p<0.05
Toplam	216	33.64	426	66.36	642	100.00	1:1.97	34.35	p<0.05

3.2. Boy ve ağırlık dağılımları

Beyhan Baraj Gölü'nde *C. trutta*'nın vücut uzunluğu erkeklerde 12.20-32.90 cm ve dişilerde 12.60-35.60 cm ölçülmüştür (Şekil 2). Vücut ağırlığının erkek bireylerde 16.50-305.50 g ve dişi bireylerde ise 19.50-468.50 g arasında olduğu belirlenmiştir. Dişi ve erkek balıkların vücut ağırlığı ve uzunluk değerlerinin istatistiki farklılıkları Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 2. *C. trutta* bireylerinin total boy gruplarına göre dağılımı

Tablo 2. Eşeylere ve yaş gruplarına göre total boy (cm) ve ağırlık (g) değerlerinin dağılımı

Yaş grup	Eşey	N	Total boy (cm)			Ağırlık (g)		
			Ort±S.h.	Min-Mak	t testi	Ort±S.h.	Min-Mak	t testi
I	♂	20	14.36±0.25	12.20-15.90	p>0.05	26.93±1.32	16.50-37.50	p>0.05
	♀	8	14.83±0.65	12.60-18.50		30.88±4.63	19.50-60.00	
II	♂	26	20.34±0.22	17.50-21.60	p>0.05	79.65±2.94	52.50-103.50	p>0.05
	♀	9	20.39±0.46	18.10-21.70		82.61±4.72	56.50-93.50	
III	♂	50	22.60±0.09	21.40-23.90	p>0.05	108.11±1.95	87.00-172.00	p>0.05
	♀	22	22.90±0.15	21.80-24.20		112.07±3.00	90.00-140.00	
IV	♂	73	24.73±0.09	23.50-26.10	p<0.05	140.29±2.15	108.00-184.00	p>0.05
	♀	55	25.01±0.11	23.30-26.40		147.36±3.47	107.00-221.00	
V	♂	37	27.43±0.16	25.80-29.20	p<0.05	191.23±5.23	146.50-294.00	P<0.05
	♀	198	27.97±0.08	25.10-29.90		204.42±2.09	145.00-309.00	
VI	♂	7	29.83±0.29	28.50-30.70	p<0.05	243.00±6.11	214.50-269.50	P<0.05
	♀	102	30.73±0.09	29.00-32.80		271.26±3.72	166.50-367.00	
VII	♂	3	29.83±0.29	30.80-32.90	p>0.05	291.17±11.69	268.00-305.50	p>0.05
	♀	23	32.17±0.29	30.00-34.20		320.74±10.69	224.00-430.00	
VIII	♂	-	-	-	-	-	-	-
	♀	9	34.17±0.40	32.00-35.60		378.61±18.88	285.00-468.50	

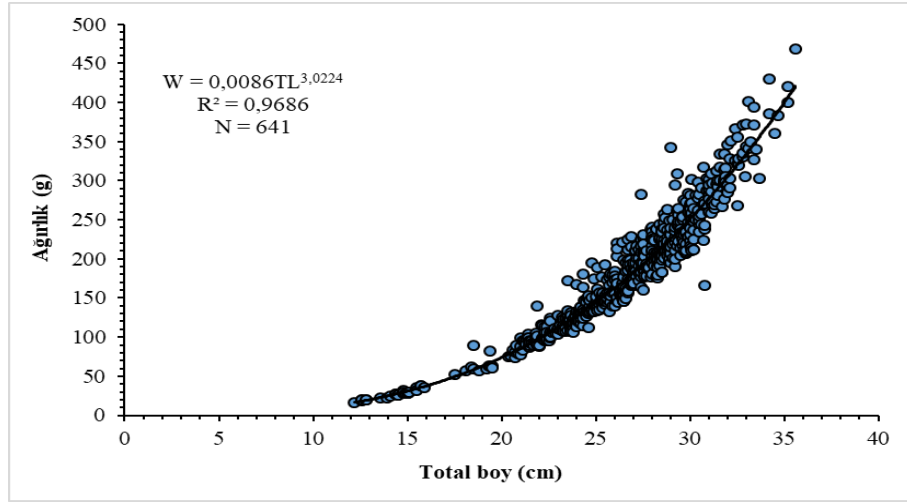
3.3. Uzunluk ve ağırlık ilişkisi

Uzunluk- ağırlık ilişkisi erkek, dişi ve popülasyon geneli için ayrı ayrı hesaplandı. Yapılan t-testi sonuçlarına göre erkek, dişi örneklerinde “isometrik” büyüme ($b=3$, $p>0.05$) ve popülasyon genelinde ise “pozitif allometrik” büyüme ($b>3$, $P<0.05$) gösterdiği belirlenmiştir.

$$\text{Erkek} : W = 0.0086 * TL^{3.0224} (R^2 = 0.98)$$

$$\text{Dişi} : W = 0.0091 * TL^{3.0074} (R^2 = 0.94)$$

$$\text{Erkek+Dişi} : W = 0.0086 * TL^{3.0224} (R^2 = 0.97) (\text{Şekil 3})$$



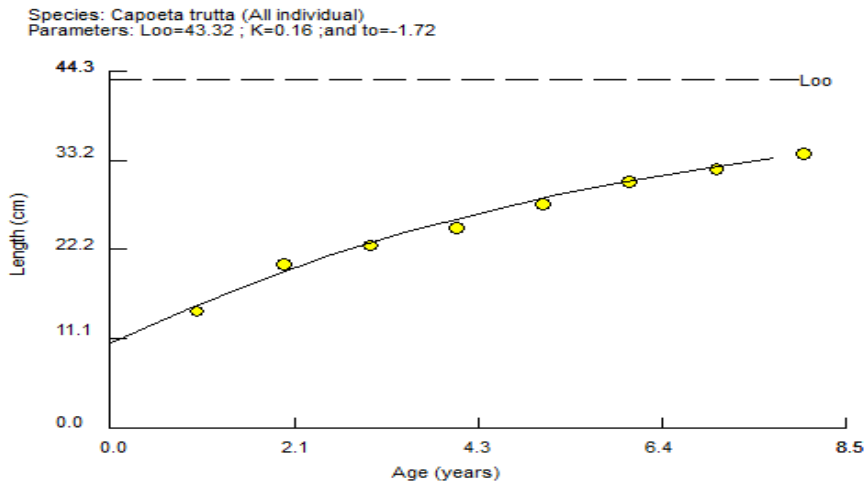
Şekil 3. *C. trutta* populasyonunun erkek+dişi bireylerinde total boy-balık ağırlığı ilişkisi

3.4 Büyüme parametreleri

Von Bertalanffy büyüme parametreleri, FİSAT-II programıyla belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Çalışmada büyüme performansı indeksi ($\hat{\phi}$) popülasyon geneli için 2.477 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3. *C. trutta* populasyonunun Von Bertalanffy büyüme parametreleri

Parametreler	Erkek	Dişi	Erkek+Dişi
$L_{\infty} \pm S.hata$	37.75±6.22	42.67±5.88	43.32±6.19
$K \pm S.hata$	0.21±0.09	0.16±0.06	0.16±0.06
$t_0 \pm S.hata$	-1.37±0.8	-1.74±0.69	-1.72±0.65
W_{∞}	501.85	726.89	760.72
Lt	$37.75[(1-e^{-0.21(t+1.37)})]$	$42.67[(1-e^{-0.16(t+1.74)})]$	$43.32[(1-e^{-0.16(t+1.72)})]$
Wt	$501.85[(1-e^{-0.21(t+1.37)})]^{3.0224}$	$726[(1-e^{-0.16(t+1.74)})]^{3.0074}$	$760.72[(1-e^{-0.16(t+1.72)})]^{3.0224}$



Şekil 4. *C. trutta* populasyonunun erkek+dişi bireylerinde yaş boy ilişkisi

3.5 Kondisyon faktörü

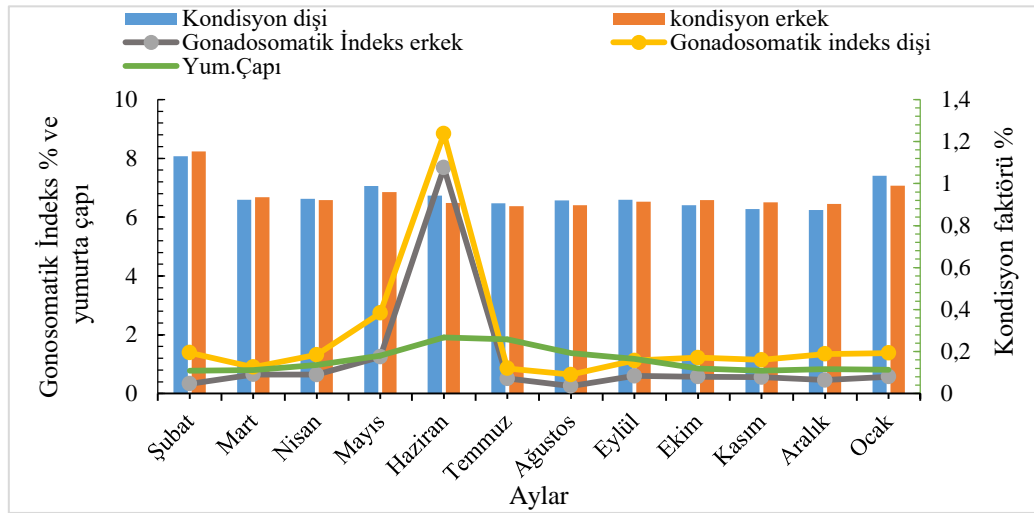
Kondisyon faktörü ortalama değeri erkeklerde 0.89-1.15; dişilerde 0.87 -1.13 arasında tespit edilmiştir. Minimum-maksimum değerler sırasıyla erkeklerde 0.79-1.38 ve dişilerde 0.57-2.32 olarak belirlenmiştir (Şekil 5).“Duncan testine” göre istatistiki olarak erkek ve dişi bireylerde şubat ayında kondisyon faktörü değerlerinin diğer aylardan farklı ($p<0.05$) olduğu bulunmuştur.

3.6 Gonadosomatik indeks (GSİ)

C. trutta bireylerinin üreme dönemini belirlemek için bir yıl boyunca elde edilen GSİ değerleri Şekil 5’te verilmiştir. Buna göre dişi ve erkek balıkların gonad gelişimi şubat-mart ayları arasında yavaş ilerlediği, mayıs ayından sonara haziran ayında pik yaptığı ve temmuz ayında hızla düştüğü görülmektedir. GSİ değerleri erkek balıkların tamamında %0.04, %12.42 arasında olduğu ortalamanın $\%1.90 \pm 0.65$ bulunduğu, dişi balıklarda GSİ değerlerinin ise %0.07 ile 20.60 arasında değiştiği ve ortalama değerinin $\%1.17 \pm 0.60$ olduğu tespit edilmiştir. Gonad gelişiminin aylara göre her iki cinsiyette istatistksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Aylık GSİ değerleri arasındaki fark Duncan testi kullanılarak analiz edilmiş, erkek-dişiler için haziran ayında fark olduğu bulunmuştur.

3.7 Yumurta çapı

Yumurta çapını belirlemek için 72 adet *C. trutta*’nın ortalama aylık yumurta çapı değerleri (mm) Şekil 5’te verilmiştir. Ortalama yumurta çapı, en düşük şubat-kasım aylarında 0.77 mm ve en fazla üreme dönemi olan haziranda 1.91 mm olarak ölçülmüştür. *C. trutta*’nın ovaryumlarında farklı boyutlarda ve renklerde yumurtalar bulunduğunu tespit edilmiştir. Olgunlaşmamış yumurtalar genellikle yeşilimsi-gri veya beyazımsı renkteyken, olgun yumurtalar daha belirgin bir sarı-turuncu renkte olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. *C. trutta* populasyonunun GSİ, kondisyon (%) ve yumurta çapı değerlerinin aylara göre dağılımı.

3.8 Fekondite

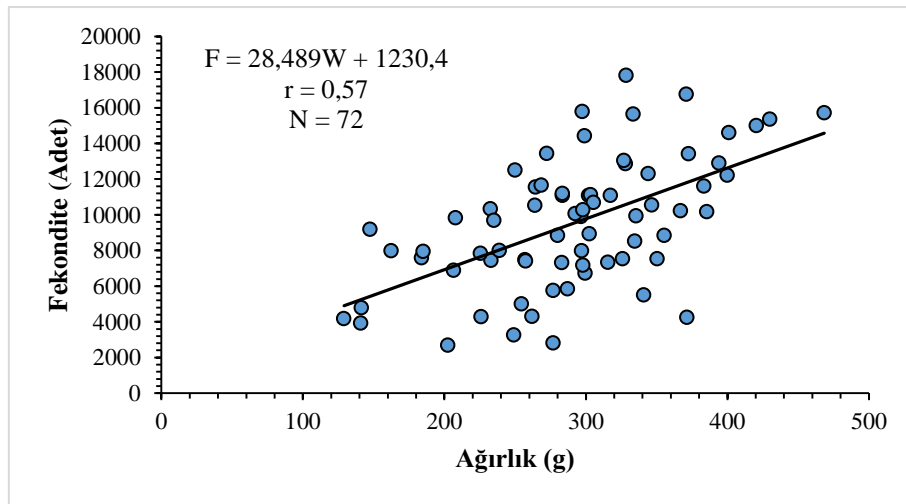
Fekonditeyi belirlemek için 72 adet *C. trutta*’nın ovaryumlarında bulunan toplam yumurta üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Ortalama mutlak fekondite IV. yaş grubunda 5516 ± 1235 adet, VIII. yaş grubunda 13219 ± 898 adet olduğu belirlenmiştir. Mutlak fekonditenin yaş arttıkça yumurta

veriminin arttığı ve ortalamasının 9539±425 adet olduğu tespit edilmiştir. *C. trutta*'da tüm yaş gruplarının ortalaması alındığında nispi fekondite 309.44 adet/cm ve 32.74 adet/g olarak hesaplanmıştır. Yumurtalı balıkların yaş gruplarına göre ortalama ağırlığı 291.37±8.39 ve ortalama total boyları 30.83±0.29 olarak belirlenmiştir. Vücut ağırlığı-yumurta sayısı arasındaki ilişkiyi açıklayan denklem $F = 28.489W + 1230.4$ olarak hesaplanmış ve vücut ağırlığı ile yumurta sayısı arasında orta düzeyde ($r=0.57$) bir ilişki olduğu bulunmuştur (Şekil 6). Vücut uzunluğu-yumurta sayısı arasındaki ilişkinin denklemi $F = 735.57TL - 13139$ olarak hesaplanmış ve orta düzeyde ($r=0.51$) bir ilişki olduğu saptanmıştır (Şekil 7).

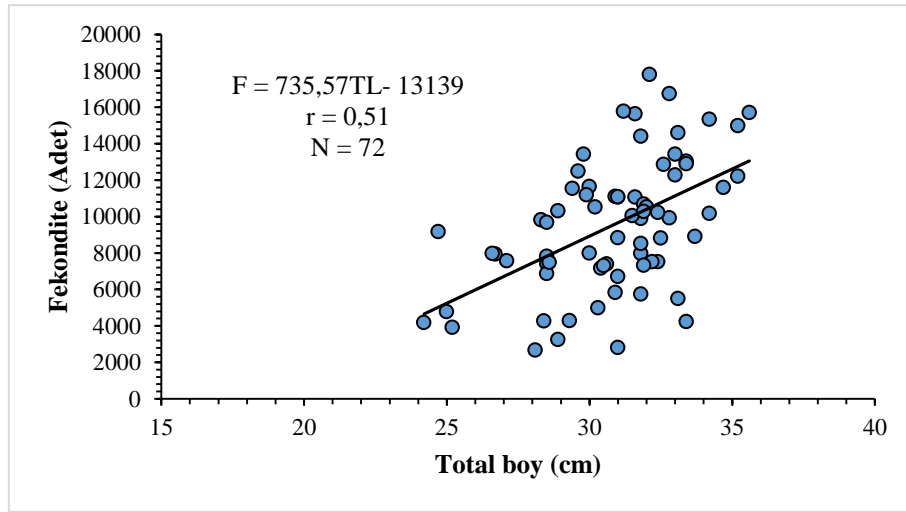
Tablo 4. *C.trutta* populasyonunun yumurta verimi

Yaş	N	TL (cm)±SH	W(g)±SH	Ortalama yumurta sayısı	F/cm	F/g
IV	4	24.76±0.22	139.75±3.88	5516 ±1235	222.79	39.47
V	16	28.42±0.24	226.69±8.50	8086 ±736	284.53	35.67
VI	34	31.29±0.15	298.32±5.42	9819 ±570	313.82	32.92
VII	12	32.84±0.29	349.21±12.04	10211 ±1221	310.95	29.24
VIII	6	34.67±0.37	409.83±12.93	13219 ±898	381.29	32.26
Toplam	72	30.83±0.29	291.37±8.39	9539±425	309.44	32.74

TL: Total boy W; balık ağırlığı F: Fekondite



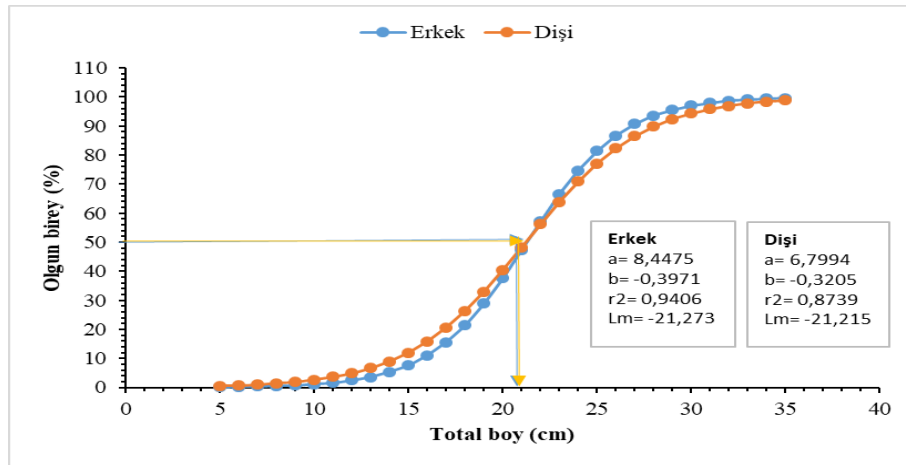
Şekil 6. *C.trutta* dişi bireylerinde, Fekondite-Vücut ağırlığı ilişkisi



Şekil 7. *C. trutta* dişi bireylerinde, Fekondite –Total boy arasındaki ilişki

3.9 Eşeyssel olgunluk boyu

C. trutta popülasyonuna ait 642 adet bireyin, eşeyssel olgunluk boyu dişi balıklarda 21.22 cm ve erkek balıklarda 21.27 cm olduğu belirlenmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. *C. trutta* popülasyonunun erkek ve dişi bireylerinde ilk eşeyssel olgunluk boyu

4. Tartışma

Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta* popülasyonunda dişi bireylerin oranı %66.36, erkek bireylerin oranı ise %33.64 olup, dişi:erkek oranı 1:1.97 olarak hesaplanmıştır. Bu oran, Shour Nehri (1:1.96) ve Dicle Nehri (1:2.15) gibi akarsu habitatlarıyla benzerlik göstermektedir (Tablo 5). Ancak, baraj gölü formundaki su kaynaklarına kıyasla, dişi oranının daha yüksek olduğu görülmüştür. Beyhan Baraj Gölü, Murat Nehri üzerinde yeni bir rezervuar olmasına rağmen akarsu formuna özgü özellikler taşımaktadır. Bu farklılıkların habitat türü ve su kaynağının ekolojik özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Literatürde, birçok türde cinsiyet oranının genellikle 1:1'e yakın olduğu, ancak bu oranın türler, popülasyonlar ve çevresel faktörlere bağlı olarak zaman içinde değişebileceği belirtilmiştir

[26]. Beyhan Baraj Gölü'ndeki dişi birey oranının yüksekliği, habitatın ekolojik özellikleriyle ilişkilendirilebilir ve akarsu habitatlarına benzer ekolojik eğilimler sergilediğini desteklemektedir.

Tablo 5. *C.trutta* popülasyonunun yaş kompozisyonu ve eşey dağılımı ile ilgili yapılan çalışmalar

Habitat	Tür	Dişi N	Erkek N	% Dişi	% Erkek	D:E oranı	Kaynak
Keban Baraj Gölü	<i>C.trutta</i>	276	228	54.76	45.24	1:1.21	[27]
Meymeh River	<i>C.trutta</i>	210	156	57.38	42.62	1:1.35	[6]
Shour River	<i>C.trutta</i>	513	261	66.27	33.73	1:1.96	[28]
Atatürk Baraj Gölü	<i>C.trutta</i>					1:1.03	[3]
Dicle nehri	<i>C.trutta</i>	269	125	68.27	31.73	1:2.15	[29]
Keban Baraj Gölü	<i>C.trutta</i>	136	123	52.50	47.50	1:1.11	[7]
Bu çalışma	<i>C.trutta</i>	426	216	66.36	33.64	1:1.97	Beyhan Baraj Gölü

Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta* popülasyonunda, erkek bireylerin toplam uzunluğu 12.20-32.90 cm, vücut ağırlığı ise 16.50-305.50 g; dişi bireylerin toplam uzunluğu 12.60-35.60 cm, vücut ağırlığı ise 19.50-468.50 g olarak ölçülmüştür. Yapılan analizler sonucunda dişi ve erkek balıkların, total uzunluğun IV., V. ve VI. yaş gruplarında ve vücut ağırlığının V. ve VI. yaş gruplarında istatistiksel açıdan anlamlı olduğu ($p<0.05$) bulunmuştur. Bu çalışmadan elde edilen balıkların total boyları genel olarak türün farklı habitatlarda yapılan çalışmalarıyla benzerlik göstermektedir (Tablo 6). [5] ve [6] çalışmalarında erkeklerin total boyları 13.13-34.95 cm ve 13.89-31.05 cm, dişilerin total boyları ise 15.26-36.83 cm ve 14.09-32.00 cm olarak belirlenmiştir. Ağırlık açısından da benzer uyum gözlemlenmiştir; [6] erkeklerde 16.93-347.10 g, dişilerde ise 13.91-358.42 g aralığında ölçümler yaparken, [5] erkeklerde 19.78-549.68 g, dişilerde ise 43.41-613.00 g aralığı belirlenmiştir. Balıkların boy ve ağırlıklarının besin kaynakları ve su sıcaklığı gibi çevresel faktörlerden etkilendiğini belirtmiştir [30]. Bu bulgular, Beyhan Baraj Gölü'ndeki büyüme verilerinin çevresel koşullara bağlı olarak değişebileceğini ve farklı habitatlarda ortalama büyüme hızlarının farklılık gösterebileceğini desteklemektedir.

Tablo 6. *C. trutta*'ya ait bazı büyüme parametreleri

Çalışma	Eşey	N	Yaş	a	b	R ²	BT	TB	A
[29]	♂+♀	543	2-9	0.0084	3.180	-	-	16.31-37.81	63.07-906.64
[3]	♂+♀	124	-	0.0031	3.335	0.98	A+	18.00-48.50	-
[4]	♂+♀	422	2-9	-	-	-	-	14.42-39-74	34.30-859.70
[5]	♂	106	0-7	0.0115	2.932	-	-	13.13-34.95	19.78-549.68
	♀	104	1-7	0.0116	3.032	-	-	15.26-36.83	43.41-613.00
[6]	♂	156	1-6	0.0266	2.7134	0.91	A-	13.89-31.05	16.93-347.10
	♀	210	1-6	0.0258	2.7251	0.95	A-	14.09-32.00	13.91-358.42
	♂+♀	366	1-6	0.0260	2.7217	0.93	A-	14.03-32.50	15.42-352.76
[28]	♂	78	-	0.0089	3.0149	-	İ	18.37	60.55
	♀	175	-	0.0094	3.0003	-	İ	20.27	81.66
	♂+♀	253	-	0.0090	3.0065	-	İ	19.47	72.23

	♂	222	1-12	0.0096	2.9856	0.93	İ	17.80-37.30	55.76-491.00
[8]	♀	127	2-12	0.0052	3.1644	0.93	A+	21.88-39.57	94.00-583.67
	♂+♀	349	1-12	0.0082	3.0327	0.94	A+	17.80-38.66	55.76-546.60
	♂	216	1-8	0.0086	3.022	0.98	İ	12.20-32.90	16.50-305.50
Mevcut çalışma	♀	426	1-8	0.0091	3.007	0.94	İ	12.60-35.60	19.50-468.50
	♂+♀	642	1-8	0.0086	3.022	0.97	+A		

BT: Büyüme tipi; TB: Total boy; A: Ağırlık; A+: Pozitif allometri; A-: Negatif allometri; İ: İzometrik büyüme

Bu çalışmada, Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta* popülasyonunun büyüme özellikleri ile farklı habitatlardan elde edilen balıkların büyüme verileri (Tablo 6) verilmiştir. Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta* popülasyonunun büyüme şekli, erkek ve dişi bireylerde izometrik büyüme ($b=3.022$ ve $b=3.007$) olarak tespit edilmiştir. Bu büyüme şekli, [28] tarafından Shour Nehri'nde elde edilen ($b=3.0149$ erkek ve $b=3.0003$ dişi) büyüme şekliyle benzerlik göstermektedir. Popülasyon genelinde ise Beyhan Baraj Gölü'ndeki büyüme şekli, [8] Uzunçayır Baraj Gölü ve [3] Atatürk Baraj Gölü'ndeki pozitif allometrik büyüme şekliyle ($b=3.0327$ ve $b=3.335$) uyum göstermektedir. Ancak, Beyhan Baraj Gölü'ndeki büyüme değeri, diğer habitatlardaki popülasyonlardan bir miktar daha düşük bulunmuştur. Bu farklılık, çevresel faktörler, besin kaynaklarının dağılımı ve habitat koşullarındaki farklılıklarla açıklanabilir. Balıklarda boy-ağırlık oranı sabit değildir; çevresel faktörler, beslenme koşulları, su sıcaklığı ve üreme dönemlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir [30].

Beyhan Baraj Gölü'ndeki *C. trutta* popülasyonunun kondisyon faktörü erkek bireylerde 0.89 - 1.15, dişi bireylerde ise 0.87 - 1.13 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler, [31], Uzun Çayır Baraj Gölü ve [32], Tatar Baraj Gölü'nden elde edilen sonuçlarla genel olarak benzerlik göstermektedir. Bunun yanı sıra, [33], Atatürk Baraj Gölü ve [34b], Karakaya Baraj Gölü gibi kaynaklardaki değerlerle de uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ancak, bu çalışmada elde edilen kondisyon faktörü değerleri, [35], Aşağı Fırat Suyu, [34a], Keban Baraj Gölü ve [34c], Atatürk Baraj Gölü gibi kaynaklarda bildirilen daha yüksek kondisyon faktörleri ile kıyaslandığında daha düşük kalmıştır (Tablo 8). Balıkların üreme dönemi ve çevresel faktörlere bağlı olarak kondisyon faktörlerinde önemli dalgalanmalar gözlemlendiğini belirtmiştir [36]. Bu durum, farklı popülasyonların yaşadığı habitatların çevresel koşulları, besin kaynakları ve ekolojik özelliklerine bağlı olarak kondisyon faktörlerinde çeşitlilik gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Çalışmada ulaşabilecekleri asimptotik boy (L_{∞}) değerleri erkek, dişi ve tüm bireylerin sırasıyla 37.75, 42.67 ve 43.32 cm olarak hesaplanmıştır. L_{∞} değerleri [27], [6] ve [8]'nin bulgularına oldukça yakın bulunmuştur. Diğer çalışmalar ile farklılıklar görülmüştür (Tablo 7). Büyüme parametreleri türden türe, popülasyondan popülasyona ve aynı tür içinde bile değişiklik gösterebilir. Bir su kaynağındaki ekolojik koşullar ve beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak bir popülasyondaki birbirini takip eden yıl sınıflarının büyümesi farklılık gösterebilmektedir. Munro'nun Fi Üssü (\hat{O}) değerleri VBBD değerleri ile hesaplanmıştır (Tablo 7). Bu araştırma ile çeşitli çalışmalarda belirlenen \hat{O} değerleri, karşılaştırılmış ve yapılan karşılaştırma sonuçlarına göre popülasyonlar arasında bir farklılık olmadığı görülmüştür.

Tablo 7. *C. trutta*'nın VBBD parametrelerinin farklı araştırmalardan ve bu çalışmadan elde edilen sonuçlar

alışmalar	Esey	N	L_{∞}	K	t_0	\hat{O}
[27]	♂	228	41.13	0.35	-1.01	2.772
	♀	276	50.7	0.231	-1.18	2.774
	♂+♀	504	45.58	0.28	-1.25	2.765
[5]	♂	106	76.4	0.06	-2.65	2.544
	♀	104	89.5	0.057	-2.41	2.660
[6]	♂	156	45.86	0.14	-1.15	2.469
	♀	210	50.79	0.13	-1.45	2.525
	♂+♀	366	48.6	0.13	-1.28	2.487
[8]	♂	222	46.89	0.09	-4.31	2.296
	♀	127	50.53	0.09	-4.24	2.361
	♂+♀	349	49.58	0.09	-4	2.345
[9]	♂		24.5	0.333	-2.54	2.301
	♀		36.4	0.129	-4.02	2.233
[37]	♂+♀	148	29.6	0.33	-0.57	2.461
Bu alışma	♂	216	37.75	0.21	-1.37	2.476
	♀	426	42.67	0.16	-1.74	2.464
	♂+♀	642	43.32	0.16	-1.72	2.477

Üreme dönemini belirlemek için, GSİ değerlerinin aylık değişimleri analiz edilmiş ve üreme döneminin haziran ayında başlayıp temmuz ayında sona erdiği tespit edilmiştir. Kondisyon faktörü değerlerinin üreme döneminde düşük olduğu belirlenmiştir. Üreme dönemi ile ilgili yapılan farklı su kaynaklarındaki alışmalar Tablo 8'de verilmiştir. Üreme dönemi verileri ile diğer çalışmaların verilerinin benzer olduğu görülmüştür (Tablo 8). Üreme zamanlarındaki bu ayırım su kaynağındaki mevsimsel sıcaklık dalgalanmaları, besin kalitesi ile miktarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği söylenebilir. Üreme boyunu dişi bireylerde 21.22 cm ve erkeklerde 21.27 cm olarak belirlenmiştir. Farklı çalışmalardan elde edilen boylar ile bu çalışmada elde ettiğimiz boyların uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 8) Üreme boyu, balığın bulunduğu su kaynağının sıcaklığı ile ortamda bulunan besin miktarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Yumurta çapının en yüksek ortalama değeri 1.91 mm olarak üreme dönemi olan haziran ayında belirlenmiştir. Bu değer, diğer araştırmalarla benzerlik göstermektedir (Tablo 8). Yumurta apı, aynı türe ait farklı popülasyonlarda, mevsime, yaşa, balık büyüklüğüne ve ovaryumdaki konumuna bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Yumurta çapının çevresel faktörler ve üreme dönemindeki hormonal değişikliklerle doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir [26]. Ayrıca, balık yumurtalarının büyüklüğü, yalnızca türler arasında değil, aynı türün farklı popülasyonlarında da habitat koşullarına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir [36]. Bu alışma, yukarıdaki literatür bulguları ile uyumlu olup, yumurta çapındaki farklılıkların biyolojik ve çevresel faktörlerin bir sonucu olduğunu doğrulamaktadır.

Yaş gruplarına göre ortalama yumurta veriminin 5516 ± 1235 (IV. yaş grubu) ile 13219 ± 898 (VIII. yaş grubu) arasında değiştiği belirlenmiştir. Yumurta verimi ile ilgili yapılan araştırmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir. Yumurta verimliliği türler arasında değiştiği gibi aynı tür içinde çevre koşullarına, balığın uzunluğuna, yaşına, besin kalitesine ve miktarına bağlı olarak değişim gösterebilir.

Tablo 8. *Capoeta trutta* 'ya ait üreme biyolojisi ile ilgili parametreler (* çatal boy)

Kaynak	Eşey	GSİ	Eşeyssel Olg. Boyu	Üreme Dönemi	Yumurta Çapı	Yumurta Verimi	Kondisyon Faktörü
[35]	♂ ♀	0.92-4.37		Haz		1259-20935	1,37-1,68
[33]	♂ ♀	0.67-9.75	20.23* 19.93*	May-Ağs	0.47-1.76	8365-35198	1.12-1.36 1.12-1.36
[38]	♂ ♀	0.82-10.27		Haz-Tem	0.60-1.85	11995-44939	
[5]	♂ ♀	0.29-7.91		May-Haz	0.37-1.04		1.22-1.38+ 1.15-1.33+
[4]	♂ ♀	0.76-5.53 0.89-8.65	19.90* 19.90*	May-Haz	0.42-1.69	6871-33252	
[34] A	♂ ♀	0.39-1.32 0.42-2.61		May-Haz	0.60-1.06	2870-29930	1.16-1.51 1.05-1.41
[34] B	♂ ♀	0.60-2.38 0.66-2.85		Haz-Tem	0.73-1.02	5192-56000	1.08-1.45 1.16-1.38
[34] C	♂ ♀	0.57-4.07 0.91-7.95		Haz-Ağs	0.60-1.95	3381-45125	1.18-1.51 1.17-1.52
[31]	♂ ♀	0.52-2.69 0.85-4.18	19.35 20.77	May-Tem	0.30-1.07	4679-11430	0.82-1.09 0.87-1.16
[32]	♂ ♀	0.35-4.55 0.82-4.72	20.74 21.55	Haz-Tem	0.68-1.58	7123-19778	0.91-1.09 0.92-1.14
Bu	♂	0.25-7.68	21.27	Haz-Tem	0.77-1.91	5516-13219	0.89-1.15
çalışma	♀	0.64-8.84	21.22				0.87-1.13

A:Keban Baraj Gölü; B:Karakaya Baraj Gölü; C: Atatürk Baraj Gölü

5. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma sonucunda balıkçılık yönetimi konusunda iki önemli çıktı elde edilmiştir. Bunlardan birincisi *C.trutta*'nın üreme döneminin belirlenmesidir. Baraj gölünde avcılık çalışmalarının üreme dönemi dışındaki aylarda yapılması, haziran-temmuz aylarında av yasak kontrollerinin sıkı ve düzenli yapılması gerekmektedir.

Çalışmanın ikinci önemli çıktısı *C.trutta* popülasyonunun eşeyssel olgunluk boyunun belirlenmiş olmasıdır. Eşeyssel olgunluk boyunun belirlenmesinin amacı balıkların en az bir kere üreme şansının verilmesi, bir su kaynağındaki balık stoklarının devamlılığını sağlayacaktır. İşte bu sebeple balıkçıların avladıkları balıkların boy kontrollerinin düzenli ve sıkı yapılması gerekmektedir. Üreme dönemi, eşeyssel olgunluğa ulaşma boyu sürdürülebilir balıkçılık için verilecek kararları etkileyen bilgilerdir.

Teşekkür

Bu çalışmayı TAGEM/HAYSÜD/B/22/A6/P1/5083 nolu proje ile destekleyen TAGEM'e ve projenin yürütülmesini sağlayan Elazığ Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Yazarlar Beyhan Baraj Gölü'ndeki *Capoeta trutta* (HECKEL 1843)'nin Büyüme ve Üreme Özellikleri adlı makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirirler.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan ederler.

Kaynaklar

- [1] Eroğlu, M. Düşükcan, M., Çoban, M.Z. (2018) Özlüce Baraj Gölü'nde Yaşayan *Capoeta umbla* (Heckel,1843)'nin Bazı Populasyon Parametreleri. Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi, Tarım ve Doğa Dergisi 21(2):229-238.
- [2] Yapalak, & S. Yüksel, M. (1998). Atatürk Baraj Gölü (Fırat)'nde Yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel;1843)'nin Büyüme Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. *Doğu Anadolu Bölgesi,III Su Ürünleri Sempozyumu*. 535-348.
- [3] Başusta, N. & Çiçek, E. (2006). Length–weight relationships for some teleost fishes caught in Atatürk dam lake on southeastern Anatolia, Turkey. *Journal of Apply Ichthyology*, 22, 279–280.
- [4] Oymak, S. A., Musa, D., & Ünlü, E. (2008). Atatürk Baraj Gölü'nde Yaşayan Karabalıkların *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) Üreme Biyolojisi ve Gonadlarındaki Histolojik Değişimler. *Su Ürn. Dergisi*, 23 (2),1-11.
- [5] Kalkan, E. (2008). Growth and reproduction properties of *Capoeta trutta* (Heckel,1843) in Karakaya Dam Lake. *Turkish Journal of Zoology*, 32(1),1-10.
- [6] Patimar, & R. Farzi, S. (2011). Life history and other biological traits of the trout barb *Capoeta trutta* in the River Meymeh (western Iran). *Folia Zoologica*, 60(2): 153-158.
- [7] Aydın, R., Yüksel, F., Ural, M., Güleç, A.K., & Ural, Ş. (2012). Keban Baraj Göllerinde Yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel,1843)'nin Büyüme Parametrelerinin Karşılaştırılması. *Journal of Fisheries Sciences.com*. 6 (4), 306-320.
- [8] Gündüz, F., Çoban, M. Z., Yüksel, F., Demirel, F., Kurtoğlu, M. & Yıldız N. (2014). Uzunçayır Baraj Gölü'ndeki (Tunceli) *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nin Bazı Populasyon Parametreleri, Yunus Araştırma Bülteni, 2, 3-14.

- [9] Niya, M.T., Baboli, M.J., Roomiani, L., Pazira, A., & Lakzaie, F. (2015). Study on the growth parameters of *Capoeta trutta* (Heckel,1843) in Shour River, Iran. Iranian Journal of Fisheries Sciences 14(1), 262-274.
- [10] Dogu Z. (2002). Atatürk Baraj Gölü'ndeki *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın Büyüme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 35s.
- [11] <https://kalehan.com.tr/projeler/beyhan-1-baraji-ve-hes/?cn-reloaded=1>
- [12] <https://earth.google.com/web>
- [13] Polat, N. (1987). Age Determination of *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) in Keba Dam Lake, Doğa Tu. J. Of Zoology, 11(3), 155-160.
- [14] Öztürk, S., Saler, S., Girgin, A., & Şen, D. (1997). Karakaya Baraj Gölü'nde Yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın Yaş Tayininde En İyi Okunan Kemiksi Yapıların Belirlenmesi. IX Su Ürünleri Sempozyumu 193-198.
- [15] Avşar, D. (2009). Balıkçılık Biyolojisi ve Populasyon Dinamiği Ders Kitabı. Nobel Kitapevi.
- [16] Gayanilo, F. C., Sparre, P., & Pauly, D. (2005). FAO- ICLARM Stock Assessment Tools II. Rome
- [17] Sparre, P., & Venema S.C. (1998). Introduction to Tropical Fish Stock Assessment. Rome.
- [18] Munro, J.L., & Pauly, D. (1983). A simple method for comparing the growth of fishes and invertebrates. Fishbyte 1(1), 5-6.
- [19] Gibson, R. N., & Ezzi, I. A. (1978). The Biology Of Scottish Population Of Fries' Goby *Lesueurigobius Friesii*, Journal of Fish Biology, 12(4), 371-389.
- [20] Çelik, E.Ş., & Bircan, R. (2004). Çanakkale Boğazı'ndaki siyah iskorpit balığı (*Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758)'nın üreme özellikleri üzerine bir araştırma, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16,(2), 327 – 335.
- [21] Bagenal, T.B., & Tesch, F.W. (1978). Age and Growth. In: T.B. Bagenal (Ed.), Methods for Assessment of Fish Production in Freshwater, 101-136s, Blackwell Science Publication, Oxford.
- [22] King, M., (1995). Fisheries Biology, assesment and management. Fishing News Books, Oxford.
- [23] Ceyhun, S. B. & Erdoğan, O. (2008). Kilise Deresi'nde (Hınıs) Yaşayan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'nın populasyon yapısı ve dere suyunun bazı özellikleri. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg., 39 (1), 35-41.
- [24] Alp A, Kara C, Büyükçapar HM, Bülbül O. 2005. Age, growth and condition of *Capoeta capoeta angorae* Hanko 1924 from the Upper water systems of the River Ceyhan, Turkey. Turk J Vet Anim Sci, 29: 665-676.
- [25] Fowler, J., & Cohen, L. (1992). Practical Statistics for Field Biology, John Wiley and Sons Inc., New York.

- [26] Nikolsky, G.V. (1963). The Ecology of Fishes. Academic Press, London.
- [27] Duman, E. (1993). Keban Baraj Gölü'nde Yaşayan *Barbus rajanorum mystaceus* (Heckel, 1843), *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) ve *Leuciscus cephalus orientalis* (Nordmann, 1840) Tür ve Alttürlerinin Bio-Ekolojik Özelliklerinin Belirlenmesi (Doktora Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Elâzığ-Türkiye.
- [28] Baboli, M.J. & Niya M.T. (2014). Reproduction Biology of *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) in The Shour River, Southwest Iran. Croatian Journal of Fisheries, 72, 150-155.
- [29] Bilici S. (2013). Dicle Nehrinde Yaşayan *Carasobarbus luteus*, *Capoeta trutta* ve *Garra variabilis* Türlerinin Biyolojisi Üzerine Araştırmalar (Doktora Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Diyarbakır-Türkiye.
- [30] Bagenal, T.B. and Tesch, F.W. (1978). Age and Growth. In: Bagenal, T., Ed., Methods for Assessment of Fish Production in Fresh Waters, 3rd Edition, IBP Handbook No. 3, Blackwell Science Publications, Oxford.
- [31] Gündüz, F. Çoban, M.Z., Yüksel, F., Demirkol, F., Alpaslan, K., & Alp, A. (2018). Uzunçayır Baraj Gölü'ndeki *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın Üreme Biyolojisi. KSÜ Tarım ve Doğa Derg 21(1),51-57.
- [32] Gündüz, F., Alp, A., Demirel, F., Kocalmış, A., Karadaş, B., Çoban, M. Z., Eroğlu M., Düşükcan, M., Yüksel, F., & Alpaslan, K. (2020) Tatar Baraj Gölü Ekomomik Balık Türlerinin Populasyon Yapılarının İrdelenmesi ve Stok Analizleri. TAGEM/HAYSUD/B/18/SU/P-02/02 Elazığ-Türkiye.
- [33] Bozkurt, R. (1998). Atatürk Baraj Gölü'ndeki *Acanthobrama marmid* Heckel 1843, *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) ve *Carasobarbus luteus* (Heckel, 1843)'un biyolojik özellikleri üzerinde araştırmalar (Doktora Tezi), Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa-Türkiye.
- [34] Düşükcan, M. & Çalta, M. (2012). *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın Keban, Karakaya ve Atatürk Baraj Gölleri'ndeki populasyonlarının dönemlerinin karşılaştırılması. Fırat Fen Bilimleri Dergisi, 24(2), 57-61.
- [35] Şevik, R. (1993). Aşağı Fırat sularında yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın büyüme durumu ve üreme özellikleri üzerine araştırmalar. Doğu Anadolu Bölgesi I. Su Ürünleri Sempozyumu, 172-200.
- [36] Kamler, E. 2005. Parent–Egg–Progeny Relationships in Teleost Fishes: An Energetics Perspective. Reviews in Fish Biology and Fisheries 15, no. 4: 399–421. Doi.org 10.1007/s11160-006-0002-y.
- [37] Fazli, H., Daryanabard, G., Naderi Jelodar, M., Mirzaei, R., Hosseinpour, H., Taleshian, H., & Bagherzadeh F. (2018). Age determination and growth rate of *Capoeta trutta* in Azad Dam Lake, Kurdistan Province, Iran Caspian J. Environ. Sci., 16 (4), 395-404.
- [38] Duman, E. (2004). Keban Baraj Gölü'nde yaşayan *Capoeta trutta* Heckel, 1843'ün üreme biyolojisi. F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1), 145-150.

Research Article

Investigation the Biological Activities of *Chenopodium foliosum* Methanol Extract

Özge VAZGEÇEN¹ , Irmak İÇEN TAŞKIN^{1,*} , Meryem Rüyeyda SEVER¹ , Pelin Yılmaz SANCAR² 

Received: 20.02.2024

Accepted: 31.10.2024

¹Inonu University, Faculty of Science and Art, Department of Molecular Biology and Genetics, Malatya, Türkiye, ozgevazgecen71@gmail.com, irmak.taskin@inonu.edu.tr, mruveydasever@gmail.com

²Firat University, Faculty of Science, Department of Biology, Elazığ, Türkiye, peyilmaz@firat.edu.tr

* Corresponding author

Abstract: The genus *Chenopodium* is distributed almost all over the world, including Turkey. The species belonging to this genus are used in the traditional medicine of different countries in the treatment of various diseases. Different species of the genus *Chenopodium* show anticancer, antifungal, and antibacterial effects. There is a significant gap in the literature regarding *Chenopodium foliosum* (*C. foliosum*). In this study, the biological activities of the methanol extract of *C. foliosum* were investigated. The anticancer activity was evaluated using the 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide (MTT) assay against HCT116 and A549 cell lines. The antibacterial and antifungal activity were examined using the minimum inhibitory concentration (MIC) assay. Methanol extract of *C. foliosum* reduced cell viability of HCT116 and A549 cell lines to 73.4 ± 3.3 % and 78.7 ± 2.3 % respectively. *C. foliosum* also decreased the viability of the *Candida albicans* (*C. albicans*) to 91.2 %. Our research suggests that the methanol extract of *C. foliosum* slightly reduces the viability of HCT116 and A549 cell lines.

Keywords: *Chenopodium foliosum*; antibacterial; antifungal; anticancer

Chenopodium foliosum Metanol Ekstraktının Biyolojik Aktivitelerinin Araştırılması

Özet: *Chenopodium* cinsi Türkiye dahil hemen hemen dünyanın her yerinde yayılış göstermektedir. Bu cinse ait türler farklı ülkelerin geleneksel tıbbında çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. *Chenopodium* cinsinin farklı türleri antikanser, antifungal ve antibakteriyel etkiler göstermektedir. *Chenopodium foliosum* (*C. foliosum*) ile ilgili literatürde büyük bir boşluk bulunmaktadır. Bu çalışmada *C. foliosum* bitkisinin metanol ekstraktının biyolojik aktiviteleri araştırıldı. Antikanser aktivitesi, HCT116 ve A549 hücre hatlarında 3-(4,5-Dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) analizi kullanılarak değerlendirildi. Antibakteriyel ve antifungal aktivitesi minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) tahlili ile incelenmiştir. *C. foliosum*'un metanol ekstraktı, HCT116 ve A549 hücre hatlarının hücre canlılığını sırasıyla 73.4 ± 3.3 ve 78.7 ± 2.3 'e düşürdüğü saptanmıştır. *C. foliosum* ayrıca *Candida albicans*'ın (*C. albicans*) hücre

canlılığını %91,2'ye düşürdüğü saptanmıştır. Araştırmamız *C. foliosum* metanol ekstraktının HCT116 ve A549 hücre canlılığını kontrole göre azalttığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Chenopodium foliosum*; antibakteriyel; antifungal; antikanser

1. Introduction

Cancer is one of the diseases that threatens life by invading and disrupting the surrounding tissues, along with the irregular proliferation of abnormal cells [1]. Many advances have been made in cancer treatment methods, but the incidence and mortality rates still remain very high [2]. Since most cancer treatment methods are not selective, they cause many side effects. Most cancer patients, on the other hand, turn to complementary medicine (herbs or herbal supplements) to alleviate the effects of cancer treatment [3]. There have been reports of pro-apoptotic and anti-proliferative effects of phytochemicals and antioxidants that are naturally found in plants. Half of the 200 chemical compounds that have been licensed for use in cancer treatment come from natural sources [4].

One of the critical problems for human health is diseases caused by pathogenic microorganisms [5]. In the treatment of pathogenic diseases, medicinal plants have been used by humans since ancient times. Approximately 80% of people in developing countries use medicinal herbs to treat infectious diseases [6]. It has been reported that the roots, stems, leaves, and seeds of various plants have antimicrobial and free radical scavenging abilities, making them useful as both antibiotics and antioxidants [7-8]. A large number of species of bacteria and fungi are known to cause serious human diseases. *Escherichia coli* (*E. coli*) causes harmful diseases in humans, such as endemic problems, intestinal problems [9]. *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) causes nosocomial infections such as pneumonia [10], urinary tract infections (UTIs) [11], wounds [12], and bloodstream [13]. *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) is one of the most common pathogens worldwide and known to cause a large number of diseases, including moderately severe skin infections, fatal pneumonia and sepsis [14-15]. In recent years, *Candida* species (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida parapsilosis* and *Candida krusei*) have been identified as causes of invasive infections and mortality [16-17].

Traditional medicine has employed several *Chenopodium* species to treat a wide range of illnesses. Biological activities of different *Chenopodium* species have been reported, including antipruritic, antinociceptive, antimicrobial, anthelmintic, tumor-inducing, vermifuge, antiviral, hemagglutination", antifungal, immunomodulatory, cytogenetic, cytotoxic, hypotensive and spasmolytic activity [18]. *C. foliosum* has been used in traditional medicine in various countries. It has been used in eye infections and constipation complaints in Pakistan [19], as an immunostimulant and in cancer treatments in Bulgaria [20], and against shortness of breath in Erzurum-Turkey [21].

For these reasons, it was aimed to investigate the anticancer, antibacterial and antifungal properties of the methanol extract of *C. foliosum*. MTT analysis was performed on A549 (human lung adenocarcinoma cell line) and HCT116 (human colorectal carcinoma cell line) cell lines to determine the anticancer activity. MIC analysis was performed on two gram-negative bacteria (*E. coli* and *P. aeru-*

ginosa) and one gram-positive (*S. aureus*) bacterium to determine the antibacterial activity. Additionally, MIC analysis was performed on the *Candida albicans* (*C. albicans*) and *Candida glabrata* (*C. glabrata*) to determine the antifungal activity.

2. Material and Methods

2.1. Plant materials & preparation of extract

The plant has been systematically collected and described by Pelin Yılmaz SANCAR. Plant samples were collected during the fruiting period [*C. foliosum* (Moench) Aschers., B8-Elazığ: Baskil, Haroğlu mountain, steppes, 1800-1900 m., 03.07.2022]. The leaves and fruit parts of the plant were dried. The powdered plant materials were extracted with methanol for 72 hours and then evaporated in a sterile cabinet. After that, a whatman filter paper was used to filter the plant extracts. The plant extract was dissolved with DMSO [22].

2.2. Anticancer activities

Two cancerous cell lines, A549 and HCT116, were used to determine anticancer properties. All cells were allowed to grow in a DMEM medium supplemented with 10% fetal bovine serum, 1% penicillin and streptomycin at 37°C in an atmosphere of 5% CO₂. The cells were grown in a 96-well microplate at a density of 10⁴ cells with a medium volume of 100 ul per well. After 24-hour incubation the cells were washed with 1x PBS and treated with different concentrations of plant extract for 24 hours ranged from 800 µg/mL to 50 µg/mL. MTT (5 mg/mL) reagent was added to each well and incubated for 4 hours. After incubation, DMSO was added to the wells and incubated for 15 minutes. Then, the absorbance was measured using a microplate reader at a wavelength of 570 nm. IC₅₀ was calculated based on linear cell viability percentages. The following formula yields the percentage of cell viability [23].

$$\text{Cell viability (\%)} = \frac{\text{OD of sample at 570 nm}}{\text{OD of control at 570 nm}} \times 100 \quad (2.1)$$

2.3. Antimicrobial activities

Two gram-negative bacterial species, *E. coli*, *P. aeruginosa* and one gram-positive *S. aureus* bacterial species were used for antibacterial tests. *C. albicans* and *C. glabrata* fungal species were used for antifungal tests. The BMD (Broth Microdilution) test was utilized for determining the MIC in antifungal [24] and antibacterial analyses [25]. Plant stock solution was diluted in serial dilutions with YPD (Yeast Peptone Dextrose) medium (2% peptone, 2% glucose, 1% yeast extract) for yeasts, LB (Luria-Bertani) broth medium (1% tryptone, 1% NaCl, 0.5% yeast extract) for bacteria and added to 96-well plates. Yeast (1-5×10⁵ CFU/mL) and bacterial (1×10⁶ CFU/mL) solutions (inoculums) were prepared in sterile water and added in equal volumes to 96-well plates containing different concentrations of plant extract. The plates were incubated at 37°C for 24 hours. Following incubation, the MIC was determined spectrophotometrically at 540 nm for yeasts and analyzed by eye for bacteria. The MIC value was measured as the lowest concentration of drugs that did not cause noticeable growth of

bacteria and as the lowest concentration of drugs that caused at least a 50% or more decrease in growth in yeasts compared to the control (non-drug) group.

2.4. Statistical analysis

A two-tailed student's t-test was used to compare the effects of the applied concentrations with the control group. It was assumed that the data showed a normal distribution and there was a homogeneity of variance between the groups.

3. Results and Discussion

Medicinal plants have been used in traditional health systems since prehistoric times and remain a significant source of health for a large part of the world's population [26]. It has been reported that species belonging to the genus *Chenopodium* are used in traditional treatments and possess various medicinal properties. These plants are employed in the treatment of various diseases, such as chest complaints, coughs, abdominal pain, lung congestion, and nerve disorders [18]. Additionally, pharmaceutical researchers have reported antibacterial, antifungal, and anticancer activities of these plants [27-31]. Phytochemical analyses have been reported in the aerial parts of the *C. foliosum* and compounds found in the methanol extract include carbohydrates, flavonoids, saponins, and alkaloids/amine [32]. Secondary metabolites found in medicinal plants, including terpenoids, phenolic acids, lignans, tannins, flavonoids, quinones, coumarins, and alkaloids, exhibit significant antioxidant activity and are crucial in cancer treatment [33]. Numerous investigations have demonstrated the anti-inflammatory, antitumor, antimutagenic, and anticarcinogenic properties of antioxidant substances [34]. Therefore, medicinal plants play an essential role in combating cancer and addressing current and future health needs. Thanks to the secondary metabolites of medicinal plants, it is possible to prevent diseases such as cancer and treat them with fewer harmful side effects [35].

The anticancer activity of *C. foliosum* methanol extract was tested against two cancer cell lines A549 and HCT116 with 5 increasing concentrations (50-800 $\mu\text{g/mL}$). Cells treated with the methanol extract for 24 hours were evaluated for cytotoxicity using MTT analysis. It was revealed that *C. foliosum* methanol extract reduced cell viability of the HCT116 to $73.4 \pm 3.3\%$, $75.6 \pm 4.2\%$, $81.1 \pm 6.2\%$, $88.8 \pm 7.3\%$, and $88.7 \pm 9.6\%$ at 800 $\mu\text{g/mL}$, 400 $\mu\text{g/mL}$, 200 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$ and 50 $\mu\text{g/mL}$ respectively (Figure 1). A similar trend was observed against A549, as cell viability was reduced to $78.7 \pm 2.3\%$, $79.8 \pm 4.15\%$, $91.4 \pm 2.8\%$, $96.2 \pm 1.5\%$ and $98.4 \pm 5.5\%$ at 800 $\mu\text{g/mL}$, 400 $\mu\text{g/mL}$, 200 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$ and 50 $\mu\text{g/mL}$ respectively (Figure 1). In addition, IC_{50} values for HCT116 and A549 cell line were found to be 1.494 mg/mL and 1.678 mg/mL, respectively.

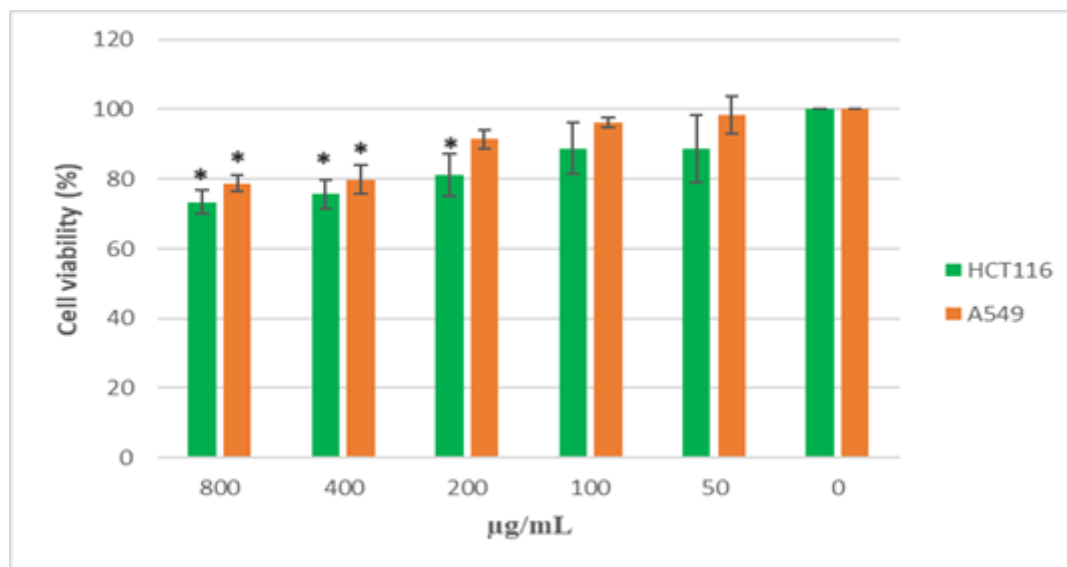


Figure 1. Effect of *C. foliosum* methanol extract on the viability of HCT116 and A549 cell lines based on MTT assay. The results represent mean \pm SD. The asterisk mark (*) indicates significant difference ($p < 0.05$) when analyzed using Student's t-test.

Data on the cytotoxic and anticancer activities of *Chenopodium* species are limited. According to the literature, methanol extract of *C. bonus-henricus* and some of its compounds have been reported to show cytotoxic effects depending on concentration (IC₅₀ doses ranging from 124.5 to 258 µg/mL) in various cell lines (HL-60, SKW-3, Jurkat E6-1, BV-173 and K-562) [36]. A strong antitumor effect and the potential to prevent cancer formation of *C. ambrosioides* L. have been reported [37-38]. Ascaridole, which has been detected in *C. foliosum* essential oil by GC-MS analysis [39], has been reported to have a cytotoxic effect against various tumor cell lines (CCRF-CEM, HL 60, MDA-MB-231) [40]. It has been reported that 30-normedicagenic acid glycosides isolated from *C. foliosum* show significant cytotoxic activity in BV-173, SKW-3 and HL-60 leukemic cell lines and exhibiting possible immunomodulatory properties by moderately increasing the production of interleukin-2 in PHA/PMA-stimulated Jurkat E6.1 cells [41]. In this study, the cytotoxic effect of *C. foliosum* methanol extract was evaluated in two cancerous cell lines. The current findings showed that *C. foliosum* methanol extract has cytotoxic effects on both A549 and HCT116 cells at 800 and 400 µg/mL. However, its effect remained low compared with previous studies. This discrepancy may be caused by differences between species and also among the same species grown in different areas, as their chemical composition may vary.

Plant extracts have long been used traditionally to treat bacterial, fungal, viral, and other microbiological illnesses [42]. The antimicrobial activities of *C. foliosum* methanol extract were determined according to the BMD procedure. Testing of antibacterial activity was conducted with *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and antifungal activity was examined against *C. glabrata* and *C. albicans* with 5 different increasing concentrations (50-800 µg/mL). Effect of the *C. foliosum* on strains treated with the methanol extract for 24 hours was determined by MIC values. Although it was observed that the cell viability of *C. albicans* reduced to 91.2 ± 0.18 %, 93.9 ± 0.21 %, 94.2 ± 0.20 %, 93.7 ± 0.22 %,

and $95.4 \pm 0.18\%$ at 800 $\mu\text{g/mL}$, 400 $\mu\text{g/mL}$, 200 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$, and 50 $\mu\text{g/mL}$, respectively (Figure 2), these decreases were not statistically significant ($p > 0.05$). However, there was no effect on *C. glabrata* (Figure 2).

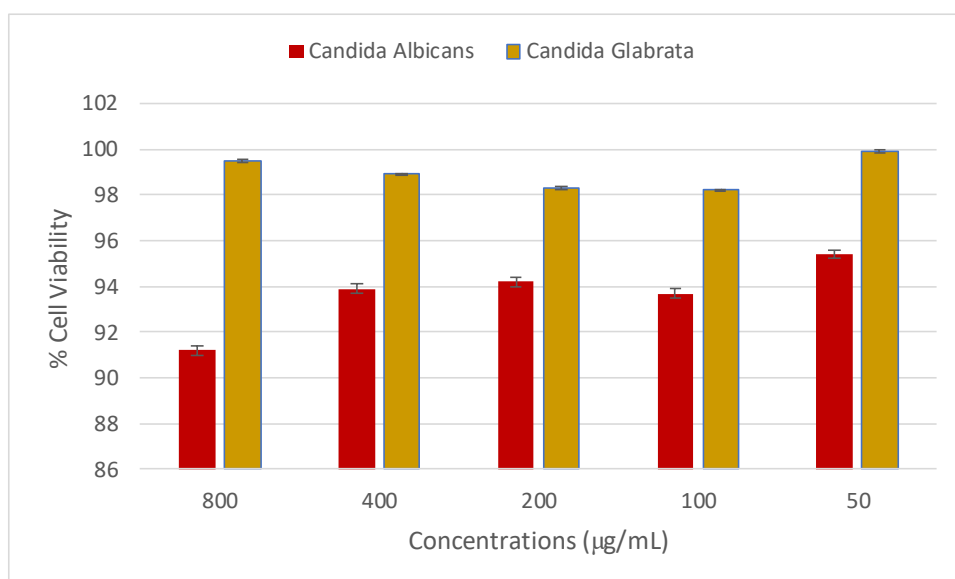


Figure 2. Antifungal effect of *C. foliosum* methanol extract on *C. albicans* and *C. glabrata*. The results represent mean \pm SD.

We have also evaluated antibacterial effect of *C. foliosum* methanol extract on *S. aureus*, *E. Coli* and *P. aeruginosa*. Our result showed that there is no effect on tested bacteria (Table 1).

Table 1. The effect of *C. foliosum* methanol extract on *S. aureus*, *E. coli* and *P. aeruginosa*

Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	MIC		
	Gram positive bacteria	Gram negative bacteria	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
800	NA	NA	NA
400	NA	NA	NA
200	NA	NA	NA
100	NA	NA	NA
50	NA	NA	NA

(NA: Not active).

According to the literature, aqueous and methanolic extracts of *C. glaucum* have been reported as strong antimicrobial agents [43]. Antibacterial properties have been reported in species such as *C. ambrosioides* and *C. album* [44-45], and hexane extracts of *C. ambrosioides* are reported to inhibit the growth of filamentous fungi [46]. In our research, the antimicrobial activities of the methanol extract were determined by broth microdilution procedure and tested at different concentrations. According to the MIC results, the extract of *C. foliosum* reduced viability on *C. albicans* but did not show any effect on the tested bacteria.

4. Conclusion

In contrast to previous research indicating that the genus *Chenopodium* exhibits strong antibacterial, antifungal, and anticancer effects on various organisms and cell lines, our results showed that *C. foliosum* has a relatively reduced cytotoxic effect against A549 and HCT116 cell lines. These controversial results may be caused by different species used in these experiments as they distributed almost all over the world, including Turkey. This situation may lead different levels and amounts secondary metabolites that show anti-cancer and anti-microbial effects. However, more research is required to determine the precise function of it.

Acknowledgement

This study was supported by TUBITAK as project number 1919B012217219.

Conflict of Interest

The authors report no conflict of interest relevant to this article.

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Gennari, C., Castoldi, D., and Sharon, O. (2007). Natural products with taxol-like anti-tumor activity: Synthetic approaches to eleutherobin and dictyostatin. *Pure and Applied Chemistry*, 79(2), 173–180.
- [2] Sung, H., Ferlay, J., Siegel, R. L., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Jemal, A., and Bray, F. (2021). Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 71(3), 209–249.
- [3] Jermini, M., Dubois, J., Rodondi, P. Y., Zaman, K., Buclin, T., Csajka, C., Orcurto, A., and Rothuizen, L. E. (2019). Complementary medicine use during cancer treatment and potential herb-drug interactions from a cross-sectional study in an academic centre. *Scientific Reports*, 9(1), 5078.

- [4] Agarwal, G., Carcache, P. J. B., Addo, E. M., and Kinghorn, A. D. (2020). Current status and contemporary approaches to the discovery of antitumor agents from higher plants. *Biotechnology Advances*, 38, 107337.
- [5] Gonzalez, C., and Schaeffer, A. J. (1999). Treatment of urinary tract infection: what's old, what's new, and what works. *World Journal of Urology*, 17(6), 372–382.
- [6] Santoro, F. R., Nascimento, A. L. B., Soldati, G. T., Ferreira Júnior, W. S., and Albuquerque, U. P. (2018). Evolutionary ethnobiology and cultural evolution: opportunities for research and dialog. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 14(1), 1–14.
- [7] Rababah, T. M., Hettiarachchy, N. S., and Horax, R. (2004). Total Phenolics and Antioxidant Activities of Fenugreek, Green Tea, Black Tea, Grape Seed, Ginger, Rosemary, Gotu Kola, and Ginkgo Extracts, Vitamin E, and *tert*-Butylhydroquinone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(16), 5183–5186.
- [8] Sahreen, S., Khan, M. R., and Khan, R. A. (2014). Effects of *Carissa opaca* fruits extracts on oxidative pulmonary damages and fibrosis in rats. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 14, 1–9.
- [9] Russo, T. A., and Johnson, J. R. (2003). Medical and economic impact of extraintestinal infections due to *Escherichia coli*: focus on an increasingly important endemic problem. *Microbes and Infection*, 5(5), 449–456.
- [10] Furtado, G. H. C., d'Azevedo, P. A., Santos, A. F., Gales, A. C., Pignatari, A. C. C., and Medeiros, E. A. (2007). Intravenous polymyxin B for the treatment of nosocomial pneumonia caused by multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa*. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 30(4), 315–319.
- [11] Shigemura, K., Arakawa, S., Sakai, Y., Kinoshita, S., Tanaka, K., and Fujisawa, M. (2006). Complicated urinary tract infection caused by *Pseudomonas aeruginosa* in a single institution (1999–2003). *International Journal of Urology*, 13(5), 538–542.
- [12] Kim, M., Christley, S., Khodarev, N. N., Fleming, I., Huang, Y., Chang, E. B., Zaborina, O., and Alverdy, J. C. (2015). *Pseudomonas aeruginosa* wound infection involves activation of its iron acquisition system in response to fascial contact. *Journal of Trauma and Acute Care Surgery*, 78(4), 823–829.
- [13] Shi, Q., Huang, C., Xiao, T., Wu, Z., and Xiao, Y. (2019). A retrospective analysis of *Pseudomonas aeruginosa* bloodstream infections: prevalence, risk factors, and outcome in carbapenem-susceptible and -non-susceptible infections. *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, 8(1), 1–9.

- [14] Cheung, G. Y. C., Bae, J. S., and Otto, M. (2021). Pathogenicity and virulence of *Staphylococcus aureus*. *Virulence*, 12(1), 547–569.
- [15] Guo, Y., Song, G., Sun, M., Wang, J., and Wang, Y. (2020). Prevalence and Therapies of Antibiotic-Resistance in *Staphylococcus aureus*. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 10, 107.
- [16] Guinea, J. (2014). Global trends in the distribution of *Candida* species causing candidemia. *Clinical Microbiology and Infection*, 20, 5–10.
- [17] Colombo, A. L., de Almeida Junior, J. N., and Guinea, J. (2017). Emerging multidrug-resistant *Candida* species. *Current Opinion in Infectious Diseases*, 30(6), 528–538.
- [18] Yadav, N., Vasudeva, N., Singh, S., and Sharma, S. K. (2007). Medicinal properties of genus *Chenopodium* Linn. *Natural Product Radiance*, 6(2), 131–134.
- [19] Bano, A., Ahmad, M., Zafar, M., Sultana, S., Rashid, S., and Khan, M. A. (2014). Ethnomedicinal knowledge of the most commonly used plants from Deosai Plateau, Western Himalayas, Gilgit Baltistan, Pakistan. *Journal of Ethnopharmacology*, 155(2), 1046–1052.
- [20] Kokanova-Nedialkova, Z., Bücherl, D., Nikolov, S., Heilmann, J., and Nedialkov, P. T. (2011). Flavonol glycosides from *Chenopodium foliosum* Asch. *Phytochemistry Letters*, 4(3), 367–371.
- [21] Özgen, U., Kaya, Y., and Houghton, P. (2012). Folk medicines in the villages of Ilca District (Erzurum, Turkey). *Turkish Journal of Biology*, 36(1), 93–106.
- [22] Udegbunam, S. O., Udegbunam, R. I., Muogbo, C. C., Anyanwu, M. U., & Nwaehujor, C. O. (2014). Wound healing and antibacterial properties of methanolic extract of *Pupalia lappacea* Juss in rats. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 14(1).
- [23] Sharma, N., Arya, G., Kumari, R., Gupta, N., & Nimesh, S. (2019). Evaluation of Anticancer activity of Silver Nanoparticles on the A549 Human Lung Carcinoma Cell Lines through Alamar Blue Assay. *Bio-Protocol*, 9(1).
- [24] Rodriguez-Tudela, J. L., Arendrup, M. C., Barchiesi, F., Bille, J., Chryssanthou, E., Cuenca-Estrella, M., Dannaoui, E., Denning, D. W., Donnelly, J. P., Dromer, F., Fegeler, W., Lass-Flörl, C., Moore, C., Richardson, M., Sandven, P., Velegriaki, A., & Verweij, P. (2008). EUCAST Definitive Document EDef 7.1: method for the determination of broth dilution MICs of antifungal agents for fermentative yeasts. *Clinical Microbiology and Infection*, 14(4), 398–405.
- [25] CLSI, C. (2018). Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically. CLSI standard M07.

- [26] Acıbuca, V., and Budak, D. B. (2018). Dünya’da ve Türkiye’de Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Yeri ve Önemi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 33(1), 37–44.
- [27] Bhargava, A., Shukla, S., Kumar, R., and Ohri, D. (2009). Metroglyph Analysis of Morphological Variation in *Chenopodium* spp. *World Journal of Agricultural Sciences*, 5(1), 117–120.
- [28] Khoobchandani, M., Ojeswi, B. K., Sharma, B., and Srivastava, M. M. (2009). *Chenopodium Album* Prevents Progression of Cell Growth and Enhances Cell Toxicity in Human Breast Cancer Cell Lines. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2(3), 160–165.
- [29] Baldi, A., and Choudhary, N. K. (2013). In vitro antioxidant and hepatoprotective potential of *Chenopodium album* extract. *International Journal of Green Pharmacy*, 7(1).
- [30] Gawlik-Dziki, U., Świeca, M., Maciej Sułkowski, M., Dziki, D., Baraniak, B., and Czyż, J. (2013). Antioxidant and anticancer activities of *Chenopodium quinoa* leaves extracts – In vitro study. *Food and Chemical Toxicology*, 57, 154–160.
- [31] Miranda, M., Delatorre-Herrera, J., Vega-Gálvez, A., Jorquera, E., Quispe-Fuentes, I., and Martínez, E. A. (2014). Antimicrobial Potential and Phytochemical Content of Six Diverse Sources of Quinoa Seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Agricultural Sciences*, 05(11), 1015–1024.
- [32] Kokanova-Nedialkova, Z., Nedialkov, P. T., and Nikolov, S. D. (2014). Pharmacognostic investigations of the aerial parts of *Chenopodium foliosum* Asch. and radical-scavenging activities of five flavonoids isolated from methanol extract of the plant. *Pharmacognosy Journal*, 6(4), 43–48.
- [33] Kaur, R., Kapoor, K., and Kaur, H. (2011). Plants as a source of anticancer agents. *Journal of Natural Product and Plant Resources*, 1(1), 119–124.
- [34] Sala, A., Recio, M. C., Giner, R. M., Máñez, S., Tournier, H., Schinella, G., and Ríos J. L. (2002). Anti-inflammatory and antioxidant properties of *Helichrysum italicum*. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 54(3), 365–371.
- [35] Harun-ur-Rashid, Md., Gafur, M. A., Sadik, Md. G., and Rahman, Md. A. A. (2002). Biological Activities of a New Acrylamide Derivative from *Ipomoea turpethum*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 5(9), 968–969.
- [36] Kokanova-Nedialkova, Z., Nedialkov, P., and Momekov, G. (2018). Saponins from the roots of *Chenopodium bonus-henricus* L. *Natural Product Research*, 33(14), 2024–2031.
- [37] Nascimento, F. R. F., Cruz, G. V. B., Pereira, P. V. S., Maciel, M. C. G., Silva, L. A., Azevedo, A. C., Barroqueiro, E. S. B., and Guerra, R. N. M. (2006). Ascitic and solid Ehrlich tumor inhibition by *Chenopodium ambrosioides* L. treatment. *Life Sciences*, 78(22), 2650–2653.

- [38] Potawale, S. E., Luniya, K. P., Mantri, R. A., Mehta, U. K., Waseem, Md., Sadiq, Md., Vetel, Y. D., and Deshmukh, R. S. (2008). *Chenopodium ambrosioides*: An ethnopharmacological review. *Pharmacologyonline*, 2, 272–286.
- [39] Dembitsky, V., Shkrob, I., and Hanus, L. O. (2008). Ascaridole and related peroxides from the genus *Chenopodium*. *Biomedical Papers of the Faculty of Medicine of Palacký University, Olomouc Czech Republic*, 152(2), 209–215.
- [40] Efferth, T., Olbrich, A., Sauerbrey, A., Ross, D. D., Gebhart, E., and Neugebauer, M. (2022). Activity of ascaridol from the anthelmintic herb *Chenopodium anthelminticum* L. against sensitive and multidrug-resistant tumor cells. *Anticancer Research*, 22(6C), 4221–4224. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12553060/>
- [41] Nedialkov, P. T., Kokanova-Nedialkova, Z., Bücherl, D., Momekov, G., Heilmann, J., & Nikolov, S. (2012). 30-normedicagenic acid glycosides from *Chenopodium foliosum*. *Natural Product Communications*, 7(11). <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23285798/>
- [42] Nejad, B. S., and Deokule, S. S. (2009). Anti-dermatophytic activity of *Drynaria quercifolia* (L.) J. Smith. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 2(1), 25–30.
- [43] Khan, S. U., Ullah, F., Mehmood, S., Fahad, S., Ahmad Rahi, A., Althobaiti, F., Dessoky, E. S., Saud, S., Danish, S., and Datta, R. (2021). Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic properties of *Chenopodium glaucum* L. *PLOS ONE*, 16(10).
- [44] Kaur, N., and Kaur, G. (2018). Effect of processing on nutritional and antinutritional composition of bathua (*Chenopodium album*) leaves. *Journal of Applied and Natural Science*, 10(4), 1149–1155.
- [45] Ajaib, M., Hussain, T., Farooq, S., and Ashiq, M. (2016). Analysis of Antimicrobial and Antioxidant Activities of *Chenopodium ambrosioides* An Ethnomedicinal Plant. *Journal of Chemistry*, 1–11.
- [46] Jardim, C. M., Jham, G. N., Dhingra, O. D., and Freire, M. M. (2010). Chemical composition and antifungal activity of the hexane extract of the Brazilian *Chenopodium ambrosioides* L. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(10), 1814–1818.

Araştırma Makalesi

Tunceli Yöresindeki At Dışkısı Örneklerinden İzole Edilen Anaerobik Gut Funguslarının (*Piromyces* spp.) Saf Kültürdeki Fibrolitik Aktiviteleri ve Moleküler Tanımlanması

Bülent KAR 

Gönderim: 14.10.2024

Kabul: 22.11.2024

Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Organik Tarım Bölümü, Tunceli, Türkiye; bkar@munzur.edu.tr

Özet: Bu çalışma, Türkiye'nin Tunceli ilindeki at dışkılarından anaerobik gut funguslarının (AGF) izolasyonu, karakterizasyonu ve enzim özelliklerine odaklanmaktadır. At dışkısından *Piromyces* cinsine ait iki izolat MUBAM_F1 ve MUBAM_F2, morfolojik ve moleküler teknikler kullanılarak izole edilmiş ve kısmen tanımlanmıştır. ITS bölgesinin Blast analizi, her iki izolatında *Piromyces* cinsi içerisinde bir tür olduğu doğrulamıştır (sırasıyla %98.24 ve %98.87 benzerlik). Enzimatik analizler, her iki izolat için de önemli ksilanaz ve karboksimetil selüloz aktivitesinin olduğunu göstermiştir. MUBAM_F1, toplam 47.13 ± 0.10 $\mu\text{mol/dak/ml}$ (spesifik aktivite: 2153.93 $\mu\text{mol/dak/mg}$ protein) ksilanaz aktivitesi gösterirken, toplam 35.56 $\mu\text{mol/dak/ml}$ (spesifik aktivite: 1626.52 $\mu\text{mol/dak/mg}$ protein) karboksimetil selüloz aktivitesi göstermiştir. MUBAM_F2, 57.53 ± 0.08 $\mu\text{mol/dak/ml}$ 'de daha yüksek toplam ksilanaz aktivitesi göstermiş (spesifik aktivite: 2630.11 $\mu\text{mol/dak/mg}$ protein) ancak 23.93 ± 1.41 $\mu\text{mol/dak/ml}$ 'de daha düşük karboksimetil selüloz aktivitesine (spesifik aktivite: 1098.66 $\mu\text{mol/dak/mg}$ protein) sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler, *Piromyces* sp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'nin ksilanaz ve karboksimetil selüloz enzimlerinin umut vadeden kaynakları olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik gut funguslar; *piromyces* sp.; at; ksilanaz ve karboksimetil selüloz

Fibrolitic Activity and Molecular Identification of Anaerobic Gut Fungi (*Piromyces* spp.) in Pure Culture Samples, Isolated from Local Horse Faeces of Tunceli

Abstract: This study focuses on the isolation, characterization, and enzyme properties of anaerobic gut fungi (AGF) isolated from horse feces in Tunceli province, Turkey. Two *Piromyces* strains, MUBAM_F1 and MUBAM_F2, isolated from horse feces were identified using morphological and molecular techniques. Blast analysis of the ITS region confirmed that both isolates belong to the genus *Piromyces* (98.24% and 98.87% similarity, respectively). Enzymatic analyses showed significant xylanase and carboxymethyl cellulase activities for both isolates. MUBAM_F1 showed total xylanase activity of 47.13 ± 0.10 $\mu\text{mol/min/ml}$ (specific activity: 2153.93 $\mu\text{mol/min/mg}$ protein) while total carboxymethyl cellulase activity of 35.56

$\mu\text{mol}/\text{min}/\text{ml}$ (specific activity: $1626.52 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$ protein). MUBAM_F2 was determined to have higher total xylanase activity at $57.53 \pm 0.08 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{ml}$ (specific activity: $2630.11 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$ protein) but lower carboxymethyl cellulase activity at $23.93 \pm 1.41 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{ml}$ (specific activity: $1098.66 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$ protein). The data obtained in the study indicate that *Piromyces* sp. MUBAM_F1 and MUBAM_F2 are promising sources of xylanase and carboxymethyl cellulase enzymes.

Keywords: Anaerobic gut fungi; *piromyces* sp.; horse, xylanase and carboxymethyl cellulase

1. Giriş

Herbivor canlılar arasında ruminant ve ruminant olmayan birçok hayvan bulunmaktadır. Bu herbivor canlıların sindirim kanalı da anatomik olarak farklılıklar göstermektedir. Ruminant hayvanların mideleri dört bölümden oluşmakta iken diğer hayvanların mideleri tek bölmeden oluşmaktadır [1]. Herbivorlar bitkisel besin tüketimi ağız, ösafagus, mide, ince bağırsak ve kalın bağırsak şeklinde bir sindirim kanalı yolu izlemekte ve ağız kısmının bitkisel ürünlerin mekanik olarak ilk sindirim yeri oldukları güçlü azı dişleri sayesinde sindirimin ilk basamağını gerçekleştirmektedir [2]. Atlar, mikrobiyal fermentasyon yoluyla bitki yapısal polisakaritlerinden enerji ve besin elde etmelerini sağlayan genişlemiş arka bağırsak adaptasyonu, otlak ortamlarında serbest dolaşan otçullar olarak evrimleşmiştir. Arka bağırsak (hindgut); birlikte sindirim kanalı hacminin üçte ikisini oluşturan iki ana fermentatif odadan, çekum ve kolondan oluşur. Arka bağırsağın toplam kapasitesi 200 L'nin üzerindedir [3] ve diyet parçacıklarının ortalama geçiş süresinin (23-48 saat) %75'ini oluşturur [4]. Arka bağırsak bakterilere, anaerobik funguslara, metanojenik arkelere ve protozoalara ev sahipliği yapar. Bunlardan anaerobik funguslar (*Neocallimastigomycetes*), eksiksiz ve çok etkili bitki hücre duvarı bozunma enzim setleri sayesinde bitki liflerini parçalama açısından en güçlü olanlardır [5-7]. Atın arka bağırsağında doğumdan [8] sonraki birkaç hafta içinde bulunmalarına rağmen, anaerobik funguslara ilişkin mevcut bilgilerin neredeyse tamamı ruminant hayvanlara dayalı çalışmalardan elde edilmektedir.

Anaerobik fungusların 20 cinsi, filamentli monosentrik (*Neocallimastix*, *Piromyces*, *Oontomyces*, *Buwchfawromyces*, *Ghazallomyces*, *Aklioshbomyces*, *Agriosmyces*, *Capellomyces*, *Joblinomyces*, *Khoyollomyces*, *Tahromyces*, *Aestipascumyces*, *Paucimyces*), filamentli polisentrik (*Orpinomyces*, *Anaeromyces* ve *Pecoromyces*) ve soğanlı (*Caecomycetes* ve *Cyllamyces*) miselyum içerenler de dahil olmak üzere, yetiştirilen temsilcilere dayanarak geçerli bir şekilde tanımlanmıştır [5,9], yakın zamanda yeni monosentrik cins *Feramyces* [10] ve *Liebetanzomyces* [11] ile genişletilmiştir. Bununla birlikte, bu cinsler, *Neocallimastigomycetes* içindeki potansiyel olarak yeni, henüz kültürlenmemiş kuşaklara ait olan veri tabanlarındaki çok sayıda ve giderek artan sayıda kopyalanmış İnternal Transcribed Spacer (ITS1) bölge 1 dizilerinin gösterdiği gibi anaerobik fungus çeşitliliğinin yalnızca bir kısmını temsil etmektedir. Anaerobik Gut Fungus (AGF)'lerin filogenetik analizi yapılırken en fazla kullanılan dizilim metodudur. ITS bölgesi korunaklı olmakla beraber AGF'lar arasındaki farklılıkları bu bölge üzerindeki çalışmaların önemini artırmıştır. ITS bölgesi için her canlıya ait özel primer tasarlanmaya gerek olmaması ve kromozomal kütüphaneye gerek duyulmaması da bu bölgenin tercih edilmesinde önemli bir etkidir. Yetiştirilen anaerobik fungus cinsleri, at örneklerinde sınırlı olarak bulunmuştur

(*Caecomyces*'in %4-12'si, *Neocallimastix*'in %2'si, *Piromyces*'in %0.3'ü, *Anaeromyces*'in %0.1-0.3'ü). Bu sonuçlar, atların sindirim sisteminin büyük ölçüde yeni, henüz kültüre edilmemiş anaerobik funguslar tarafından işgal edildiğini ve bunların daha önce ön bağırsak otçullarından tanımlananlardan farklı olduğunu göstermektedir. *Piromyces*, otçulların sindirim kanallarında bulunan anaerobik gut fungusların bir cinsidir. AGF'lar, ruminant hayvanların bitki materyallerinin sindirmesinde katkıda bulunurlar [12]. Şimdiye kadar *Piromyces* üzerine yapılan araştırmaların birçoğu tür tanımlama, metabolik yolları ve enzim aktivitelerini kapsamaktadır. *Piromyces mae* ve *Piromyces dumbonica*, sırasıyla sporangium üzerindeki papilla benzeri yapılar ve C şeklinde uzun bir sirkumflagellar halka gibi benzersiz morfolojik özelliklerle ayırt edilen ilk tanımlanan türler olarak ortaya çıkmaktadır [13]. Sahra eşşeklerinin kurtulmuş dışkısından izole edilen başka bir tür olan *Piromyces rhizinflata*, morfolojik ve ultra yapısal özellikleri bakımından farklılık gösteren bir türdür [14]. Atların kör bağırsağından izole edilen ve diğerlerinden belirgin morfolojik ve metabolik özelliklere sahip yeni bir anaerobik mantar olan *Piromyces citronii*'dir [15]. *Piromyces polycephalus*, ayırt edici küresel ila oval bazal gövdesi ve çok sporangiatlı sporangiyumlarıyla karakterize edilen bir diğer yeni türdür [16,17]. Atların anaerobik gut fungus çeşitliliğinin moleküler bazlı analizi (ITS1 bazlı klon kütüphaneleri) dışkı numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir [18]. Ancak hala, at gibi tek toynaklı otoburlarda tanımlanması gereken birçok AGF bulunmaktadır. Ayrıca *Piromyces* türlerinin metabolik ve enzimatik yetenekleri, konakçılarının sindirim süreçlerindeki önemlerini ve biyoteknolojideki potansiyelleri hakkında eksik bilgiler bulunmaktadır. Yukarıda belirtilen durumlar göz önüne alındığında at gibi tek toynaklı (*Perissodactyla*) otoburlardan izole edilen AGF'lar hakkındaki bilgiler çok azdır. Bu açıdan bu çalışmada Tunceli bölgesindeki çiftliklerde bulunan at dışkı örneklerinden AGF izolasyonu yapılarak morfolojik, moleküler tanımlanması ve fibrolitik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Dışkı örneklerinin toplanması

Dışkı örnekleri, Tunceli bölgesinde bulunan halk elinde yük hayvanı olarak kullanılan atlardan (10 farklı örnek) alınmıştır. Yaklaşık 20 gram taze dışkı örnekleri toplanmıştır. Numuneler etiketli plastik kaplara yerleştirilerek laboratuvara nakledilmiş ve izolasyona tabi tutulmuştur. Kullanılmayan örnekler tekrar kullanılmak üzere -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

2.2. Anaerobik besi ortamının hazırlanması

Anaerobik fungus ortamı daha önceden tarif edildiği gibi (150 ml/L rumen sıvısı, 6 g/L NaHCO₃, 2,5 g/L yeast extract, 10 g/L pepton, 1 g/L L-sistein hidroklorür ve 1 mg/L resazurin, 150 ml/L) mineral çözeltilisi I: %0,3 K₂HPO₄, 150 ml/L mineral çözeltilisi II: %0,3 KH₂PO₄, %0,6 NaCl, %0,6 (NH₄)₂SO₄, %0,06 CaCl₂ ve %0,06 MgSO₄) tamamen oksijensiz formda hazırlanmıştır [52]. Anaerobik besi yeri Hungate tüpleri (16 x 125 mm, Bellco Glass Inc., Vineland, NJ. U.S.A.) içerisine son konsantrasyon 5 mg/ml olacak şekilde enerji kaynağı (glukoz, selüloz, ksilan ve buğday samanı) koyulması ile elde edilmiştir. Samanlı besi ortamı 121 °C'de 15 dk, glükozlu besi ortamı ise 110 °C'de 10 dk otoklav edilmiştir [19].

2.3. Anaerobik fungus izolasyonu, saflaştırması, alt kültüre alması ve morfolojik tanımlanması

Toplanan dışkı örneklerinden AGF izolasyonu için anaerobik teknikler kullanılarak 39°C'lik inkübasyon sıcaklığı sağlanmıştır. Besi ortamlarında bakteriyel kontaminasyonun önüne geçmek amacıyla antibiyotik karışımı (kloramfenikol: 100 µg/ml, ampisilin: 100 µg/ml, streptomisin: 140 µg/ml, eritromisin: 200 µg/ml) kullanılmıştır. İzolasyon Theodorou ve ark.'nın [20] seyreltme yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntemde göre 10 g dışkı örneği anaerobik ortamda 100 ml bazal sıvı besiyerinde eritilerek 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} da seyreltmeler yapılmış ve içlerinde buğday bulunan Hungate tüplerine aktarılmıştır ve inkübatörde 39°C'de 3–20 gün inkübasyona bırakılmıştır. Üreme görülen kültürler, Hungate yöntemi esas alınarak Joblin'in "Roll Tube" yöntemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu saflaştırma işlemi her numune için üç kez tekrarlanmıştır. Cins düzeyinde saflaştırması tamamlanan AGF'nin tanımlanması için örneklerin koloni morfolojileri ile sıvı ve katı ortamdaki farklılıkları morfolojik olarak incelenmiştir. Saflaştırılmış olan anaerobik fungusların cins düzeyinde tanımlanması Leica ışık mikroskobu altında yapılmıştır. Anaerobik fungusların morfolojik tanımlanması Çömlekçioğlu ve ark., [21] ve Bhagat ve ark., [22] göre yapılmıştır. Tanımlanan örnekler gerek ilerdeki çalışmalar gerekse çalışmada kullanılmak üzere uzun süreli stoklama için, saflaştırılan kültürler, enerji kaynağı olarak buğday samanı içeren Hungate tüplerine aktarılmıştır. Yeterli miktarda üreme gösteren kültürlerden samanda çimlenen anaerobik funguslar pipetle birlikte alınarak anaerobik koşullar altında steril cryovial tüplere aktarılmıştır. Bu tüplere 1 ml %15 (h/h) gliserol eklenmiştir. Karyoviyallerin kapakları kapatıldıktan sonra önce -20°C'de dondurulmuş sonrasında ise sıvı nitrojen içerisinde konularak uzun süreli stoklar oluşturulmuştur.

2.4. DNA Ekstraksiyonu

DNA, üreticinin talimatlarına göre QIAamp DNA Tabure Mini Kiti (Qiagen, Hilden, Almanya) kullanılarak saf AGF kültürlerindeki hücre kısımlarından çıkarıldı. Ekstraksiyondan önce, her numunenin 200 mg'ı lizis tamponunda homojenize edildi ve özellikle mantar hücre duvarları için tam hücre lizisi sağlamak amacıyla boncuk dövme tekniği kullanılarak mekanik parçalanmaya tabi tutuldu [23]. Ekstrakte edilen DNA'nın varlığı ve konsantrasyonu agar jel elektroforezi ve bir NanoDrop spektrofotometresi (Thermo Scientific, Wilmington, ABD) ile doğrulanmıştır.

2.5. AGF ITS bölgesi Amplifikasyonu ve Moleküler tanımlaması

AGF ITS bölgesi, fungus örneklerinin moleküler olarak belirlemek için polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) amplifikasyonu kullanılmıştır. Amplifikasyon için kullanılan primerler, anaerobik mantarların ribozomal DNA'sını hedeflemek üzere özel olarak tasarlanmış olan daha önceki çalışma [24] baz alınarak kullanılmıştır (Tablo 1). Bu primerler, özgüllükleri nedeniyle mantar ITS bölgesi amplifikasyonu için kullanışlı primerlerdir. PZR reaksiyonları, 20 µL PZR Master Mix (Thermo Scientific), her primerden 1 µL (10 µM), 1 µL şablon DNA ve 18 µL nükleaz içermeyen su içeren 40 µL reaksiyon karışımında gerçekleştirilmiştir. PZR döngü koşulları: 94°C'de 5 dakika boyunca ilk denatürasyon adımı, ardından 94°C'de 30 saniye boyunca 35 denatürasyon döngüsü, 58°C'de 30 saniye boyunca yapışma ve 72°C'de 1 dakika uzatma, son olarak 72°C'de 10 dakika uzatma adımı. Tüm PZR reaksiyonları bir Bio-Rad termal döngü cihazı (Bio-Rad, Hercules, ABD) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Her PZR numune örneği iki kez tekrarlandı ve daha sonra amplifikasyon örnekleri agaroz jel elektroforezi ile doğrulandı.

Tablo 1. Anaerobik gut funguslardaki ITS bölgesinin PZR amplifikasyonunda kullanılmış olan primerler

Primer adı	Primer dizisi (5'...3')	Tm (°C)	Uzunluk	Kaynak
ITS_F	5-CTA CCG ATT GAA TGG CTT AGT G-3	58	~830 bp	[24]
ITS_R	5-AGT TCA GCG GGT ACT CTT ATC TG-3	58		

2.6. AGF ITS bölgelerinin Dizilenmesi ve Filogenetik Analizi

İzole edilen ve morfolojik tanımlamaları gerçekleştirilen AGF örneklerinin PCR amplifikasyonları, ileri ve geri primerleri (Tablo 1) kullanılarak her iki yönde dizilendi. Dizileme reaksiyonları BigDye® Terminator v3.1 Döngü Dizileme Kiti (Applied Biosystems, Foster City, ABD) kullanılarak gerçekleştirildi ve bir ABI PRISM 3130 Genetik Analiz Cihazı (Applied Biosystems) üzerinde analiz edilmiştir. Elde edilen diziler, Clone Manager 10 ve Chromas yazılımı kullanılarak elle düzenlendi ve birleştirildi. Taksonomik tanımlama için, ITS dizileri Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) kullanılarak GenBank veritabanıyla karşılaştırılmıştır. %97'den fazla benzerliğe sahip diziler bilinen türler olarak kabul edilmiştir.

2.7. Filogenetik analizler

Anaerobik gut funguslar arasındaki evrimsel ilişkileri araştırmak için, ITS dizileri kullanılarak bir filogenetik ağaç oluşturulmuştur. Çoklu dizi hizalaması MUSCLE algoritması kullanılarak oluşturulmuş ve filogenetik analiz, MEGA'da (sürüm 6.0) uygulanan maksimum olasılık yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [25, 26]. Dallar için istatistiksel desteği değerlendirmek amacıyla 1000 tekrarlı önyükleme analizi gerçekleştirilmiştir.

2.8. Attan İzole Edilen AGF'lerin Enzim Aktiviteleri

İzole edilen, tüm *Piromyces* spp. samanlı, selüloz ve ksilan üzerinde yetiştirildikten sonra ksilanaz ve selülaz aktiviteleri belirlendi. Daha önceki çalışmalarda [27,28] belirtildiği gibi, DNS yöntemi [29] kullanılarak hücre örneklerinin, ksilanaz ve selülaz aktivitelerinin optimum pH ve sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Tüm enzim analizleri iki tekrar ve üç paralel ile gerçekleştirilmiştir. Enzim aktivitesi birimi 1 dakikada elde edilen 1 µmol indirgenmiş şeker olarak kabul edilmiştir.

2.9. Protein Tahmin Yöntemi

Enzim preparatlarının protein konsantrasyonları, sığır serum albümini (10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 ve 1000 mg/ml) içeren ticari bir protein analiz kiti (Favorgen Biotech. Corp.) kullanılarak belirlenmiş ve 595 nm'de spektrofotometrik olarak okunmuştur.

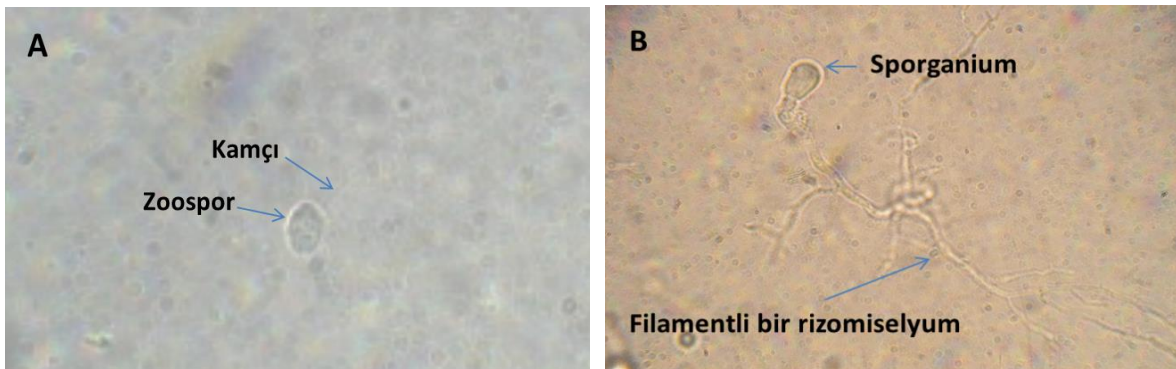
2.10. İstatistiksel Analiz

Deneyde kullanılan tüm işlemler üç tekrarlı olarak yapılmış olup, sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

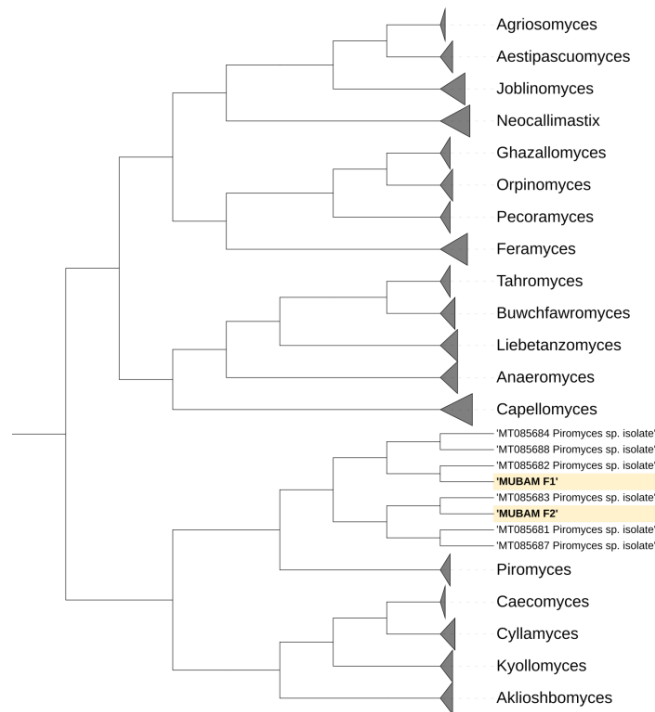
3.1. Anaerobik gut fungusların İzolasyonu, Morfolojik ve Filogenik özellikleri

Tunceli ilindeki çiftçilerdeki yük hayvanı olarak kullanılan 10 farklı at dışkısı örneğinden sadece 2 adet AGF izolasyonu yapılmıştır. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2 şeklinde adlandırılan AGF örnekleri stoklanmış ve saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Anaerobik mantarlar (Neocallimastigomycota) atların arka bağırsağında yaygın olarak bulunsa da [30], dışkılardan izolasyon sınırlı sayıda olmuştur [31,32]. Morfolojik tanımlama, anaerobik gut funguslarının cins düzeyinde belirlenmesinde kullanılacak bir yöntemdir. At midesinden izole edilen AGF'nin morfolojik tanımlaması cins düzeyinde tanımlama anahtarları kullanılarak yapılmıştır [21,22]. Atların dışkı örneklerinden izole edilen her bir fungusun farklı çaplarda olduğu ve çok hızlı çoğaldığı belirlenmiştir. Önceki çalışmalar atlardan izole edilen *Piromyces* spp. örneklerinin 15 günden daha kısa, çok daha hızlı bir büyüme oranına sahip olduğunu da göstermiştir [33]. AGF izolatlarının (Munzur Üniversitesi Biyoteknoloji Araştırma Merkezi Fungusları: MUBAM_F1 ve MUBAM_F2) 39°C'de anaerobik sıvı besiyerinde bir ay ekimden sonraki mikroskopik morfolojileri Şekil 1'de gösterilmektedir. Sonuçlar, izole edilen iki farklı AGF'nin benzer morfolojilere de sahip olduğu görülmüştür (Şekil 1). Saflaştırılmış koloni örneklerini daha ayrıntılı olarak tanımlamak için floresans mikroskop (Leica floresans mikroskobu) kullanılmıştır. Zoosporlarının tek kamçılı, vejetatif formlarının filamentli rizomiselyumları olduğu görülmüştür (Şekil 1A-B). *Piromyces*, monoflagelle zoosporlara ve filamentli rizoit sistemine sahip monosentrik bir mantardır [34]. Bu morfolojik özellikler, 1990'larda ITS1 dizi verilerinin filogenetik analizine dayanarak cinsin polifiletik olduğu bildirilmesine rağmen, cinsin tanımlayıcı bir özelliği olarak kabul edilir. Benzer özelliklere sahip 2015'ten beri yeni fungus cinsleri olan *Buwchfawromyces*, *Oontomyces*, *Pecoramycetes*, *Liebetanzomyces*, *Agriosomyces*, *Aklioshbomyces*, *Capellomyces*, *Joblinomyces*, *Khoyollomyces* ve *Tahromyces* [35,36] tanımlanmış olması morfolojik özellikleri üzerinden tanımlama yapılırken dikkatli olunmasını gerektirmektedir. Mikroskopik olarak, *Piromyces* cinsindeki türler çoğunlukla tek kamçılı zoosporlar üretir (Şekil 1 A), ancak ara sıra iki kamçılı zoosporlar da üretebilirler. *Piromyces*, hem endojen hem de ekzojen (Şekil 1 B) sporangiyumlara sahip monosentrik bir tallusa sahiptir [34]. Bahsi geçen morfolojik özellikler MUBAM_F1 ve MUBAM_F2 örneklerinde de görülmüştür.



Şekil 1. Buğday samanı üzerinde kültüre edilmiş filamentli bir rizomiselyuma sahip monosentrik anaerobik bir mantarın ışık mikroskobu görüntüsü (A: Zoospor, B: Gelişmekte olan AGF).

Çalışma sonunda izole edilen ve morfolojik olarak tanımlanması yapılan AGF örneklerinin DNA izolasyonu başarı ile yapılmış ve ITS bölgesine ait primerler kullanılarak yaklaşık 830 bp uzunluğunda bir bölge elde edilerek DNA dizileme işlemi yapılmıştır. Moleküler tanımlama ve filogenetik analizler için ham veriler düzeltilmiş ve NCBI-BLAST analizi yapılmıştır. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2 suşlarının ITS bölgelerine ait BLAST analiz sonuçları sırasıyla, %98.24 (Ac. No. MT085685.1) ve %98.87 (Ac. No. MT085679.1) oranında *Piromyces* sp. olduğu belirlenmiştir. NCBI veri bankasındaki daha önceki ITS bölgeleri kullanılarak elde edilen filogenetik ağaçta çalışmada izole edilen AGF'lerin *Piromyces* cinsi içerisinde olduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 2). Başka bir ifadeyle her iki izolatta yüksek destek değerleri göstererek, monofiletik gruptan oluşan en azından cins düzeyinde daha önce tanımlanmış AGF cinsleri içerisinde kendilerine yer bulmuşlardır (Şekil 2). At'lar üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda bu çalışmayı dolayısıyla at dışından *Piromyces* sp. örneklerinin izole edilmesini destekler niteliktedir. Bugüne kadar at bağırsağından en az altı cins izole edilmiş ve tanımlanmıştır. (*ces* , *Orpinomyces* , *Neocallimastix* , *Anaeromyces* , *Caecomyces* ve *Khoyollomyces*) [15,37]. Ayrıca yeni nesil dizileme teknolojilerinin geliştirilmesiyle birlikte, yeni birkaç türün varlığı ortaya çıkarılmış ancak tanımlanması yapılmamıştır [38]. Hess ve ark. [39] tarafından şimdiye kadar belirlenen AGF genom verileri değerlendirilerek yapılan bir çalışmada, atlarda yaygın olarak *Piromyces finnis*'in [40] bulunabileceğini göstermişlerdir.



Şekil 2. Filogenetik ağaç dizileri

Önceki çalışmalarda belirlenen AGF cinslerindeki türlerin ITS bölgelerinin DNA dizileri, bu çalışmada tanımlanan AGF suşları MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'nin ITS dizileriyle birlikte analiz edildi. Jukes-Cantor modeli ve maksimum olabilirlik yöntemi kullanılarak 1000 önyükleme tekrarı ile bir

filogenetik ağaç oluşturuldu. Bu çalışmadan elde edilen ITS dizileri ağaçta sarı renkle vurgulanmıştır ve daha önce tanımlanan AGF ITS bölgeleriyle benzerlikleri gösterilmiştir.

3.2. Tanımlanan Anaerobik gut fungusların enzimatik potansiyeli

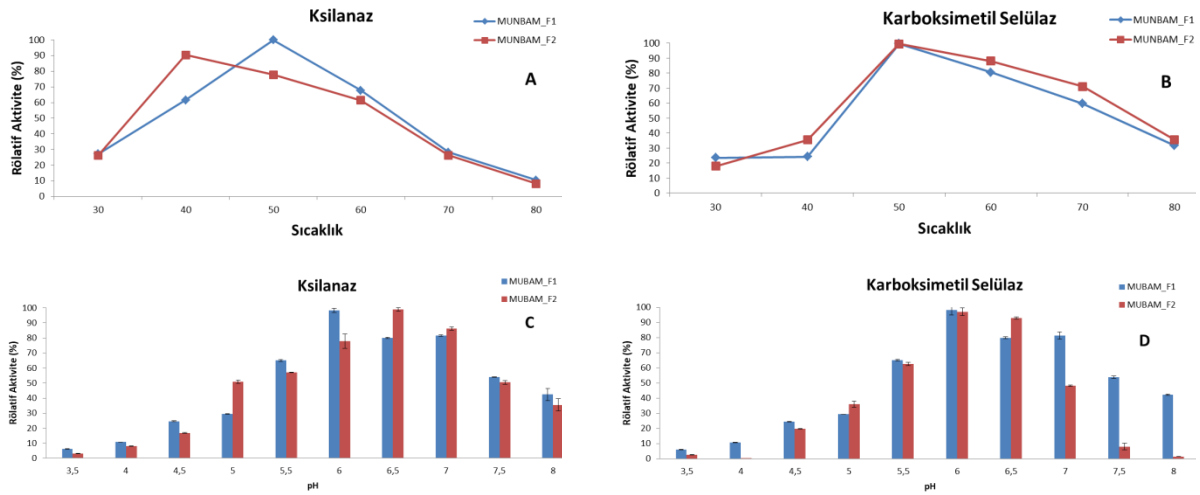
At dışkısından izole edilen *Piromyces* sp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2, bitki hücre duvarı polisakkaritlerinin parçalanması için önemli enzimlerden olan ksilanaz ve karboksimetil selüloz aktiviteleri göstermektedir. Tablo 2’de özetlendiği gibi, çalışmada elde edilen anaerobik gut fungus izolatlarının önemli ksilanaz ve karboksimetil selüloz aktiviteleri sergilediği görülmüştür. Ancak, MUBAM_F1 her iki enzim açısından daha yüksek spesifik aktivite sahip olduğu, bunun sonucunda MUBAM_F2'ye kıyasla birim protein başına daha fazla aktif enzim ürettiğini göstermektedir. Bunun sebebi, *Piromyces* sp. MUBAM_F1’i tarafından üretilen enzimlerin yapısındaki farklılıklar, ifade seviyeleri veya translasyon sonrası modifikasyonlar gibi faktörlerden olabilir [41]. *Piromyces* gibi anaerobik gut mantarlar, karmaşık enzim sistemleri nedeniyle lignoselülozik biyokütleyi parçalama konusundaki olağanüstü yetenekleriyle bilinirler [42,43]. Otçulların sindirim kanallarından izole edilen *Piromyces* türleri üzerine yapılan çalışmaların birçoğunda bakteri veya diğer fungus türleriyle ko-kültür yapılarak elde edilen enzim kapasitesini [44], bu çalışmadaki izolatlar tek başlarına göstermiştir. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2 sırasıyla 47,13 $\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{ml}$ ve 57,53 $\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{ml}$ toplam ksilanaz aktiviteleri göstermektedir (Tablo 2). Bu değerler benzer mantar suşları için daha önce bildirilen aralıklardan önemli ölçüde daha yüksektir. Bu, izolatların at sindirim sistemindeki spesifik adaptasyonları, suşa özgü gen düzenlemesindeki farklılıkları, enzim performansını artıran translasyon sonrası modifikasyonlar nedeniyle üstün ksilanaz üretimi sergilediği söylenebilir [45]. Yine diğer AGF ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, koyun rumeninden izole edilen *Neocallimastix frontalis*'in iki suşunda selüloz üretiminden ve sığır rumeninden izole edilen *Caecomyces* cinsinde karboksimetil selüloz (CMCase) ve ksilanaz aktivitelerinden fazla olduğu görülmüştür [46,47].

Tablo 2. At dışkılarında izole edilen *Piromyces* sp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'nin hücresel toplam ($\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{ml}$) ve spesifik ($\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{mg}$ protein) ksilanaz ve karboksimetil selüloz aktiviteleri

İzolasyonlar	Ksilanaz		Karboksimetil selüloz	
	Toplam Aktivite	Spesifik Aktivite	Toplam Aktivite	Spesifik Aktivite
MUBAM_F1	47.13±0.10	2153.93±101.97	35.56±0.27	1626.52±93.10
MUBAM_F2	57.53±0.08	2630.11±134.26	23.93±1.41	1098.66±118.80

Piromyces MUBAM_F1 ve MUBAM_F2 örneklerinin ksilanaz ve karboksimetil selüloz enzimler için sıcaklık ve pH optimum değerleri incelendiğinde, her iki izolat da 50°C'de optimum karboksimetil selüloz aktivitesi gösterirken, ksilanaz yönünden MUBAM_F1 50 °C'de, MUBAM_F2 ise 40 °C'de optimum aktivite göstermektedir (Şekil 3A ve 3B). Ksilanaz aktivitesi için optimum pH, MUBAM_F1 için yaklaşık 6.0 ve MUBAM_F2’de yaklaşık 6.5 olarak belirlenmiştir. Karboksimetil selüloz aktivitesi için optimum pH her iki suş için de yaklaşık 6.0'dır. Ksilanaz ve karboksimetil selüloz için pH optimumları izolatlar arasında bariz bir farklılık görülmemiştir. Bu enzimler için pH

optimumu 5,5 ile 7,0 arasındadır ve bağırsak ortamının hafif asidik ila nötr koşullarını yansıtmaktadır [48]. İzolatlarımızın enzim aktivite profilleri atlardaki sindirim sisteminin fizyolojik koşullarına iyi adapte olduklarını doğrular [49]. Ayrıca her iki suşun pH aktivite profilleri (Şekil 3C ve 3D) incelendiğinde, her iki enzim için de belirgin optimum pH aralıkları ile karakteristik çan eğrileri gösterdiği görülür. Bu bulgular, her izolatin enziminin belirli bağırsak koşulları altında optimum şekilde işlev göreceği şekilde evrimleştiğini göstermektedir (49). *Piromyces rhizinflata* ile yapılan bir çalışmada [50] iki farklı selüloz gen bölgesinin (Cel5B ve Cel6A), optimum aktivite koşulları, Cel5B' için pH 6,0 ve 50 °C ve Cel6A' için pH 6,0 ve 37–45 °C olarak belirlemişlerdir. Yine başka bir çalışmada *Piromyces rhizinflata* ait [51] gen bölgesi CelcdN'C' için optimum aktivite koşulları pH 5,5 ve 50°C olarak bulunmuştur. Çalışmada elde edilen veriler, *Piromyces* spp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'nin ksilanaz ve karboksimetil selüloz enzimlerinin umut vadeden kaynakları olduğunu göstermektedir. Ayrıca aktiviteleri ve değişen koşullara uyum sağlayabilmeleri göz önüne alındığında, biyokütle bozunumu, biyoyakıt üretimi ve gıda işleme gibi endüstriyel uygulamalar için potansiyel adaylar haline getirmektedir. Gelecekteki çalışmalarda, bu enzimlerin kinetik özellikleri ve kararlılıkları da dahil olmak üzere daha fazla karakterizasyonu, belirli uygulamalarda kullanımlarını optimize etmek için önemli olacaktır.



Şekil 3. *Piromyces* sp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'ye ait ksilanaz (A) ve karboksimetil selüloz (B) enzimlerinin farklı inkübasyon sıcaklıklarında gösterdiği aktiviteler. Yine aynı funguslara ait ksilanaz (C) ve karboksimetil selüloz (D) enzimlerinin farklı pH aralıklarındaki aktiviteleri

4. Sonuç ve Tartışma

Sonuç olarak, bu çalışma, atlardaki anaerobik gut mantar toplulukları hakkındaki bilgimize önemli bir katkıda bulunmaktadır. Bulgular, kültürlenmemiş AGF türlerinin rolleri ve sindirim sürecindeki etkileri konusunda daha fazla araştırma yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. *Piromyces* sp. MUBAM_F1 ve MUBAM_F2'den elde edilen veriler, bilimsel literatürde bildirilen diğer izolatlarla karşılaştırıldığında daha yüksek enzimatik özellikler sergilemektedir. Çalışmada atlardan izole edilen bu AGF'lerin ksilanaz ve selüloz aktiviteleri daha önce tanımlanan *Piromyces* sp. suşlarından daha yüksek aktiviteye sahip olması, biyoteknolojik uygulamalar için potansiyelini vurgulamaktadır. Gele-

cekteki genomik ve proteomik analizler, bu yüksek enzimatik aktivitenin altında yatan mekanizmaları ortaya çıkarabilir ve bunun bir sonucu olarak endüstriyel kullanılmalarının önünü açabilir.

Çıkar Çatışması

Yazar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Hungate, R.E., (1966). The Rumen and Its Microbes. Academic Press, London, 28-31s.
- [2] Kutlu, H. R., Gorgulu, M., Celik, L. B. (2005). General animal feeding. Lecture notes. Cukurova University Faculty of Agriculture Department of Animal Science Department of Feed and Animal Nutrition, Adana.
- [3] Frape, D. (2010). Equine nutrition and feeding. John Wiley & Sons.
- [4] Van Weyenberg, S., Sales, J., Janssens, G. P. J. (2006). Passage rate of digesta through the equine gastrointestinal tract: A review. *Livestock science*, 99(1), 3-12.
- [5] Gruninger, R. J., Puniya, A. K., Callaghan, T. M., Edwards, J. E., Youssef, N., Dagar, S. S., Mcallister, T. (2014). Anaerobic Fungi (Phylum Neocallimastigomycota): Advances in Understanding Their Taxonomy, Life Cycle, Ecology, Role and Biotechnological Potential. *FEMS microbiology ecology*, 90(1), 1-17.
- [6] Haitjema, C. H., Solomon, K. V., Henske, J. K., Theodorou, M. K., and O'Malley, M. A. (2014). Anaerobic Gut Fungi: Advances in isolation, Culture and Cellulolytic Enzyme Discovery for Biofuel production. *Biotechnology and bioengineering*, 111(8), 1471-1482.
- [7] Yazdıç, F. C., Yazdıç, F., Kar, B., Özköse, E., Ekinçi, M. S. (2021). Anaerobik funguslarda hidrojenozomlar: Hidrojen üreten organeller. *Mantar Dergisi*, 12(2), 190-208.
- [8] Julliand, V., De Vaux, A., Villard, L., Richard, Y. (1996). Preliminary studies on the bacterial flora of faeces taken from foals, from birth to twelve weeks. Effect of the oral administration of a commercial colostrum replacer. *Pferdeheilkunde*, 12, 209e212.
- [9] Edwards, J. E., Forster, R. J., Callaghan, T. M., Dollhofer, V., Dagar, S. S., Cheng, Y., ... & Smidt, H. (2017). PCR and omics based techniques to study the diversity, ecology and biology of anaerobic fungi: insights, challenges and opportunities. *Frontiers in microbiology*, 8, 1657.
- [10] Hanafy, R.A., Johnson, B., Elshahed, M.S., Youssef, N.H., (2018). *Anaeromyces contortus*, sp. nov., a new anaerobic gut fungal species (Neocallimastigomycota) isolated from the feces of cow and goat. *Mycologia*, 110(3), 502-512.

- [11] Joshi, A., Lanjekar, V.B., Dhakephalkar, P.K., Callaghan, T.M., Griffith, G.W., Dagar, S.S., (2018). *Liebetanzomycespolymorphus* gen. et sp. nov., a new anaerobic fungus (Neocallimastigomycota) isolated from the rumen of a goat. *MycKeys*, (40),89.
- [12] Karaman, A., Yücel, H., Ekinçi, K., Cömertpay, S. (2022). Comparing Cellulotic Enzyme Activities of *Neocallimastix* sp. in Orpin's and Menke's Media. *Mantar Dergisi*, 13(1), 55-61.
- [13] Li, J., Heath, I., Bauchop, T. (1990). *Piromyces mae* and *Piromyces dumbonica*, two new species of uniflagellate anaerobic chytridiomycete fungi from the hindgut of the horse and elephant. *Botany*, 68, 1021-1033.
- [14] Breton, A., Breton, A., Dusser, M., Gaillard-Martinie, B., Guillot, J., Millet, L., Prensier, G. (1991). *Piromyces rhizinflata* nov. sp., a strictly anaerobic fungus from faeces of the Saharian ass: a morphological, metabolic and ultrastructural study. *FEMS microbiology letters*, 66 1, 1-8.
- [15] Gaillard-Martinie, B., Breton, A., Dusser, M., Jullian, V. (1995). *Piromyces citronii* sp. nov., a strictly anaerobic fungus from the equine caecum: a morphological, metabolic, and ultrastructural study. *Fems Microbiology Letters*, 130, 321-326.
- [16] Chen, Y. C., Hseu, R. S., Chien, C. Y. (2002). *Piromyces polycephalus* (Neocallimastigaceae), a new rumen fungus. *Nova Hedwigia*, 75(3-4), 409-414.
- [17] Yücel, H., Ekinçi, K., Karaman, A., (2022). The effect of carbohydrate active enzyme (cazymes) in *Pyromyces* sp and *Anaeromyces* sp in the digestion channel of ruminants. 8th International mardin artuklu scientific researches conference (pp.1030-1038). Mardin, Turkey
- [18] Liggenstoffer, A.S., Youssef, N.H., Couger, M.B., Elshahed, M.S., (2010). Phylogenetic diversity and community structure of anaerobic gut fungi (phylum Neocallimastigomycota) in ruminant and non-ruminant herbivores. *The ISME journal*, 4(10), 1225-1235.
- [19] Orpin, C.G., (1976). Studies on the rumen flagellate *Neocallimastix Sphaeromonas communis*. *Microbiology*, 94(2), 270-280.
- [20] Theodorou, M.K., Davies, D.R., Jordan, M.G., Trinci, A.P., Orpin, C.G., (1993). Comparison of anaerobic fungi in faeces and rumen digesta of newly born and adult ruminants. *Mycological research*, 97(10), 1245-1252.
- [21] Çömlekçioğlu, U., Akyol, İ., Kar, B., Özköse, E., vd. (2008). Anaerobik Rumen Funguslarının İzolasyonu, Tanımlanması ve Kültür Koleksiyonunun Oluşturulması. *Hayvansal Üretim*, 49(2).
- [22] Bhagat, N. R., Kumar, S., Kumari, R., Bharti, V. K. (2023). A review on rumen anaerobic fungi: current understanding on carbohydrate fermentation and roughages digestion in ruminants. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 59(3), 231-249.
- [23] Mura, E., Fliegerová, K., Kopečný, J., et al. (2012). Diversity of Anaerobic Fungi Population (Phylum Neocallimastigomycota) in the Horse Hindgut. Università degli Studi di Sassari.

- [24] Kar, B. (2013), Anaerobik Rumen Funguslarının Filogenetik Analizi ve Lipit Metabolizmasındaki Rollerinin İncelenmesi (Doktora Tezi), KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni ABD, Kahramanmaraş
- [25] Edgar RC. (2004). MUSCLE: multiple sequence alignment with high accuracy and high throughput. *Nucleic Acids Res.*, 32, 1792–1797.
- [26] Tamura K, Peterson D, Peterson N, Stecher G, Nei M, Kumar S. (2011). MEGA5: molecular evolutionary genetics analysis using maximum likelihood, evolutionary distance, and maximum parsimony methods. *Mol Biol Evol.* 28(10):2731-9. doi: 10.1093/molbev/msr121. Epub May 4. PMID: 21546353; PMCID: PMC3203626.
- [27] Çömlekcioğlu, U., Yazdıç, F. C., Keser, S., Kelleçidoğru, B. M., Battaloğlu, G., Özköse, E. (2012). Effects of carbon sources on enzyme production of *Neocallimastix* sp. and *Orpinomyces* sp.
- [28] Kar, B., Torcan, B. (2023). Isolation, morphological identification, and xylanase characteristics of anaerobic gut fungi *Neocallimastix* from Anatolian wild goat. *Journal of Basic Microbiology*, 63(3-4), 377-388.
- [29] Miller GL. (1959) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. *Anal Chem.*, 31, 426–8.
- [30] Zhao, Y., Ren, X., Wu, H., Hu, H., Cheng, C., Du, M., ... & Dugarjaviin, M. (2023). Diversity and functional prediction of fungal communities in different segments of mongolian horse gastrointestinal tracts. *BMC microbiology*, 23(1), 253.
- [31] Edwards, J. E., Schennink, A., Burden, F., Long, S., van Doorn, D. A., Pellikaan, W. F., ... & Smidt, H. (2020). Domesticated equine species and their derived hybrids differ in their fecal microbiota. *Animal Microbiome*, 2, 1-13.
- [32] Beste, K. J., Lawhon, S. D., Chamoun-Emanuelli, A. M., Duff, A. H., Coleman, M. C., Griffin, C. E., ... & Whitfield-Cargile, C. M. (2020). Culture-independent and dependent evaluation of the equine paranasal sinus microbiota in health and disease. *Equine veterinary journal*, 52(3), 455-463.
- [33] Jullian V, Riondet C, de Vaux A, Alcaraz G, Fonty G. (1998). Comparison of metabolic activities between *Piromyces citronii*, an equine fungal species, and *Piromyces communis*, a ruminal species. *Anim Feed Sci Technol*, 70(1–2), 161–8.
- [34] Barr, D. J. S., Kudo, H., Jakober, K. D., Cheng, K. J. (1989). Morphology and development of rumen fungi: *Neocallimastix* sp., *Piromyces communis*, and *Orpinomyces bovis* gen. nov., sp. nov. *Canadian journal of botany*, 67(9), 2815-2824.

- [35] Callaghan, T. M., Podmirseg, S. M., Hohlweck, D., Edwards, J. E., Puniya, A. K., Dagar, S. S., Griffith, G. W. (2015). *Buwchfawromyces eastonii* gen. nov., sp. nov.: a new anaerobic fungus (Neocallimastigomycota) isolated from buffalo faeces. *MycKeys*, 9, 11-28.
- [36] Chang, J., & Park, H. (2020). Nucleotide and protein researches on anaerobic fungi during four decades. *Journal of Animal Science and Technology*, 62(2), 121.
- [37] Mura E, Edwards J, Kittelmann S, Kaerger K, Voigt K, Mrázek J, et al.(2019). Anaerobic fungal communities differ along the horse digestive tract. *Fungal Biol*, 123(3), 240–6.
- [38] Wunderlich, G., Bull, M., Ross, T., Rose, M., Chapman, B. (2023). Understanding the microbial fibre degrading communities & processes in the equine gut. *Animal Microbiome*, 5(1), 3.
- [39] Hess M, Paul SS, Puniya AK, van der Giezen M, Shaw C, Edwards JE, et al. (2020). Anaerobic fungi: past, present, and future. *Front Microbiol*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.584893>.
- [40] Haitjema CH, Gilmore SP, Henske JK, Solomon KV, de Groot R, Kuo A, et al. (2017). A parts list for fungal cellulosomes revealed by comparative genomics. *Nat Microbiol*; 2(8), 1–8.
- [41] Lewis, T., Stone, W. L. (2020). Biochemistry, proteins enzymes.
- [42] Teunissen MJ, de Kort GV, Op den Camp HJ, Huis in 't Veld JH.(1992). Production of cellulolytic and xylanolytic enzymes during growth of the anaerobic fungus *Piromyces* sp. on different substrates. *J Gen Microbiol*. Aug;138 Pt 8:1657-64. doi: 10.1099/00221287-138-8-1657. PMID: 1527505.
- [43] Yazdıç, F. C., Yazdıç, F., Kar, B., Özköse, E., Ekinci, M. S. (2021). Anaerobik funguslarda hidrojenozomlar: Hidrojen üreten organeller. *Mantar Dergisi*, 12(2), 190-208.
- [44] Wei, Y. Q., Yang, H. J., Long, R. J., Wang, Z. Y., Cao, B. B., Ren, Q. C., Wu, T. T. (2017). Characterization of natural co-cultures of *Piromyces* with *Methanobrevibacter ruminantium* from yaks grazing on the Qinghai-Tibetan Plateau: a microbial consortium with high potential in plant biomass degradation. *AMB Express*, 7, 1-12.
- [45] Saye, L. M., Navaratna, T. A., Chong, J. P., O'Malley, M. A., Theodorou, M. K., Reilly, M. (2021). The anaerobic fungi: challenges and opportunities for industrial lignocellulosic biofuel production. *Microorganisms*, 9(4), 694.
- [46] Mountfort, D. O., Asher, R. A. (1985). Production and regulation of cellulase by two strains of the rumen anaerobic fungus *Neocallimastix frontalis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 49(5), 1314-1322.
- [47] Matsui, H., Ban-Tokuda, T. (2008). Studies on carboxymethyl cellulase and xylanase activities of anaerobic fungal isolate CR4 from the bovine rumen. *Current microbiology*, 57, 615-619.
- [48] Vörös, A. (2008). Diet related changes in the gastrointestinal microbiota of horses.

- [49] Edwards, J. E. (2019). Equine anaerobic fungi: key taxa of central importance to dietary fibre degradation. In *Small Things: European Equine Health & Nutrition Congress* (pp. 23-31).
- [50] Tsai, C. F., Qiu, X., Liu, J. H. (2003). A comparative analysis of two cDNA clones of the cellulase gene family from anaerobic fungus *Piromyces rhizinflata*. *Anaerobe*, 9(3), 131-140.
- [51] Liu, J. H., Tsai, C. F., Liu, J. W., Cheng, K. J., Cheng, C. L. (2001). The catalytic domain of a *Piromyces rhizinflata* cellulase expressed in *Escherichia coli* was stabilized by the linker peptide of the enzyme. *Enzyme and microbial technology*, 28(7-8), 582-589.
- [52] Yazdıç, F. C. Anaerobik fungus *Orpinomyces* sp.ye ait selülaz geninin klonlanması, karakterizasyonu ve enzim aktivitesinin belirlenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Research Article

The Ptcdi-C8/P-Si Heterojunction Diode: Its Construction and Electrical Characterization

Murat ERDAL¹ , Cihat ÖZAYDIN^{2,*} 

Received: 18.10.2024

Accepted: 25.12.2024

¹ Batman University, Faculty of Art&Science, Department of Physics, Batman
Türkiye; physicist.721@gmail.com

² Batman University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of
Computer Engineering, Batman, Türkiye; cihat.ozaydin@batman.edu.tr

* Corresponding author

Abstract: In this study, an Al/PTCDI-C8/p-Si organic-inorganic (OI) heterojunction diode (C1) was fabricated by depositing a PTCDI-C8 thin film onto p-Si using the spin coating method. Likewise, a conventional Al/p-Si metal-semiconductor (MS) diode (C0) was fabricated without the use of an interlayer. I-V and C-V measurements of the C0 and C1 diodes were taken in the dark and at room temperature. The rectifying properties of both diodes were good. From the I-V characteristics, the ideality factor, barrier height, and series resistance of the C1 diode were determined to be 2.1, 0.74 eV, and 248 kΩ, respectively. The BH value obtained for the C1 heterojunction is higher than the value obtained for the conventional C0 diode. The electrical parameters of both the C1 and C0 diodes, particularly the series resistance, were recalculated using Cheungs and Norde methods. At room temperature, the C-V measurements of the diodes were carried out at various frequencies. From the evaluation of the C-V characteristics, the diffusion potential (V_d), barrier height ($\Phi_{b(C-V)}$), and free carrier density (N_A) of both diodes were calculated. Additionally, the device's photovoltaic parameters were measured under illumination conditions. The C1 heterojunction shows a photodiode behavior with the obtained photovoltaic parameters V_{oc} and I_{sc} .

Keywords: Heterojunction diode; PTCDI-C8; thin films; electrical characterization

Ptcdi-C8/P-Si Heterojunction Diyot: Yapısı ve Elektriksel Karakterizasyonu

Özet: Bu çalışmada, p-Si üzerine spin kaplama yöntemi kullanılarak PTCDI-C8 ince filmi büyütülerek Al/PTCDI-C8/p-Si organik-inorganik (OI) heteroeklem diyotu (C1) üretildi. Benzer şekilde, geleneksel Al/p-Si metal-yarı iletken (MS) diyotu (C0) ara katman kullanılmadan üretildi. C0 ve C1 diyotların I-V ve C-V ölçümleri karanlıkta ve oda sıcaklığında alındı. Her iki diyot da iyi doğrultucu özellikler gösterdi. I-V karakteristiklerinden, C1 diyotunun idealite faktörü, bariyer yüksekliği ve seri direnci sırasıyla 2,1, 0,74 eV ve 248 kΩ olarak belirlendi. C1 heterojunsiyonu için elde edilen BH değerinin, geleneksel C0 diyot için elde edilen değerden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Hem C1 hem de C0 diyotların elektriksel parametreleri, özellikle seri direnç, Cheungs ve Norde yöntemleri kullanılarak yeniden hesaplandı. Oda sıcaklığında, diyotların C-V ölçümleri farklı frekanslarda gerçekleştirildi. C-V karakteristiklerinden, her iki diyotun difüzyon potansiyeli (V_d), bariyer yüksekliği ($\Phi_{b(C-V)}$) ve serbest taşıyıcı yoğunluğu (N_A) hesaplandı. Ayrıca, C1'in fotovoltmik

parametreleri aydınlatma koşulları altında ölçüldü. C1 heteroeklemi, elde edilen fotovoltajik parametreler Voc ve Isc ile bir fotodiyot davranışı göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Heteroeklem diyot; PTCDI-C8; ince film; elektriksel karakterizasyon

1. Introduction

Organic molecules are of great interest due to their unique optical and structural properties and are widely utilized in various fields [1]. Organic semiconductor compounds are widely used in many optoelectronic devices and applications such as solar cells [2-4], transistors (OFET) [5-7], diodes [8-10], sensors [11-12] and detectors [13-14]. Among organic semiconductor compounds, perylene derivative PTCDI (Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide) is shown as a promising small molecule organic semiconductor [1, 15, 16, 17]. PTCDI molecules are n-type materials and have good thermal and photostability properties [18]. There are different Ptdi derivatives. The electron-accepting photoactive compound N,N'-dioctyl-3,4:9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI-C8) has an aromatic core and two opposing alkyl chains, each with eight C atoms [19, 20]. Fig. 1 shows the chemical structure of PTCDI-C8. Perylene bisimides; owing to the planar core's π -electron system, they also want to bond with other atoms, making them an excellent candidate in relation to organic electrical devices and with electron mobility up to 1.7 cm^2 . Additionally, PTCDI-C8 exhibits strong absorption in the visible spectrum's blueshift region (400–600 nm), with peaks at 488 nm, 523 nm, and 567 nm, making it an attractive material for use as an acceptor material in organic photovoltaic devices [21].

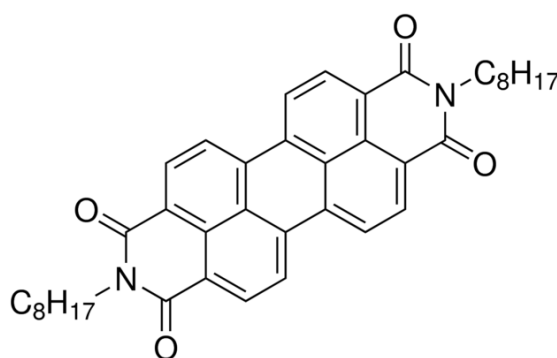


Figure 1. Chemical structure of PTCDI-C8

In the context of semiconductor devices, the metal-semiconductor (MS) contact has a fundamental and predominant function. MS contacts are an important field of study for optoelectronic applications as they form the basis of semiconductor device structures [22]. There is a significant influence of the interface barrier properties on the characteristics of MS contacts. It is possible to modify the electrical properties of the MS contact if a suitable organic semiconductor intermediate layer is placed between the metal and the semiconductor [23]. To date, there are many scientists who have examined the electrical characteristics of the organic based Schottky barrier diodes (SBDs) utilizing various organic compounds. For instance, in one of the first studies on this subject, according to Forrest et al. [24], metal-insulator-semiconductor (MIS) connections were created by sublimating non-polymeric organic films onto a semiconductor wafer, followed by the evaporation of several metals. The ideality factor and barrier height (BH) were then measured. Campbell et al. [25] have placed an organic film at the MS interface. They reported that the effective BH could be changed in this way. Huang et al. [26] reported the electrical parameters of the Al/Alq₃/p-Si diode by measuring the current and capacitance versus voltage. The diode's ideality factor and BH values were found to be 1.53 and 0.78 eV, respectively, and it was reported that the BH of the Al/Alq₃/p-Si heterojunction was higher than that of the standard

Al/p-Si diode (0.58 eV). Thus, they discovered that the diode's carrier transport at the contact interface is regulated by the organic Alq3 layer.

There are many experimental studies on the effect of organic semiconductor materials such as perylene derivatives, perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) and PTCDI, in optoelectronic device applications [27]. To be utilized in these kinds of applications, a device's characteristic properties must be understood. In this paper, a thin film of organic semiconductor material (PTCDI-C8) grown by the sol-gel method was used as an interface layer between Al and p-Si in a conventional SBD. The PTCDI-C8 is an organic material with high mobility and n-type semiconductor properties, which is very suitable for electronic and optoelectronic devices. This study explores the potential of PTCdi-C8 as an organic semiconductor in interfacial Schottky diode applications, highlighting its capacity to provide innovative solutions in the field of organic electronics. The findings hold substantial importance for advancing both fundamental scientific understanding and cutting-edge technological applications. The Al/PTCDI-C8/p-Si heterojunction is designed to improve the electrical and photoelectric properties of the traditional diode. By examining I-V (current to voltage) and C-V (capacitance to voltage) characteristics, the PTCDI-C8/p-Si heterojunction was electrically characterized. Diode's series resistor (R_s) value, which gives us information about the interface properties, was calculated by Norde and Cheung's methods. I-V characteristics under illumination have also been used to study the photovoltaic properties.

2. Experimental

In this study, PTCDI-C8 was used and purchased from Sigma Aldrich. A single-sided polished p-type silicon wafer (p-Si) with 400 μm thickness, [100] orientation and acceptor concentration of $1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (purchased from MTI Corporation, USA) was used as inorganic semiconductor substrate. For chemical cleaning, the wafer was first dipped in boiling 3-chloroethylene to degrease and washed with ultrasonic vibration in acetone and methanol for 5 minutes. Then, the semiconductor was etched by immersion in a $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (10:1) solution for 30 seconds to remove the natural oxide layer on its surface. The Si wafer was washed in Deionized (DI) (18 M Ω) water following each procedure. To create ohmic contact, metal (Al) with 110 nm thickness and 99.99% purity was evaporated in high vacuum (3×10^{-6}) on the unpolished side of the Si substrate. In a N_2 gas environment, thermal annealing was carried out for three minutes at 570 $^\circ\text{C}$ to provide a low resistance back contact. The oxide layer on the p-Si wafer surface was removed with 10% HF solution, as mentioned above, and rinsed for 60 seconds in 18 M DI water and dried before forming a PTCDI-C8 film layer on the wafer. Chloroform was used as a solvent for PTCDI-C8 solution. Spin coating was used to create an organic PTCDI-C8 thin film on the p-Si substrate. The spin coating process was carried out with 1200 rpm rotation speed, 30s time and 10 repetitions of the process. After the formation of the Al/PTCDI-C8/p-Si structure, Al metal was thermally evaporated onto the PTCDI-C8 thin film using a shadow mask to form the top contact under a high vacuum condition (10^{-6} Torr). As a comparison, an interlayer-free Al/p-Si (C0) diode was also created. The schematic representation of the manufactured Al/PTCDI-C8/p-Si (C1) heterojunction is shown in Figure 2.

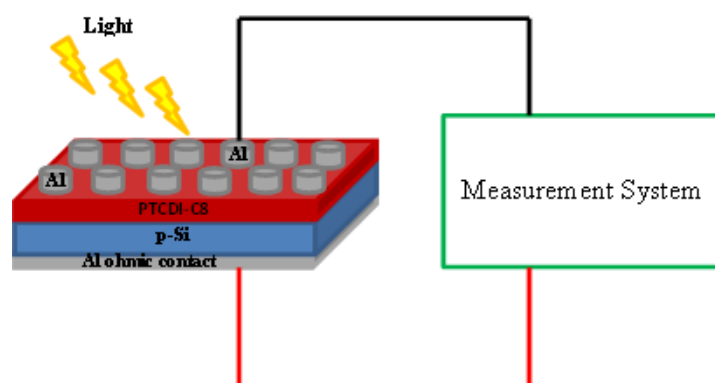


Figure 2. Schematic representation of the Al/PTCDI-C8/p-Si heterojunction diode as constructed.

At room temperature and in the dark, measurements of I-V and C-V were made using the 4200-SCS (Keithley Institute, USA). I-V measurements under light were performed with a Sciencetech-SF150 (Sciencetech inc., London) sun simulator with an AM1.5filter to study photovoltaic properties.

3. Results and Discussion

3.1. Analysing the I-V Properties in the Dark

Critical metrics in the electrical characterization and quality assessment of a SBD are the reverse saturation current, ideality factor, and Schottky BH [22]. The semi-log plot of forward (Fwd)-reverse (Rev) I-V characteristics of the C0 diode and C1 heterojunction diode in darkness are shown in Fig.3.

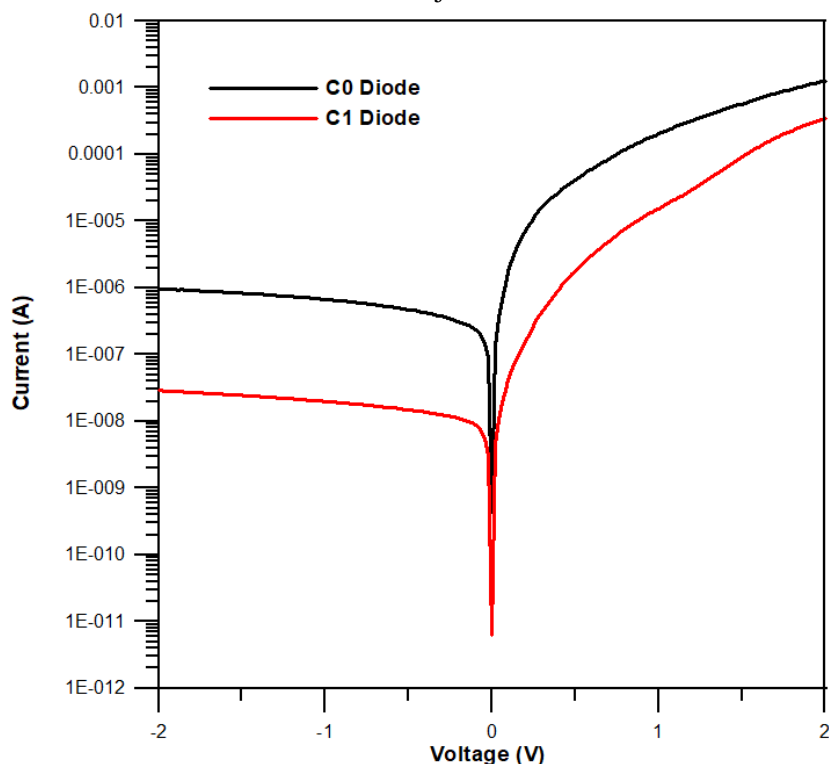


Figure 3. Semilogarithmic I-V characteristics of the C0 diode and C1 heterojunction diode.

The diodes have good rectification properties, as shown in Fig 3. For rectifying contacts, the ideality factor (n) is determined as in the Eq. (1).

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (1)$$

where, q is the charge, k is the Boltzman constant, T is the temperature, V is the applied voltage, and the diode's current is represented by I . The ideality factor values of the C0 diode and the C1 heterojunction diode were determined from the slope of the linear part of the forward current region of the semi-logarithmic I-V characteristic and were found to be 1.58 and 2.1, respectively. These n values are slightly higher than unity. The unique interface structure, in particular the interface dipoles at the interface brought on by series resistance, and manufacturing defects are the secondary factors responsible for very high n values. According to another research [28], the high n values are attributed to the broad distribution of low Schottky barrier patches, which result from lateral barrier inhomogeneity [28, 29]. The dark current for C0 and C1 diodes can be expressed by the non-ideal diode form in Eq. (2)[30].

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

Here, I_0 is the diode's saturation current and is given as:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{b0}}{kT}\right) \quad (3)$$

where A is the diode's contact area, Richardson Constant, A^* , for p-Si is $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$, and ϕ_{b0} is the effective Schottky BH at zero bias. The reverse saturation current, I_0 is obtained by extrapolating the linear region of the Fwd I–V curves to the zero applied voltage. The reverse saturation currents at room temperature were determined as $1.44 \times 10^{-7} \text{ A}$ and $6.41 \times 10^{-9} \text{ A}$ for C0 and C1 diodes, respectively. It is understood that the use of the PTCDI-C8 interlayer in the Al/p-Si structure makes a significant change in the saturation current. Experimental ϕ_{b0} values were calculated from the I and V characteristics from the following relationship.

$$\phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (4)$$

From Equation (4), experimental ϕ_{b0} values for C0 and C1 diodes in the dark were obtained as 0.66 eV and 0.74 eV, respectively. In the literature, there have been some studies showing that the BH is modified by the use of organic thin films as an interlayer in MS contacts. Recently, Maril [31] published an article about the organic interlayer Al/PVO-Cu₂Te/p-Si diode with a barrier height of 0.692 eV and an ideality factor of 1.85. The obtained BH value of this diode was reported to be bigger than conventional Al/p-Si ($\phi_{b0}=0.576 \text{ eV}$) and evaluated that the organic substrate improved the performance of MS diode by increasing BH. In another study, Karadeniz et al. [32] found the BH values of Al/p-Si and Al/rubrene/p-Si diodes to be 0.649 and 0.771. They attributed the increase in BH to the rubrene layer might significantly alter the metal's work function and the electron susceptibility of the semiconductor, whereas the organic layer gave an increase of 0.122 eV. Imer et al. [33] fabricated the Sn/MY/p-Si and Sn/p-Si diodes, and obtained the BH value of the Sn/MY/p-Si diode bigger than the Sn/p-Si device. They explained this increase in terms of interfacial states charges and the use of an organic interlayer to passivate unsaturated bonds on the surface of the Si substrate. Furthermore, results from earlier studies have demonstrated that the electrical conductivity of the organic semiconductor to be used in the fabrication of the MS device, the organic film's preparation method, and the thickness of the film all have a substantial impact on the device's electronic parameters and performance [34]. Based on the experimental results we obtained and those mentioned above, we evaluate that the conventional MS diode can be designed to exhibit the desired properties with the appropriate organic molecule selection.

Another important parameter for the Schottky barrier diodes (SBDs) is the series resistance (R_s). At relatively high voltages, the fwd bias I–V plots of the diode deviate from linearity due to R_s . Here, the well-known Cheungs and Norde methods are used to calculate the R_s values. According to Cheung and Cheung [35], the R_s values of the SBDs can be calculated from the following functions:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \frac{kT}{q} \quad (5)$$

$$H(I) = n\phi_b + IR_s \quad (6)$$

H(I)-I and $dV/d\ln(I)$ -I graphs of C0 and C1 diodes derived from Equations (5) and (6) are shown in Figure 4 and Figure 5, respectively.

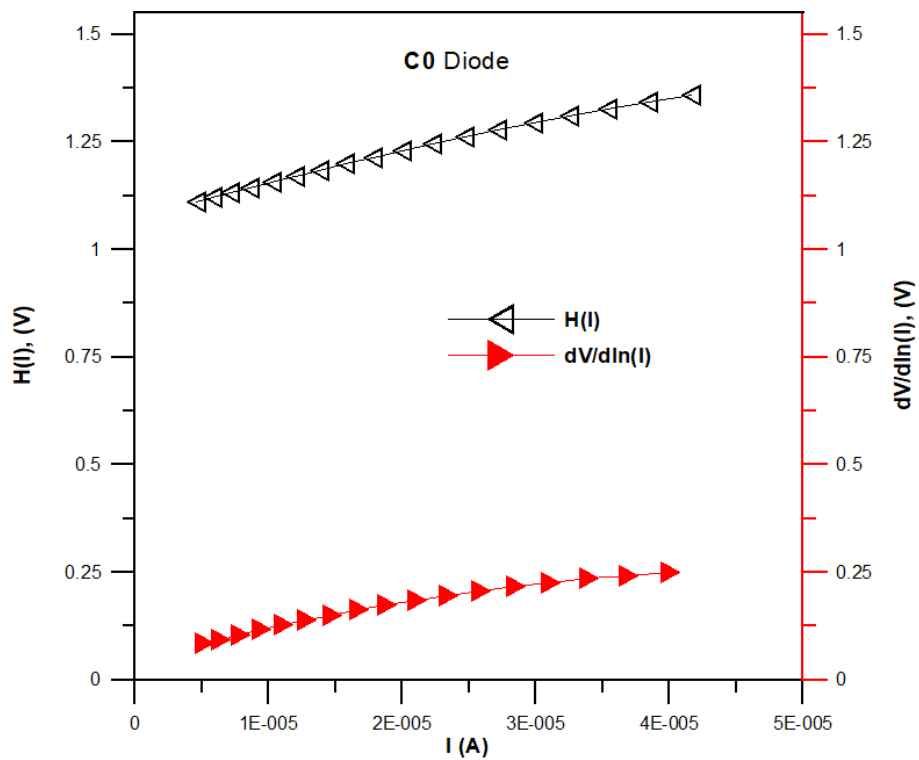


Figure 4. $H(I)$ - I and $dV/d(\ln I)$ - I graph of C0 reference diode.

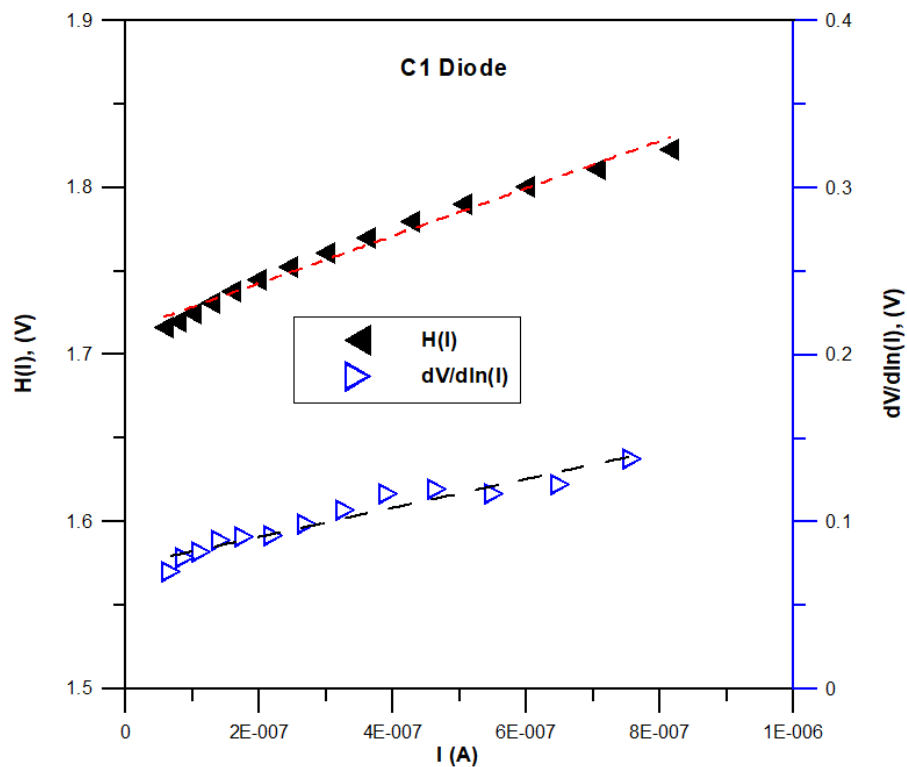


Figure 5. $H(I)$ - I and $dV/d(\ln I)$ - I graph of C1 diode.

Both of these graphs will be linear. The series resistance (R_s) is obtained from the slope of the $dV/d(\ln I)$ - I plot, and the ideality factor is obtained from intersection of the y-axis. Similarly, the R_s is obtained from the slope of the $H(I)$ - I plot and the barrier height is obtained from intersection of the

y-axis. Series resistance and other parameters obtained from Cheungs' functions for C1 and conventional C0 diodes are given in Table 1.

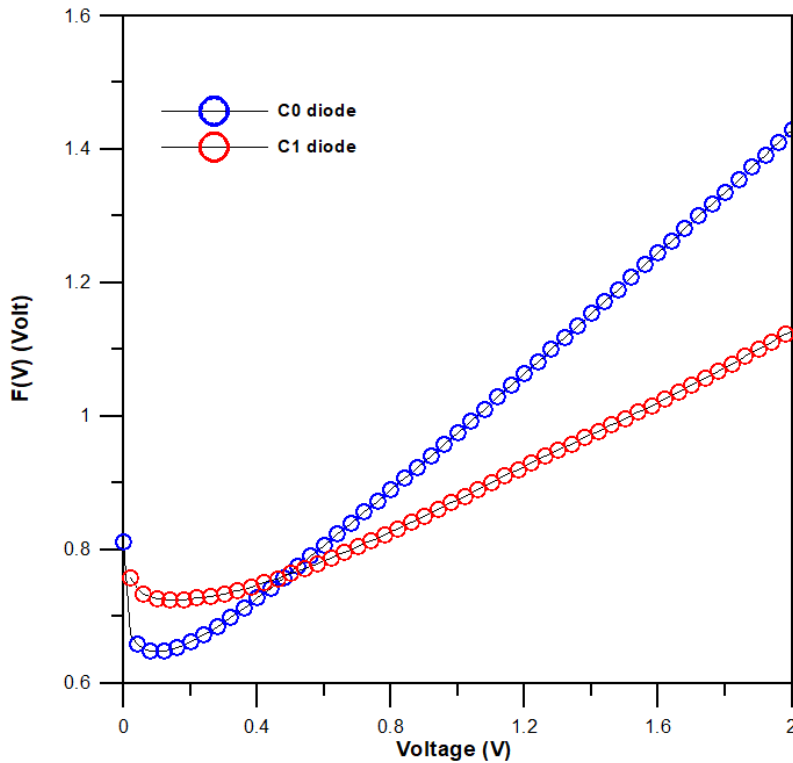


Figure 6. F(V)-V (Norde) plots of C0 (blue) and C1 (red) diodes.

The greater series resistance of the C1 heterojunction diode than the C0 diode is attributed to the presence of the interlayer, the presence of interfacial states, and the natural/accumulated interlayer barrier inhomogeneity at the metal-semiconductor interface [29, 31]. In addition to this, ϕ_b values obtained from both TE and Cheung methods for both diodes were obtained quite consistently. The Norde method is another recommended way to calculate the R_s value [36]. The Norde function modified by Bohlin [37] for SBDs with high series resistance and ideality factor is defined as follows.

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (7)$$

Here γ is an integer constant larger than n and $I(V)$ is the value corresponding to V voltage in current-voltage data. In Figure 6, F(V)-V graphs for diodes C0 and C1 are displayed. Once the minimum of the F-V graph has been found, the barrier height value of the diodes can be determined using Eq. 8.

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (8)$$

where $F(V_0)$ is the min. value of $F(V)$ and V_0 is its matching voltage value. According to the Norde method, R_s of the diode is calculated via the following relationship:

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_0} \quad (9)$$

Here I_0 is the forward bias current at V_0 . Parameters and values used for C1 and C0 diodes in Norde functions are V_0 : 0.14-0.1 V, $F(V_0)$: 0.725-0.648, $\gamma = 3-2$, I_0 : 1.575×10^{-10} , respectively. It was taken as

-6.7.64x10⁻⁸ A. The R_s and BH values calculated from Norde functions were obtained as ϕ_b : 0.787-0.672 eV and R_s : 248-6.12 k Ω , respectively, and are shown in Table 1. The values derived from the Cheungs functions are lower than the values derived from the Norde functions in terms of R_s . This is because; the Norde function is generally valid for ideal SBD. In addition, Norde functions are applied to all fwd bias I–V characteristics, while Cheungs functions are applied only to the relatively high voltage non-linear region of fwd bias I–V characteristics [38].

Table 1. Electronic parameters of C0 and C1 diodes.

Sample	Cheungs Functions				Experimental		Norde Functions	
	$dV/d(\ln I)-I$		$H(I)-I$		$\ln I-V$		$F(V)-V$	
	R_s (k Ω)	n	R_s (k Ω)	ϕ_b (eV)	n	ϕ_b (eV)	R_s (k Ω)	ϕ_b (eV)
Al/p-Si (C0)	4.82	2.88	6.78	0.679	1.58	0.662	6.12	0.672
Al/PTCDI-C8/ p-Si (C1)	86	2.87	142	0.758	2.10	0.742	248	0.787

3.2. Analysis of the Capacitance-Voltage Characteristics in the Dark

Measurements of capacitance-voltage (C-V) are one of the crucial methods used to determine the interfacial state densities, giving information about the quality of MIS diodes. The C–V characteristics of C0 and C1 diodes were measured between 10 kHz and 1 MHz in the dark and at room conditions. The C-V graphs of diodes C0 and C1 are shown in Figure 7 and Figure 8 respectively.

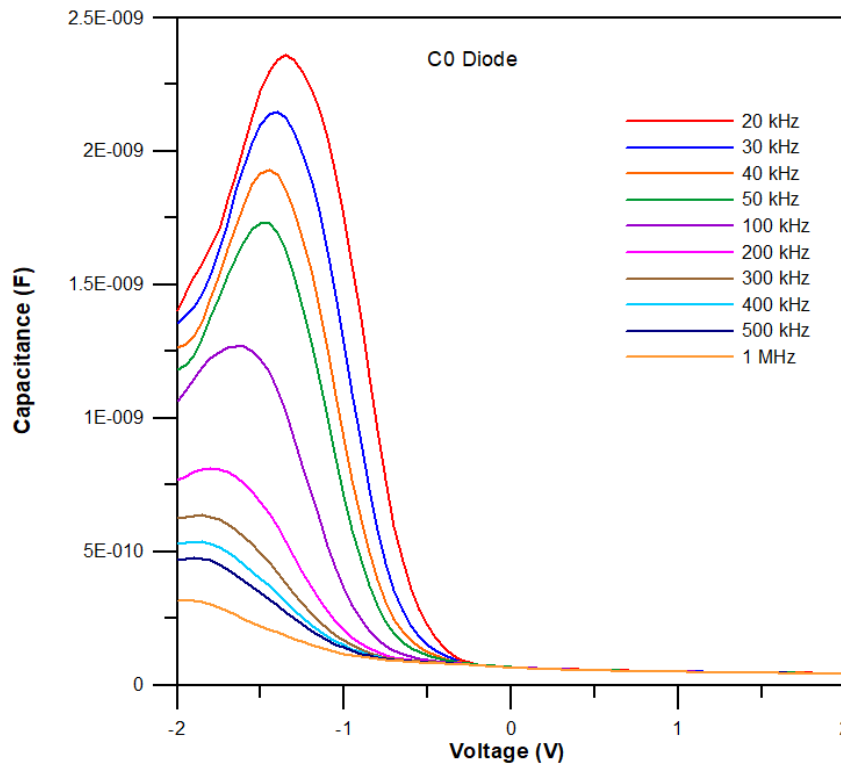


Figure 7. C-V characteristics of C0 diode from 20kHz to 1MHz.

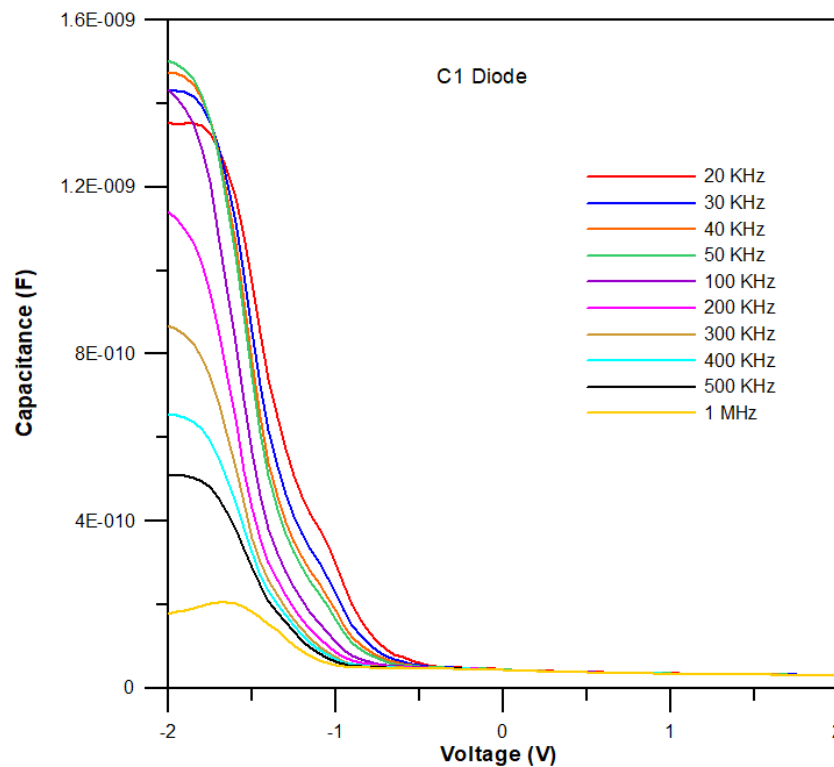


Figure 8. C-V characteristics of C1 diode from 10kHz to 1MHz.

In general, the measured capacitance for the rectifier contact depends on the rev bias voltage and its frequency [39]. As seen in Figures 7 and 8, as the frequency increases, the capacitance value decreases at reverse bias voltages and disappears at forward bias voltages. This is because the interface states do not significantly contribute to the capacitance at high frequencies because they are unable to follow the alternate current (AC) signal [39]. The relationship between capacitance and voltage for Schottky diodes is expressed as [40]:

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{qA^2 \epsilon_s N_a} \tag{10}$$

where, A is the diode’s effective area, N_a is the carrier concentration, ϵ_s is dielectric constant of the semiconductor ($\epsilon_s = 11.8\epsilon_0$), and V_d represents the diffusion potential with no bias. The BH value of the diodes from C-V can be determined from the relationship:

$$\phi_b(C - V) = q(c_2 V_d + V_p) \tag{11}$$

where c_2 is a coefficient equal to n^{-1} , V_p is the potential difference between the Fermi level in the neutral region of p-Si and the top of the valence band and is calculated as:

$$V_p = kT \ln \left(\frac{N_v}{N_a} \right) \tag{12}$$

where N_v is the density of effective states and for p-Si this value is $N_v = 1.04 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The C^{-2} -V graphs plotted from C-V measurements of C0 and C1 diodes at 500 kHz are shown in Fig. 9 and 10, respectively.

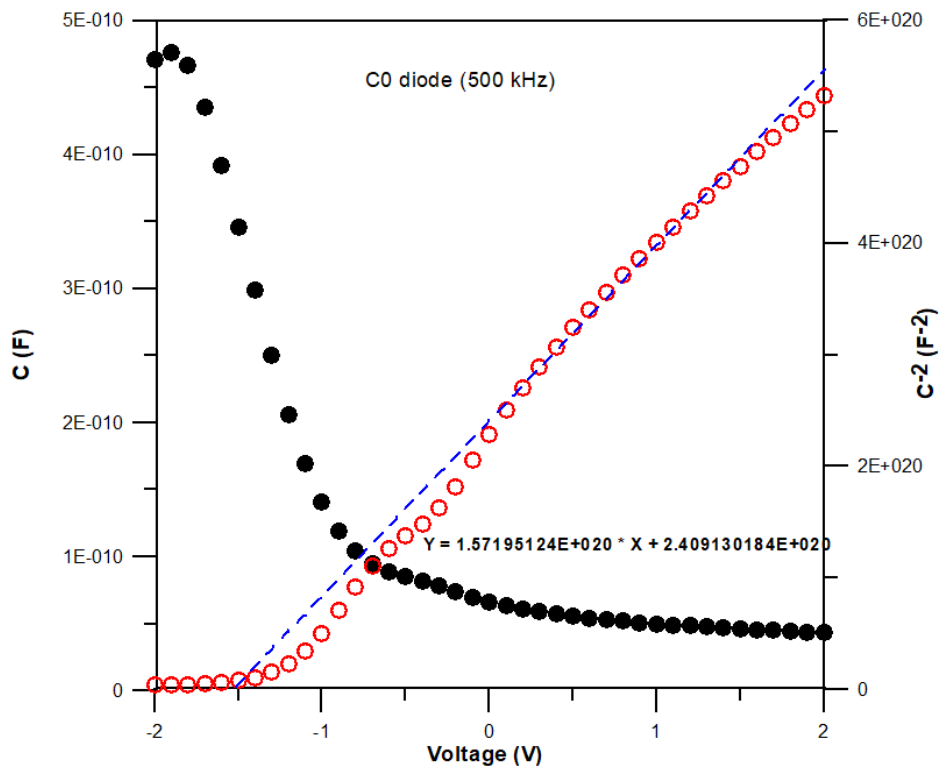


Figure 9. The C-V (black circles) and C²-V (red rings) graphs of C0 diode at 500kHz.

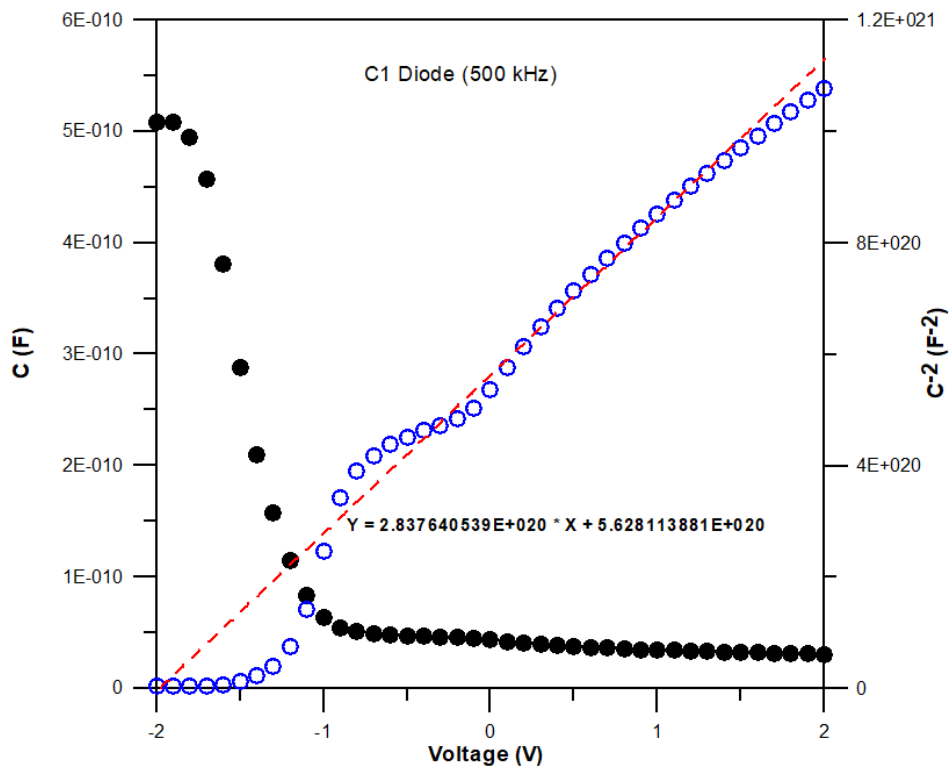


Figure 10. The C-V (black circles) and C²-V (blue rings) graphs of C1 diode at 500kHz.

N_a is obtained by measuring the linear portion of the C²-V graph's slope and V_d is obtained from the intersection of the C² axis at zero bias. There BH values of C0 and C1 diodes derived from C-V characteristics were determined to be 0.765 eV and 0.938 eV, respectively. The parameters of C0 and C1 diodes obtained from the C-V are given in Table 2. The ϕ_b values derived from the C-V are larger

than the ϕ_b values derived from the I–V. Excess capacitance and BH inhomogeneities could be the cause of the discrepancy between the BHs measured from C–V and I–V [41]. The BH derived from C–V approach is usually larger because it is not affected by possible variations on length scales less than the area-charge width that the C–V method averages over the whole area for [32,33,34].

Table 2. The parameters of C0 and C1 diodes obtained from the C–V characteristics

Sample	ϕ_b (C – V) (eV)	N_a (cm ⁻³)	V_d (V)	V_p (V)
Al/p-Si (C0)	0.765	1.23×10^{15}	1.533	0.233
Al/PTCDI-C8/p-Si (C1)	0.938	6.85×10^{14}	1.983	0.247

Conductivity-voltage measurements are also important in terms of showing series resistance. Conductivity-voltage (G–V) properties of C0 and C1 diodes were measured between 10 kHz and 1 MHz in the dark and at room conditions. The G–V graphs of C0 and C1 diodes are shown in figures 11 and 12, respectively.

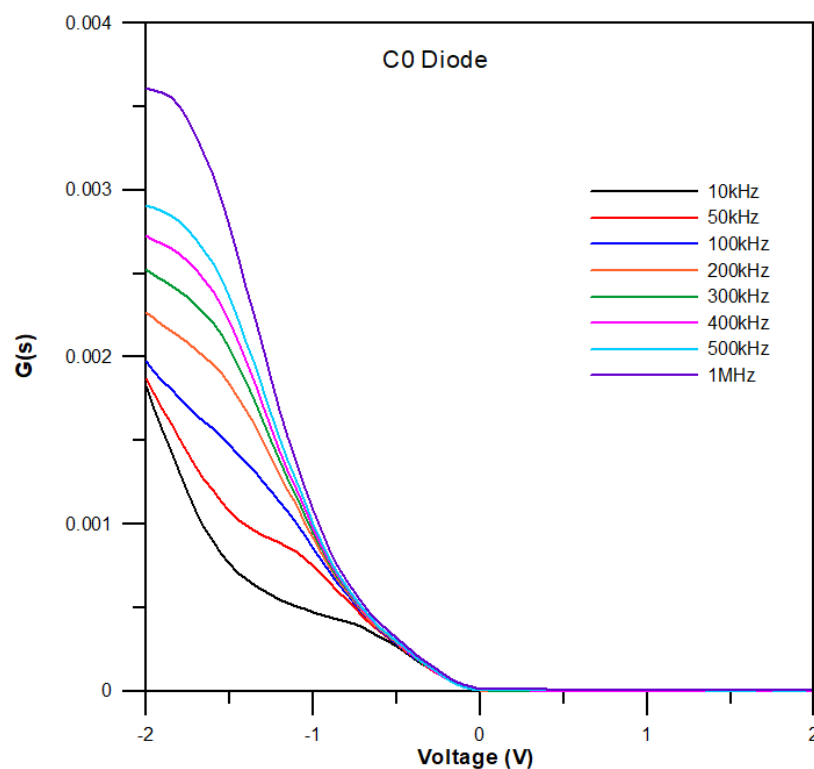


Figure 11. Conductivity-voltage (G–V) characteristics of C0 diode.

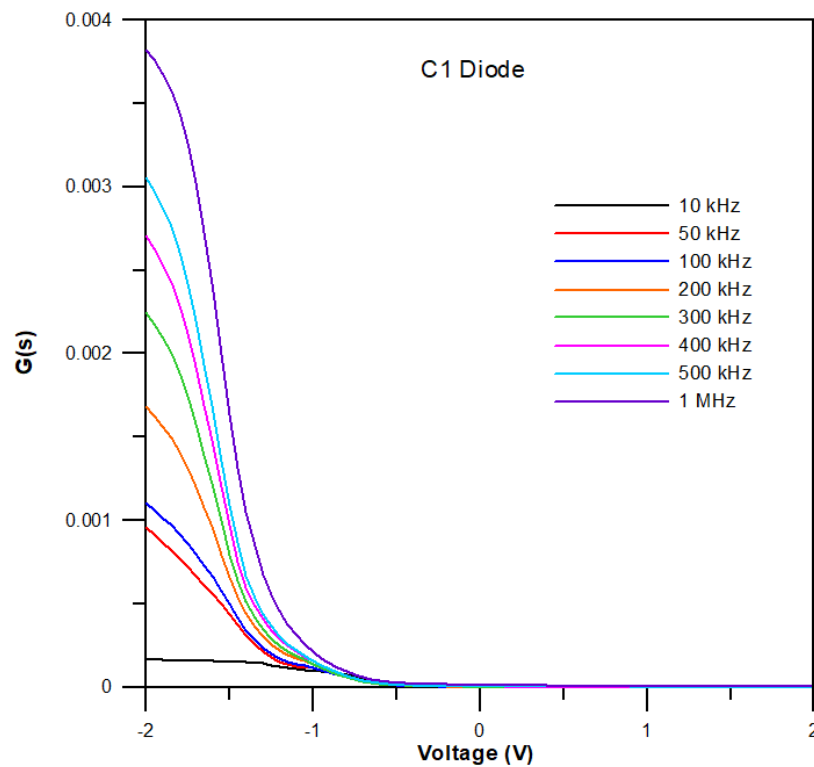


Figure 12. Conductivity-voltage (G–V) characteristics of C1 diode.

In Figures 11 and 12, it is seen that the AC conductivity increased with increasing frequency. This can be explained by attributing the existence of the Schottky barrier and the effect of the series resistance. The frequency-dependent R_S can be obtained from the C-V and G-V measurements with the following equation:

$$R_S = \frac{G_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (13)$$

Where G_m and C_m represent the measured capacitance and conductance, respectively and ω is the angular frequency. R_S -V plots of C0 and C1 diodes at different frequencies (10 kHz-1 MHz) are shown in figures 13 and 14. As can be seen in Figs. 13 and 14, the R_S values are quite high and these high R_S values have a great influence on the non-ideal behavior of the diode.

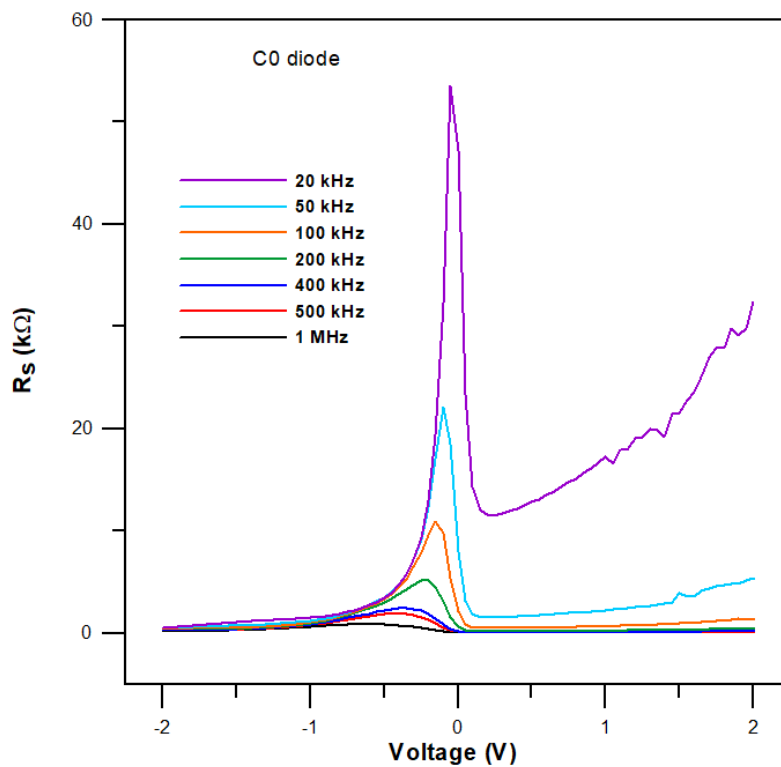


Figure 13. The R_S -V plots of C0 at different frequencies (20 kHz-1 MHz).

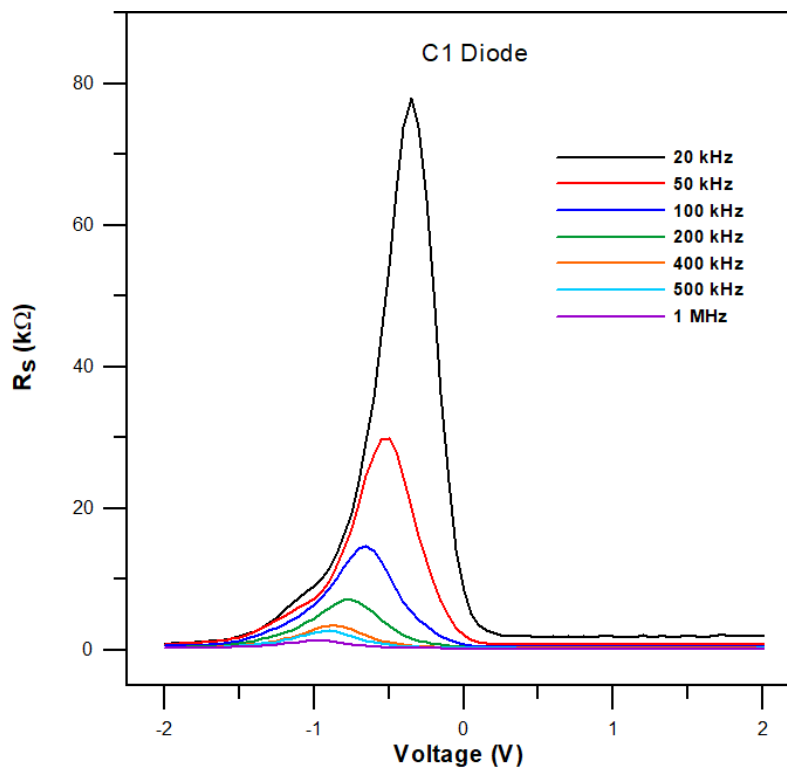


Figure 14. The R_S -V plots of C1 at different frequencies (10 kHz-1 MHz).

Besides, as also seen in R_S -V plots, R_S provides a peak in the rev. bias region. With decreasing frequency, the peak position of the R_S moves to the higher reverse bias area, and at high enough frequencies, it nearly vanishes. The change in peak intensity indicates the interface states following the

AC. However, the peak disappears after 500 kHz for C0 and C1 diodes, respectively, indicating that the interface states cannot follow AC [42].

3.3. Photovoltaic characteristics

The semi-logarithmic $\ln(I)$ -V graphs of C0 and C1 diodes under light are (100 mW/cm^2) shown in Figures 15 and 16, respectively.

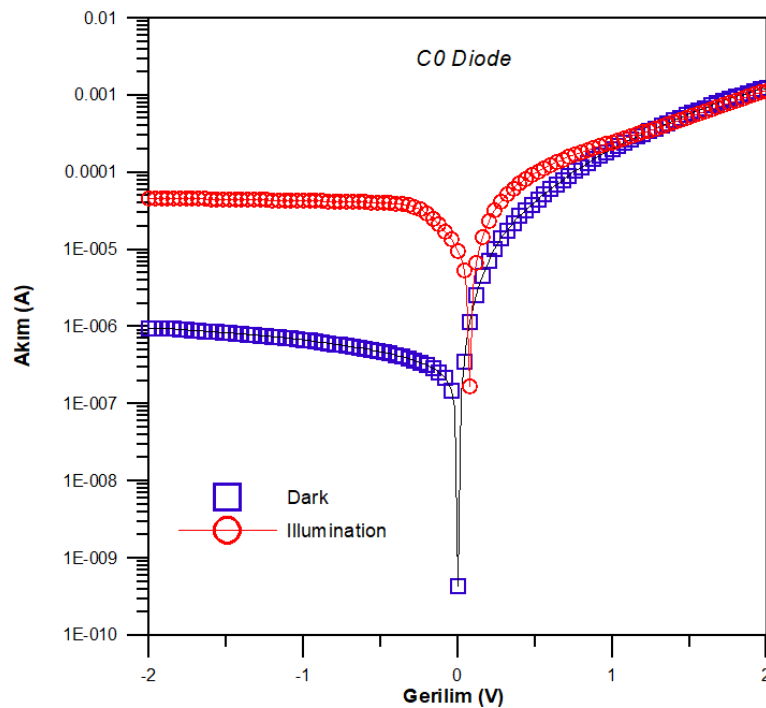


Figure 15. The semi-log I-V plots of C0 diode under dark and light (100 mW/cm^2).

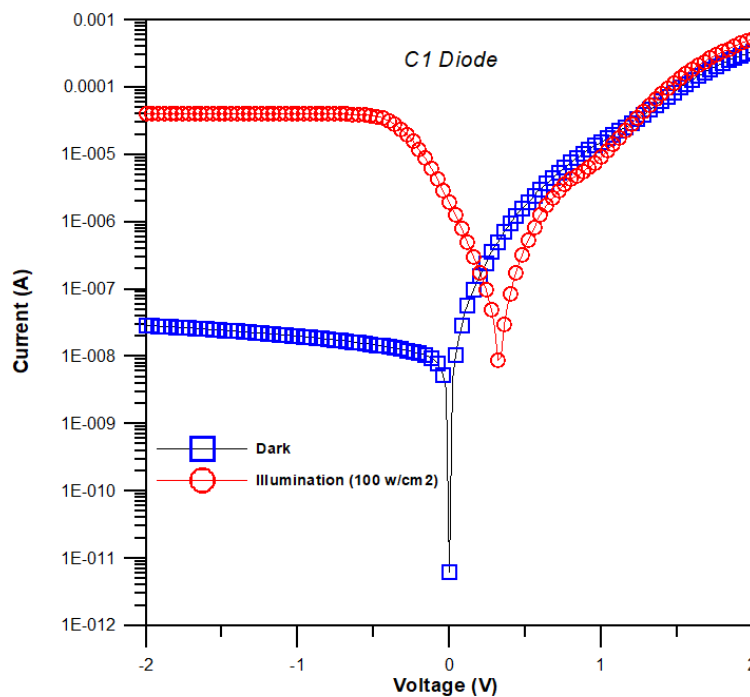


Figure 16. The semi-log I-V plots of C1 diode under dark and light (100 mW/cm^2).

The open-circuit voltage V_{OC} : 80 mV and the short-circuit current I_{SC} : 9.66 μA were obtained for the C0 diode from the I-V feature under the light. The photosensitivity value for the heterojunction was defined as the rate of photo current to dark current (I_{ph}/I_{dark}) [39, 43]. The C0 diode exhibits a photosensitivity of 48.2 under 100 mW/cm² light illumination at -2V. The V_{OC} : 320 mV and the I_{SC} : 1.91 μA were obtained from the I-V feature of C1 under light illumination. The C1 heterojunction diode exhibits a photosensitivity of 1418.7 under 100 mW/cm² light illumination at -2V. It has been noted that illumination significantly increases the photocurrent in the device's reverse bias. The photovoltaic effect in the heterojunction can be explained as follows; PTCDI-C8 organic semiconductor absorbs light and charge is transferred to Si, giving off photocarriers produced in this generation OI interface and in turn countercurrent increases efficiency significantly [44]. The photovoltaic properties show that the light absorption by the active layer generates carrier that contribute to the photocurrent due to the production of excitons and their subsequent dissociation into the free charge carriers at the barrier, i.e., PTCDI-C8/p-Si interface [39].

4. CONCLUSIONS

The electrical properties of C0 reference diode and C1 heterojunction diode were investigated with I-V and C-V characteristics. For the C0 reference diode, the experimental BH $\phi_b = 0.662$ eV and ideality factor $n = 1.58$ were calculated from the data obtained from the I-V characteristic under dark and at room temperature. The saturation current (I_0) of the diode was obtained as 1.44×10^{-7} A. Under the same conditions, the experimental BH, n and I_0 values of the PTCDI-C8 thin-film interlayer diode were obtained as 0.742 eV, 2.1, and 6.41×10^{-9} , respectively. The fact that these diode parameters obtained from C0 were different from those of C1 indicates that the PTCDI-C8 organic thin layer modifies the BH due to the shift in the metal's work function and the semiconductor's electron affinity. It is also evidence of the existence of a thin-film interlayer. In a recent study, Tezcan et al. [45] found the ideality factor and barrier height of the Al/PyMIs/p-Si/Al diode to be 2.51 and 0.77 eV, respectively. In another recent study, Şahin et al. [46] found the ideality factor and barrier height of newly synthesized π -conjugated BODIPY dye based Au/n-Si diode to be 2.66 and 0.907 eV in the dark, respectively. A great deal of research has been done using various organic interlayers in Al-pSi diode [45–50]. The contact parameters of Al/PTCDI-C8/p-Si structure were compared with those of other organic/p-Si structures (Table 3). In order to examine the effect of series resistance (R_s) in diodes, the values of R_s , BH and n were calculated by using modified Norde functions and Cheung's method, which are the most common methods. The C-V measures of the diodes were made at various frequencies and room temperatures. Diffusion potential (V_d), barrier height BH ($\phi_b(C - V)$) from C-V and free carrier concentration (N_A) values were calculated from the C^{-2} -V graphs of the diodes. Photovoltaic parameters and light sensitivity were determined by taking current-voltage measures of both C0 and interlayer C1 diodes at room temperature and under illumination (100 mW/cm²). The C1 heterojunction diode showed much better photovoltaic behavior with a photosensitivity value of 1418.7 compared to C0 with a photosensitivity value of 48.2. Therefore, PTCDI-C8 is a suitable candidate for optoelectronic devices, and the C1 heterojunction diode can be considered as a photodiode or photosensor in optoelectronic applications.

Table 3. The parameters of C0 and C1 diodes obtained from the C-V characteristics

Devices	Junction parameters			
	n	Φ_b (eV)	I_{SC} (μA)	V_{OC} (mV)
This study	2.10	0.74	1.91	320
Al/azure/p-Si [48]	1.15	0.64	26.5	134
Al/PyMIs/p-Si [45]	2.51	0.77	13.8	320
Al/p-Si/Coumarin: TiO ₂ [49]	2.66	0.76	5.32	310
Au/BOD-Dim/n-Si [46]	2.66	0.91	0.36	150
Au/PYR(G)/p-Si [39]	2.70	0.83	180	500

Al/PVO-Cu ₂ Te/p-Si [31]	1.85	0.69	-	-
Al/1PA2N/p-Si [47]	1.78	0.89	0.017	130

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest regarding this article.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Gündüz, B., Kurban, M. (2018). Photonic, spectroscopic properties and electronic structure of PTCDI-C8 organic nanostructure. *Vibrational Spectroscopy*, 96, 46–51.
- [2] Bedeloğlu, A., Demir, A., Bozkurt, Y., Sariciftci, N.S. (2010). Photovoltaic properties of polymer based organic solar cells adapted for non-transparent substrates. *Renewable Energy*, 35, 2301-2306.
- [3] Zafer, C., Kus, M., Turkmen, G., Dincalp, H., Demic, S., Kuband, B., Teoman, Y., Icli, S. (2007). New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 427–431.
- [4] Peumans, P., Uchida, S., Forrest, S.R. (2003). Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films. *Nature*, 425, 158-162.
- [5] Fana, H., Shia, W., Yub, X., Yu, J. (2016). High performance nitrogen dioxide sensor based on organic field-effect transistor utilizing ultrathin CuPc/PTCDI-C8 heterojunction. *Synthetic Metals*, 211, 161–166.
- [6] Kucinska, M., Frac, I., Ulanski, J., Makowski, T., Nosal, A., Gazicki-Lipman, M. (2019). The role of surface morphology in a performance of top-gate OFETs prepared from a solution processable derivative of perylene bisimide. *Synthetic Metals*, 250, 12-19.
- [7] Welford, A., Maniam, S., Ganna, E., Jiaoa, X., Thomsen, L., Langfordd, S.J., McNeill, C.R. (2019). Influence of alkyl side-chain type and length on the thin film microstructure and OFET performance of naphthalene diimide-based organic semiconductors. *Organic Electronics*, 75, 10537.
- [8] Das, A.K., Mandal, R., Mandal, D.K. (2022). The current transport mechanism of Al/Beetroot/Cu used as an organic semiconductor Schottky diode is superior than natural dye-based thin film devices. *Microelectronic Engineering*, 261, 111816.
- [9] Hendi, A.A., Al Orainy, R.H. (2014). Rectifying properties of TIPS-pentacene:rhodamine blend organic semiconductor-on-p-silicon diodes. *Synthetic Metals*, 193, 31–34.
- [10] Barış, B. (2013). Frequency dependent dielectric properties in Schottky diodes based on rubrene organic semiconductor. *Physica E*, 54, 171–176.
- [11] He, J., Liang, B., Yan, X., Liu, F., Wang, J., Yang, Y., and et al. (2021). A TPA-DCPP organic semiconductor film-based room temperature NH₃ sensor for insight into the sensing properties. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 327, 128940.

- [12] Aziz, F., Sayyad, M.H., Sulaiman, K., Majlis, B.H., Karimov, K.S., Ahmad, Z., and Sugandi, G. (2012). Corrigendum: Influence of humidity conditions on the capacitive and resistive response of an Al/VOPc/Pt co-planar humidity sensor. *Meas. Sci. Technol.*, 23, 069501.
- [13] Huang, Y., Fu, F., Zouc, W., and Zhang, F. (2012). Probing the effect of substituted groups on sensory properties based on single-crystalline micro/nanostructures of perylenediimide dyes. *New J. Chem.*, 36, 1080–1084.
- [14] Chae, H., Hwang, S., Kwon, J.E., Pham, Q.B., Kim, S.J., Lee, W.H., Kim, B.G. (2021). Comparative study on the intrinsic NO₂ gas sensing capability of triarylamine-based amorphous organic semiconductors. *Dyes and Pigments*, 186, 109017.
- [15] Abhijith, T., Ameen, M.Y., and Reddy, V.S. (2015). Synthesis of PTCDI-C8 one dimensional nanostructures for photovoltaic applications. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 73, 012052.
- [16] Erdoğan, E. and Gündüz, B. (2106). Controlling of the Optical Properties of the Solutions of the PTCDI-C8 Organic Semiconductor. *Electronic Materials Letters*, 12, 773–778.
- [17] Rahimi, R. and Korakakis, D. (2009). Organic thin film transistors based on Pentacene and PTCDI as the active layer and LiF as the insulating layer. *MRS Online Proceedings Library*, 1197, 38–43.
- [18] Balakrishnan, K., Datar, A., Naddo, T., Huang, J., Oitker, R., Yen, M., Zhao, J., and Zang, L. (2006). Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control. *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 7390-7398.
- [19] Nguyen, M., Turak, A.Z., Maye, F., Heidkamp, J., Wrachtrup, J., Dosch, H. (2010). Island size effects in organic optoelectronic devices. *Proc. SPIE 7722, Organic Photonics IV*, 77221O.
- [20] Huang, C, Barlow, S., and Marder, S.R. (2011). Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.*, 76, 2386–2407.
- [21] Karak, S., Reddy, V.S., Ray, S.K., Dhar, A. (2009). Organic photovoltaic devices based on pentacene/N, N0-dioctyl-3,4,9,10- perylenedicarboximide heterojunctions. *Organic Electronics*, 10, 1006–1010.
- [22] Güllü, Ö. (2022). Dielectric spectroscopy studies on Al/p-Si photovoltaic diodes with Coomassie Brilliant Blue G-250. *Applied Physics A*, 128, 7, 587.
- [23] Baris, B., Yüksel, Ö.F., Tugluoglu, N., Karadeniz, S. (2013). Double barrier heights in 5,6,11,12-tetraphenyl naphthacene (rubrene) based organic Schottky diode. *Synthetic Metals*, 180, 38–42.
- [24] Forrest, S.R., Kaplan, M. L., Schmidt, P. H. (1984). Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices. *Journal of Applied Physics*, 55, 1492.
- [25] Campbell, I. H., Rubin, S., Zawodzinski, T. A., Kress, J. D., Martin, R. L., Smith, D. L., Barashkov, N. N., Ferraris, J. P. (1996). Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Phys. Rev. B*, 54, R14321(R).
- [26] Huang, W.C., Lin, T.C., Horng, C.T., Chen, C.C. (2013). Barrier heights engineering of Al/p-Si Schottky contact by a thin organic interlayer. *Microelectronic Engineering*, 107, 200–204.

- [27] Stella, M., Villar, F., Rojas, F.E., Pirriera, M.D., Voz, C., Puigdollers, J., Asensi, J.M., Andreu, J., and Bertomeu, J. "Optical and Morphological Characterization of PTCDI-C13", *MRS Online Proceedings Library (OPL), 1091: Symposium AA – Conjugated Organic Materials–Synthesis, Structure, Device and Applications*, 1091-AA05-40, 2008.
- [28] Tung, R. T. (1992). Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Phys. Rev. B*, 45, 13509.
- [29] Güllü, Ö., Kılıçoğlu, T., Türüt, A. (2010). Electronic properties of the metal/organic interlayer/inorganic semiconductor sandwich device. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 351-356.
- [30] Rhoderick E.H. and Williams R.H. (1988). Metal-semiconductor contacts. Oxford science publication, 2nd edn., Oxford.
- [31] Marıl, E. (2021). The effect of (PVP-Cu₂Te) organic interlayer on the electrical parameters of Al/p-Si Schottky barrier diodes (SBDs) at room temperature. *Physica B*, 604, 412732.
- [32] Karadeniz, S., Barıs, B., Yüksel, Ö.F., Tugluoglu, N. (2013). Analysis of electrical properties of Al/p-Si Schottky contacts with and without rubrene layer. *Synthetic Metals*, 168, 16–22.
- [33] Imer, A.G., Korkut, A., Farooq, W. A., Dere, A., Atif, M., Atif, H., Karabulut, A. (2019). Interface controlling study of silicon based Schottky diode by organic layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 19239–19246.
- [34] Güllü, Ö., Türüt, A. (2010). Electrical analysis of organic dye-based MIS Schottky contacts. *Microelectronic Engineering*, 87, 12, 2482-2487.
- [35] Cheung, S.K., Cheung, N.W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, 49, 85–87.
- [36] Norde, H. (1979). A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *J. Appl. Phys.*, 50, 5052–5053.
- [37] Bohlin, K.E. (1986). Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 60, 1223.
- [38] Aydoğan, Ş., Sağlam, M., Türüt, A., Onganer, Y. (2009). Series resistance determination of Au/Polypyrrole/p-Si/Al structure by current–voltage measurements at low temperatures. *Materials Science and Engineering C*, 29, 1486–1490.
- [39] Farag, A.A.M., Soliman, H.S., Atta, A.A. (2012). Analysis of dark and photovoltaic characteristics of Au/Pyronine G(Y)/p-Si/Al heterojunction. *Synthetic Metals*, 161, 23–24, 2759-2764.
- [40] Sze, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, second ed., New York.
- [41] Özeydin, C., Tombak, A., Boğa, M., Kiliçoğlu, T. (2015). Optical, Electrical and Photoelectrical Properties of Quercetin Co(II) Complex/n-Si Organic-Inorganic Hybrid Device, *Middle East Journal of Science(MEJS)*, 1, 15–27.
- [42] Gunduz, B., Yahia, I.S., Yakuphanoglu, F. (2012). Electrical and photoconductivity properties of p-Si/P3HT/Al and p-Si/P3HT: MEH-PPV/Al organic devices: Comparison study. *Microelectronic Engineering*, 98, 41–57.

- [43] Yakuphanoglu, F., Farooq, W.A. (2011). Flexible pentacene organic field-effect phototransistor. *Synthetic Metals* 161, 79–383.
- [44] Yakuphanoglu, F., Senkal, B.F. (2008). Electrical characterization of the polyaniline including boron/p-type silicon structure for optical sensor applications. *Synthetic Metals*, 158, 821–825.
- [45] Tezcan, A.O., Oruç, P., Tuğluoğlu, N., Eymur, S. (2023). Photosensitive properties of Schottky type photodiodes prepared by spin coating of isoniazid Schiff base thin film on p-Si. *Optical and Quantum Electronics*, 56:989.
- [46] Şahin, M.F., Taşcı, E., Emrullahoğlu, M., Gökçe, H., Tuğluoğlu, N., Eymur, S. (2021). Electrical, photodiode, and DFT studies of newly synthesized π -conjugated BODIPY dye-based Au/BOD-Dim/n-Si device. *Physica B*, 614, 413029.
- [47] Sunkur, M., Gullu, O. (2023). Spectroscopic analysis and device application of molecular organic dye layer in the Al/p-Si MIS contacts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 178, 111360.
- [48] Orak, İ., Turut, A., Toprak, M. (2015). The comparison of electrical characterizations and photo-voltaic performance of Al/p-Si and Al/Azure C/p-Si junctions devices. *Synthetic Metals*, 200, 66-73.
- [49] Aslan, F., Esen, H., Yakuphanoglu, F. (2019). Al/P-Si/Coumarin:TiO₂/Al Organic-Inorganic Hybrid Photodiodes: Investigation of Electrical and Structural Properties. *Silicon*, 12, 2149-2164.

Research Article

All Triply Telescopic Numerical Semigroups with Multiplicity 12

Ahmet ÇELİK 

Received :04.11.2024

Accepted : 26.12.2024

Adıyaman University, Vocational School of Technical Sciences, Department of
Computer Technologies, Adıyaman, Türkiye, acelik@adiyaman.edu.tr

Abstract: Numerical semigroups form a subset of non-negative integers. Of these semigroups, symmetric ones have an important place. It is of particular importance to examine and classify telescopic numerical semigroups, which form a class of symmetric numerical semigroups. Especially finding their Frobenius numbers and spaces is a problem in itself. In this study, we will examine some telescopic numerical semigroups that will contribute to the solution to this problem. Here we will characterize all telescopic numerical semigroups produced by three elements with multiplicity 12. We will also give formulas to calculate the genus, determine number and Frobenius number in these semigroups.

Keywords: telescopic numerical semigroup; frobenius; genus

Araştırma Makalesi

Katlılığı 12 Olan Bütün Üçlü Teleskopik Sayısal Yarıgruplar

Özet: Sayısal yarıgruplar, negative olmayan tam sayıların bir alt kümesini oluştururlar. Bu sayısal yarıgruplardan simetrik olanlar önemli bir yere sahiptir. Simetrik sayısal yarıgrupların bir sınıfını oluşturan teleskopik sayısal yarıgrupları incelemek ve bunları sınıflandırmak ayrı bir önem taşımaktadır. Özellikle bu sayısal yarıgrupların Frobenius sayılarını ve boşluklarını bulmak başlı başına bir problemdir. Bu çalışmada bu probleme çözüm için bir katkı sağlayacak bazı teleskopik sayısal yarıgrupları inceleyeceğiz. Burada, katlılığı 12 olan, üç elemanla üretilen tüm teleskopik sayısal yarıgrupları karakterize edeceğiz. Ayrıca bu yarıgruplarda cins, belirteç sayısı ve Frobenius sayısını hesaplamak için formüller vereceğiz.

Anahtar Kelimeler: teleskopik sayısal yarıgrup; frobenius; cins,

1. Introduction

Numerical semigroups, which emerged towards the end of the 19th century, are an important subject within Algebra and Number Theory, which has an important place in mathematics. The issue of numerical semigroups emerged when the problem known as the "Frobenius Problem" was put forward by

Sylvester [1]. The subject of numerical semigroups has very important features in commutative algebra, algebraic geometry and coding theory (For details see [2,3,4,5]).

Numerical semigroups are especially popular in the 21st century. Because in this century, the formation of numerical semigroups and their applications in other areas of mathematics can be done faster and easier with the help of computer programs. For example GAP programing [2] .

Let $\mathbb{N} = \{u \in \mathbb{Z}: u \geq 0\}$ be nonnegative integers set , where \mathbb{Z} is integers set. We called $U \subseteq \mathbb{N}$ is numerical semigroup;

if (i) $0 \in U$, (ii) $\mathbb{N} \setminus U$ is finite and (iii) $u_1 + u_2 \in U$, for all $u_1, u_2 \in U$.

The smallest $0 \neq u \in U$ is called multiplicity of U , and denoted by $m(U)$. The element of the set $\mathbb{N} \setminus U$ is called gap of U , and the set of gaps of U denoted by $g(U)$. The number $Card(g(U))$ is genus of U , and denoted by $\lambda(U)$, i.e. $\lambda(U) = Card(g(U))$ (here, $Card(A)$ is the numbers elements of the set A). The largest element of the set $g(U)$ is called Frobenius number of U , and denoted by $\Delta(U)$. If $U = \mathbb{N}$ then $\Delta(U) = -1$. [6, 7]. Finding the Frobenius number of a numerical semigroup is difficult. However, formulas have been developed for the Frobenius number of some special numerical semigroups [8, 9].

It is known that every numerical semigroup is finitely generated. We say that U is generated by a set $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_s\}$ if every $x \in U$ can be written as a linear combination of elements of Y such that $y_1 < y_2 < \dots < y_s$ and. In other words,

$x = k_1y_1 + k_2y_2 + \dots + k_sy_s$ where $k_1, k_2, \dots, k_s \in \mathbb{N}$ We note that, if U is generated by set $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_s\}$ then we write $U = \langle Y \rangle = \langle y_1, y_2, \dots, y_s \rangle$. We say that Y is the minimal system of the generators of U if no proper subset of Y generates U . In this case, we can write,

$U = \langle y_1, y_2, \dots, y_s \rangle = \{k_1y_1 + k_2y_2 + \dots + k_sy_s: k_1, k_2, \dots, k_s \in \mathbb{N}\} = \{0 = u_0, u_1, u_2, \dots, u_r, \dots\}$ where $u_i < u_{i+1}$ for $i = 0, 1, 2, \dots, r = n(U)$, and the means arrow is $u_p \in U$ such that $p > r$ and $p \in \mathbb{N}$. If $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_s\}$ is the minimal system of the generator of U then we called the number of elements in Y is embedding dimension of U , denoted by $\beta(U)$. In generally, $\beta(U) \leq m(U)$ for a numerical semigroup U . If $\beta(U) = m(U)$ then U is called maximal embedding dimension (MED).

Let U be a numerical semigroup and its Frobenius number is $\Delta(U)$. Then the number $Card(\{0, 1, 2, \dots, \Delta(U)\} \cap U)$ is called determine number of U , and denoted by $n(U)$ [7, 9] .

The numerical semigroup U is called symmetric if $\Delta(U) - a \in U$ for all $a \in \mathbb{Z} \setminus U$. If U is a symmetric numerical semigroup then $n(U) = \lambda(U) = \frac{\Delta(U)+1}{2}$. Moreover, it well known that every $U = \langle y_1, y_2 \rangle$ numerical semigroup is symmetric and $\Delta(U) = y_1y_2 - y_1 - y_2$ [10].

Let $U = \langle y_1, y_2, \dots, y_{s-1}, y_s \rangle$ be a numerical semigroup and $k = gcd(y_1, y_2, \dots, y_{s-1})$. If $y_s \in \langle \frac{y_1}{k}, \frac{y_2}{k}, \dots, \frac{y_{s-1}}{k} \rangle$ then U is called telescopic numerical semigroup. We note that every telescopic numerical semigroup is symmetric. $U = \langle y_1, y_2, y_3 \rangle$ is called triply generated telescopic numerical semigroup if $y_3 \in \langle \frac{y_1}{k}, \frac{y_2}{k} \rangle$ where $k = gcd(y_1, y_2)$ (For details see [11]).

Recently, a lot of work has been done on telescopic numerical semigroups. Kirfel and Pellikaan worked on the minimum distance of codes in a sequence coming from telescopic semigroups [12]. Garcia et al. studied Apéry sets and Feng-Rao numbers on telescopic numerical semigroups [13]. İlhan

showed that a numerical semigroup of the form $U = \langle u, u + 2, 2u + 1 \rangle$ is telescopic, where $u > 2$ is even integer [14].

Suer and İlhan classified telescopic numerical semigroups produced with three elements and having multiples of 4,6,8,9 and 10. They derived formulas for the Frobenius number, the determine number and the genus in these classes [15, 16, 17, 18].

Wang et al. characterized all telescopic numerical semigroups with embedding dimension four and multiples of 8 and 12. Additionally, they calculated the Frobenius number and Genus in these semigroups [19].

In the numerical semigroups theory symmetric numerical semigroups ones have an important place. It is of particular importance to examine and classify telescopic numerical semigroups, which form a class of symmetric numerical semigroups. Especially finding their Frobenius numbers and spaces is a problem in itself. In this study, we will examine some telescopic numerical semigroups that will contribute to the solution to this problem. Here we will characterize all telescopic numerical semigroups produced by three elements with multiplicity 12. We will also give formulas to calculate the genus, determine number, and Frobenius number in these semigroups.

2.Triply Telescopic Numerical Semigroup with Multiplicity 12

In this section, we give characterization of all telescopic numerical semigroups with embedding dimension 3 and multiplicity 12. We obtain the number of these numerical semigroups with the following Lemma 2.2. We note that $gcd(12, x) \neq 1$ and $gcd(12, x) \neq 12$ in $U = \langle 12, x, y \rangle$ triply telescopic numerical semigroup.

Proposition 2.1. ([10]) Let $U = \langle u_1, u_2 \rangle$ be numerical semigroup. Then,

$$(1) \quad \Delta(U) = u_1 u_2 - u_1 - u_2$$

$$(2) \quad \lambda(U) = \frac{u_1 u_2 - u_1 - u_2 + 1}{2}.$$

Lemma 2.2. Let $U = \langle 12, 12k + a, b \rangle$ be triply telescopic numerical semigroup, where $a, b, k \in \mathbb{N}$ and $b > 12k + a$ is odd. Then, the number triply telescopic numerical semigroup U is 7.

Proof. Let $U = \langle 12, 12k + a, b \rangle$ be triply telescopic numerical semigroup, where $a, b, k \in \mathbb{N}$ and $b > 12k + a$. Let's $gcd(12, 12k + a) = d$. So, we write $d|12$ and $d|a$.

In this case, we have $d = 2, 3, 4, 6$.

- i) If $d = 2$ then $2|a$. Thus, we find that $a = 2, 4, 6, 8, 10$.
- ii) If $d = 3$ then $3|a$. Thus, we find that $a = 3, 6, 9$.
- iii) If $d = 4$ then $4|a$. Thus, we find that $a = 4, 8$.
- iv) If $d = 6$ then $6|a$. Thus, we find that $a = 6$.

Thus, we obtain $a = 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10$. That is, we have 7 triply telescopic numerical semigroups.

In Lemma 2.2 the seven triply telescopic numerical semigroups families are characterized by the following theorem.

Theorem 2.3. Let U be a numerical semigroup with multiplicity 12 and embedding dimension 3. Then U is a telescopic numerical semigroup if and only if U is member of one of the following families:

$$\theta_1 = \left\{ \langle 12, 12u + 2, C \rangle : C = 12u + 2 + (2p + 1), p \neq 3m + 1 \text{ and } \right. \\ \left. p \neq 3r, \text{ for } 0 \leq m \leq 3u - 1 \text{ and } 0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N} \right\}$$

$$\theta_2 = \{ \langle 12, 12u + 3, C \rangle : C = 12u + 3 + p, p \neq 3q \text{ and } q \in \mathbb{N} \}.$$

$$\theta_3 = \{ \langle 12, 12u + 4, C \rangle : C = 12u + 4 + (2p + 1), p \in \mathbb{N} \}.$$

$$\theta_4 = \{ \langle 12, 12u + 6, C \rangle : C = 12u + 6 + (2p + 1), p \in \mathbb{N} \}.$$

$$\theta_5 = \{ \langle 12, 12u + 8, C \rangle : C = 12u + 8 + (2p + 1), p \in \mathbb{N} \}.$$

$$\theta_6 = \{ \langle 12, 12u + 9, C \rangle : C = 12u + 9 + p, p \neq 3t \text{ and } t \in \mathbb{N} \}.$$

$$\theta_7 = \left\{ \langle 12, 12u + 10, C \rangle : C = 12u + 10 + (2p + 1), p \neq 3m + 1 \text{ and } \right. \\ \left. p \neq 3r + 2, \text{ for } 0 \leq m \leq 3u + 1 \text{ and } 0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N} \right\}$$

Proof. Let $U = \langle 12, X, Y \rangle$ be a telescopic numerical semigroup with multiplicity 12 and embedding dimension 3. Let's $\gcd(12, X) = d$. Thus, $Y \in \langle \frac{12}{d}, \frac{X}{d} \rangle$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$. In this case, we have $d = 1, 2, 3, 4, 6, 12$.

(i) If $d = 1$ then $Y \in \langle 12, X \rangle$. But, it is not true since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ has embedding dimension three.

(ii) If $d = 12$ then this contradicts that $U = \langle 12, X, Y \rangle$ has embedding dimension three.

(iii) If $d = 6$ then $X = 12u + 6, u \in \mathbb{Z}^+$. Thus, we write that $12 < 12u + 6 < Y$ and $\gcd(12, 12u + 6, Y) = 1$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup.

So, $\gcd(12, 12u + 6, Y) = \gcd(6, Y) = 1$, i.e. $Y = 12u + 6 + (2p + 1)$ is odd. In this case, we obtain,

$$U = \langle 12, 12u + 6, 12u + 6 + (2p + 1) \rangle \in \theta_4.$$

(iv) If $d = 4$ then $X = 12u + 4$ or $X = 12u + 8, u \in \mathbb{Z}^+$.

(a) Let's $X = 12u + 4, u \in \mathbb{Z}^+$.

Then, we have $12 < 12u + 4 < Y$ and $\gcd(12, 12u + 4, Y) = 1$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup. So, $\gcd(12, 12u + 4, Y) = \gcd(4, Y) = 1$, i.e. $Y = 12u + 4 + (2p + 1)$ is odd. In this case, we obtain

$$U = \langle 12, 12u + 4, 12u + 4 + (2p + 1) \rangle \in \theta_3.$$

(b) Let's $X = 12u + 8, u \in \mathbb{Z}^+$. Then, we have $12 < 12u + 8 < Y$ and

$\gcd(12, 12u + 8, Y) = 1$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup. So, $\gcd(12, 12u + 8, Y) = \gcd(8, Y) = 1$, i.e. $Y = 12u + 8 + (2p + 1)$ is odd. In this case, we obtain

$$U = \langle 12, 12u + 8, 12u + 8 + (2p + 1) \rangle \in \theta_5.$$

(v) If $d = 3$ then $X = 12u + 3$ or $X = 12u + 9, u \in \mathbb{Z}^+$.

(a) Let's $X = 12u + 3, u \in \mathbb{Z}^+$. Then, we have $12 < 12u + 3 < Y$ and

$\gcd(12, 12u + 3, Y) = 1$ and $Y \neq 3k, k \in \mathbb{N}$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup. So, $\gcd(12, 12u + 3, Y) = \gcd(3, Y) = 1$. In this case, we obtain

$$U = \langle 12, 12u + 3, 12u + 3 + p \rangle \in \theta_2, \text{ for } p \neq 3q, q \in \mathbb{N}.$$

(b) Let's $X = 12u + 9, u \in \mathbb{Z}^+$. Then, we have $12 < 12u + 9 < Y$ and

$\gcd(12, 12u + 9, Y) = 1$ and $Y \neq 3n, n \in \mathbb{N}$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup. So, $\gcd(12, 12u + 9, Y) = \gcd(9, Y) = 1$. In this case, we obtain

$$U = \langle 12, 12u + 9, 12u + 9 + p \rangle \in \theta_6 \text{ for } p \neq 3t, t \in \mathbb{N}.$$

(vi) $d = 2$ then $X = 12u + 2$ or $X = 12u + 10, u \in \mathbb{Z}^+$.

(a) Let's $X = 12u + 2, u \in \mathbb{Z}^+$. Then, we have $12 < 12u + 2 < Y$ and $\gcd(12, 12u + 2, Y) = 1$ since $U = \langle 12, X, Y \rangle$ is a numerical semigroup. So, $\gcd(12, 12u + 2, Y) = \gcd(2, Y) = 1$, i.e. $Y > X$ is odd. In this case, we obtain

$$Y = 12u + 2 + (2p + 1)$$

Here, it is not $p = 3m + 1$ or $p = 3r$, where $0 \leq m \leq 3u - 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$. If $p = 1$ (for $m = 0$) then we have

$$Y = 12u + 2 + (2 + 1) = (12u + 2) + 3 \in \langle 6, 6u + 1 \rangle$$

namely, there exist $t, n \in \mathbb{N}$ such that $Y = (12u + 2) + 3 = 6t + (6u + 1)n$.

This is cannot. Because, it not exist $t \in \mathbb{N}$ such that $3 = 6t$.

If $p = 0$ (for $r = 0$, i.e. for $u = 1$) then we have,

$$Y = 12u + 2 + 1 = (12u + 2) + 1 = 15 \in \langle 6, 6u + 1 \rangle = \langle 6, 7 \rangle.$$

But, it is not true. Because, not there exist $q, v \in \mathbb{N}$ such that $Y = 15 = 6q + 7v$.

Thus, it must $p \neq 3m + 1$ or $p \neq 3r$, where $0 \leq m \leq 3u - 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$. Finally, we find that, $U = \langle 12, 12u + 2, 12u + 2 + (2p + 1) \rangle \in \theta_1$.

(b) Let's $X = 12u + 10, u \in \mathbb{Z}^+$. Then, we have $12 < 12u + 10 < Y$ and

$\gcd(12, 12u + 10, Y) = 1$ since $\gcd(12, 12u + 10, Y) = 1$ is a numerical semigroup So, $\gcd(12, 12u + 10, Y) = \gcd(10, Y) = 1$, i.e. $Y > X$ is odd.

In this case, we write $Y = 12u + 10 + (2p + 1)$.

Here, it is not $p = 3m + 1$ or $p = 3r + 2$, where $0 \leq m \leq 3u + 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$.

If $p = 1$ (for $m = 0$) then we have $Y = 12u + 10 + (2 + 1) = (12u + 10) + 3 \in \langle 6, 6u + 1 \rangle$ namely, there exist $t, n \in \mathbb{N}$ such that $Y = (12u + 10) + 3 = (12u + 12) + 1 = 6t + (6u + 1)n$.

So, we find that $t = 2, n = 2$ from this equality. But, this is not true. Because, the left side of this equation is odd but the right side is even.

if $p = 3r + 2$ then we have, $Y = 12u + 10 + (2(3r + 2) + 1) = (12u + 6r) + 15 = 6(2u + r + 2) + 3 \in \langle 6, 6u + 1 \rangle$. But, it is impossible. Because, there is not exist $q, v \in \mathbb{N}$ such that, $Y = 6(2u + r + 2) + 3 = 6q + (6u + 1)v$. Thus, it must $p \neq 3m + 1$ or $p \neq 3r + 2$, where $0 \leq m \leq 3u + 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$.

Finally, we find that we obtain

$$U = \langle 12, 12u + 10, 12u + 10 + (2p + 1) \rangle \in \theta_7.$$

On the contrary, let $U \in \theta_i$ (for $1 \leq i \leq 7$) be the numerical semigroup in the Theorem.

(i) If $U = \langle 12, 12u + 2, C \rangle$ then $\gcd(12, 12u + 2) = 2$.

So, we write,

$$C = 12u + 2 + (2p + 1) = 12u + 2 + 2(3m - 1) + 1 = 12u + 6m + 1 \in \langle \frac{12}{2}, \frac{12u+2}{2} \rangle = \langle 6, 6u + 1 \rangle.$$

That is,

$U = \langle 12, 12u + 2, C \rangle \in \theta_1$ is telescopic numerical semigroup, where

$C = 12u + 2 + (2p + 1), p \neq 3m + 1$ and $p \neq 3r$, for $0 \leq m \leq 3u - 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$.

(ii) If $U = \langle 12, 12u + 3, C \rangle$ then $\gcd(12, 12u + 3) = 3$.

So, we write, $C = 12u + 3 + p, p \neq 3q$ and $q \in \mathbb{N}$. In this case

$$p = 3q + 1 \text{ or } p = 3q + 2, q \in \mathbb{N}.$$

(a) If $q = 0$

then we write,

$$C = 12u + 3 + 1 = 4(3u + 1) \in \langle 4, 4u + 1 \rangle \text{ or}$$

$$C = 12u + 3 + 2 = 1 \cdot (4u + 1) + 4 \cdot (2u + 1) \in \langle 4, 4u + 1 \rangle$$

That is,

$$U = \langle 12, 12u + 3, C \rangle \in \theta_2 \text{ is telescopic numerical semigroup.}$$

(b) If $q = 1$ then,

$$C = 12u + 3 + 4 = 3(4u + 1) + 1.4 \in \langle 4, 4u + 1 \rangle \text{ or}$$

$$C = 12u + 3 + 5 = 4(3u + 2) \in \langle 4, 4u + 1 \rangle$$

That is, $U = \langle 12, 12u + 3, C \rangle \in \theta_2$ is telescopic numerical semigroup.

If we continue like this, we see that the numerical semigroup

$$U = \langle 12, 12u + 3, C \rangle \in \theta_2 \text{ is telescopic.}$$

(iii) If $U = \langle 12, 12u + 4, C \rangle$ where $C = 12u + 4 + (2p + 1), p \in \mathbb{N}$.

Then, we find that $C = 12u + 4 + (2p + 1) \in \langle 3, 3u + 1 \rangle$.

Because,

(a) If $p = 0$ then $C = 12u + 4 + 1 = 2(3u + 1) + 3(2u + 1) \in \langle 3, 3u + 1 \rangle$;

(b) If $p = 1$ then $C = 12u + 4 + 3 = 4(3u + 1) + 1.3 \in \langle 3, 3u + 1 \rangle$;

(c) If $p = 2$ then $C = 12u + 4 + 5 = 3(4u + 3) \in \langle 3, 3u + 1 \rangle$;

...

If we continue like this, we see that $U = \langle 12, 12u + 4, C \rangle \in \theta_3$ is a telescopic numerical semigroup.

The remaining classes of numerical semigroups can be seen in a similar way to be telescopic.

We will obtain the Frobenius number, genus and determine number of each of the telescopic numerical semigroup classes in the theorem given above with the help of the following Lemma 2.4.

Lemma 2.4. ([1]) Let $U = \langle y_1, y_2, \dots, y_s \rangle$ be a numerical semigroup and

$$k = \gcd(y_1, y_2, \dots, y_{s-1}).$$

If $W = \langle \frac{y_1}{k}, \frac{y_2}{k}, \dots, \frac{y_{s-1}}{k}, y_s \rangle$ then

$$(1) \Delta(U) = k\Delta(W) + (k - 1)y_s.$$

$$(2) \lambda(U) = k\lambda(W) + \frac{(k-1)(y_s-1)}{2}.$$

Proposition 2.5. Let the numerical semigroup U belong to one of the classes given in Theorem 2.3.

In this case,

(1) If $U \in \theta_1$ then $\Delta(U) = 60u + C - 2$ and $\lambda(U) = 30u + \frac{C-1}{2}$.

(2) If $U \in \theta_2$ then $\Delta(U) = 36u + 2C - 3$ and $\lambda(U) = 18u + C - 1$.

(3) If $U \in \theta_3$ then $\Delta(U) = 24u + 3C - 4$ and $\lambda(U) = 12u + \frac{3(C-1)}{2}$.

(4) If $U \in \theta_4$ then $\Delta(U) = 12u + 5C - 6$ and $\lambda(U) = 6u + \frac{5(C-1)}{2}$.

(5) If $U \in \theta_5$ then $\Delta(U) = 24u + 3C + 4$ and $\lambda(U) = 12u + \frac{3C+5}{2}$.

(6) If $U \in \theta_6$ then $\Delta(U) = 36u + 2C + 15$ and $\lambda(U) = 18u + C + 8$.

(7) If $U \in \theta_7$ then $\Delta(U) = 60u + C + 38$ and $\lambda(U) = 30u + \frac{C+39}{2}$.

Proof. Let $U \in \theta_1$. Then $U = \langle 12, 12u + 2, C \rangle$ and $\gcd(12, 12u + 2) = 2$ where, $C = 12u + 2 + (2p + 1)$, $p \neq 3m + 1$ and $p \neq 3r$, for $0 \leq m \leq 3u - 1$ and $0 \leq r \leq u - 1, p \in \mathbb{N}$.

So, $W = \langle \frac{12}{2}, \frac{12u+2}{2} \rangle = \langle 6, 6u + 1 \rangle$

and we find that,

$\Delta(W) = 6(6u + 1) - 6 - 6u - 1 = 30u - 1$ from Proposition 2.1. Thus, we obtain

$\Delta(U) = 2\Delta(W) + C = 2(30u - 1) + C = 60u + C - 2$ and

$\lambda(U) = 2\lambda(W) + \frac{(2-1)(C-1)}{2} = 2(15u) + \frac{C-1}{2} = 30u + \frac{C-1}{2}$

from Lemma 2.4. Other cases in the Proposition can be proven in a similar way.

Example 2.6. We put $u = 1$ and $C = 20$ in $U = \langle 12, 12u + 3, C \rangle \in \theta_2$.

Then,

$U = \langle 12, 15, 20 \rangle =$
 $\{0, 12, 15, 20, 24, 27, 30, 32, 35, 36, 39, 40, 42, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, \}$
 $\{59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 74, \rightarrow \dots\}$

is a telescopic numerical semigroup since $\gcd(12, 15) = 3$ and $20 \in \langle \frac{12}{3}, \frac{15}{3} \rangle = \langle 4, 5 \rangle$.

This, we find the Frobenius number and genus of U is $\Delta(U) = 36.1 + 2.20 - 3 = 73$ and $\lambda(U) = 18.1 + 20 - 1 = 37$ from Proposition 2.5/ (2).

We write, $\beta(U) = 3, m(U) = 12, n(U) = \lambda(U) = \frac{\Delta(U)+1}{2} = 37,$

and we find that U not MED since $\beta(U) \neq m(U)$.

References

[1] Sylvester, J. J. (1884). Mathematical questions with their solutions. *Educational times*, 41(21), 171-178.

[2] Delgado, M., & García-Sánchez, P. A. (2016). Numericalsgps, a GAP package for numerical semigroups. *ACM Communications in Computer Algebra*, 50(1), 12-24.

[3] Feng, G. L., & Rao, T. R. (1994). A simple approach for construction of algebraic-geometric codes from affine plane curves. *IEEE Transactions on Information Theory*, 40(4), 1003-1012.

- [4] Hoholdt, T., & Pellikaan, R. (1995). On the decoding of algebraic-geometric codes. *IEEE Transactions on Information Theory*, 41(6), 1589-1614.
- [5] Bras-Amorós, M. (2013). Numerical semigroups and codes. In *Algebraic geometry modeling in information theory* (pp. 167-218).
- [6] Fröberg, R., Gottlieb, C., & Häggkvist, R. (1986, December). On numerical semigroups. In *Semigroup forum* (Vol. 35, pp. 63-83). Springer-Verlag.
- [7] Rosales, J.C., & Garcia-Sanchez, P.A. (2009). Numerical Semigroups. In *Developments in Mathematics*, Springer, New York, USA.
- [8] Curtis, F. (1990). On formulas for the Frobenius number of a numerical semigroup. *Mathematica Scandinavica*, 190-192.
- [9] Assi, A., & García-Sánchez, P. A. (2014). Numerical semigroups and applications. *arXiv preprint arXiv:1411.6093*.
- [10] Rosales, J. C. (1996). On symmetric numerical semigroups. *Journal of Algebra*, 182(2), 422-434.
- [11] Matthews, G. L. (2002). On triply-generated telescopic semigroups and chains of semigroups. *Congressus Numerantium*, 117-124.
- [12] Kirfel, C., & Pellikaan, R. (1995). The minimum distance of codes in an array coming from telescopic semigroups. *IEEE Transactions on information theory*, 41(6), 1720-1732.
- [13] García-Sánchez, P. A., Heredia, B. A., & Leamer, M. J. (2016). Apery sets and Feng-Rao numbers over telescopic numerical semigroups. *arXiv preprint arXiv:1603.09301*.
- [14] İlhan, S. (2006). On a class of telescopic numerical semigroups. *Int. J. Contemporary Math. Sci*, 1(2), 81-83.
- [15] Süer, M., & İlhan, S. (2019). All telescopic numerical semigroups with multiplicity four and six. *Journal of Science and Technology, Erzincan Üniversitesi*, 12(1), 457-462.
- [16] Süer, M., & İlhan, S. (2019). On telescopic numerical semigroup families with embedding dimension 3. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 12(1), 457-462.
- [17] Süer, M., & İlhan, S. (2020). On triply generated telescopic semigroups with multiplicity 8 and 9. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 72(3), 315-319.
- [18] Süer, M., & İlhan, S. (2022). Telescopic numerical semigroups with multiplicity Ten and embedding dimension three. *Journal of Universal Mathematics*, 5(2), 139-148.

- [19] Wang, Y., Binyamin, M. A., Amin, I., Aslam, A., & Rao, Y. (2022). On the Classification of Telescopic Numerical Semigroups of Some Fixed Multiplicity. *Mathematics*, 10(20), 3871.

Research Article

Investigating Sensor Properties of Plasmonic Gold Nanoparticles Produced By Pulsed Laser Deposition

İlhan CANDAN^{1,*} , Serap YİĞİT GEZGİN² , Hadice BUDAK GÜMGÜM¹ , Hamdi Şükür KILIÇ^{2,3,4} 

Received: 13.11.2024

Accepted: 27.12.2024

^{1*}Dicle University, Faculty of Science, Department of Physics, Diyarbakır,

Türkiye; ilhan.candan@dicle.edu.tr*, hbudakg@gmail.com

²Selcuk University, Faculty of Science, Department of Physics, Konya, Türkiye;
serap.gezgin@selcuk.edu.tr

³Selcuk University, High Technology Research and Development Center (ILTEK),
Konya, Türkiye

⁴Selcuk University, Directorate of Laser Induced Proton Therapy Application and
Research Center, Konya, Türkiye

*Corresponding author

Abstract: Plasmonic gold nanoparticles exhibit exceptional optical properties, particularly Localised Surface Plasmon Resonance, which makes them ideal candidates for sensor applications. These nanoparticles are highly sensitive to changes in their surrounding environment, allowing for precise detection of molecular interactions and environmental shifts. In this study, we investigate the sensor properties of gold nanoparticles produced *via* Pulsed Laser Deposition, a clean and versatile method that allows for precise control over particle size, morphology, and distribution without the need for chemical reagents. Pulsed Laser Deposition process was optimized by adjusting laser fluence, pulse duration, and deposition time to produce gold nanoparticles with tunable plasmonic properties. The structural and optical characteristics of gold nanoparticles were analyzed using scanning electron microscopy, and UV-Vis spectroscopy, confirming that the size and morphology of the particles were controllable through the deposition parameters. The sensor performance of gold nanoparticles was evaluated through localised surface plasmon resonance measurements, which demonstrated their sensitivity to small changes in the refractive index of the surrounding medium. Specifically, the shift in localised surface plasmon resonance peak was measured upon exposure to different analytes, including protein A where a wavelength shift of 50 nm measured, indicating the high sensitivity of these nanoparticles for biosensing applications. The results suggest that Pulsed Laser Deposition-produced gold nanoparticles possess promising sensor properties for real-time detection and environmental monitoring, offering an efficient and reproducible platform for a wide range of sensing applications.

Keywords: Au nanoparticles; LSPR; plasmonics; PLD

Puls Lazer Depozisyonu Yöntemiyle Üretilen Plazmonik Altın Nanoparçacıkların Sensör Özelliklerinin Araştırılması

Özet: Plazmonik altın nanoparçacıklar (Au NP'ler), özellikle Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR) sayesinde, sensör uygulamaları için ideal adaylar olarak öne çıkan üstün optik özelliklere sahiptir. Bu nanoparçacıklar, çevrelerindeki ortamdaki değişimlere karşı yüksek hassasiyet gösterir ve bu sayede moleküler etkileşimlerin ve çevresel değişimlerin hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlar. Bu çalışmada, kimyasal reaksiyonlara ihtiyaç duyulmadan parçacık boyutu, morfolojisi ve dağılımı üzerinde hassas kontrol imkânı tanıyan temiz ve çok yönlü bir yöntem olan Puls Lazer Depozisyonu (PLD) ile üretilen altın nanoparçacıkların sensör özellikleri incelenmiştir. PLD işlemi, ayarlanabilir plazmonik özelliklere sahip altın nanoparçacıklar üretmek için lazer akısı, puls süresi ve biriktirme süresi ayarlanarak optimize edilmiştir. Altın nanoparçacıkların yapısal ve optik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiş ve parçacık boyutu ile morfolojisinin biriktirme parametreleri ile kontrol edilebildiği doğrulanmıştır. Altın nanoparçacıkların sensör performansı, çevrelerindeki ortamın kırılma indisi değişimlerine duyarlılıklarını gösteren LSPR ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Özellikle, LSPR piki, protein A dâhil çeşitli analizlere maruz bırakıldığında 50 nm dalga boyu kayması ile ölçülmüş ve bu nanoparçacıkların biyosensör uygulamaları için yüksek hassasiyete sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, PLD ile üretilen altın nanoparçacıkların gerçek zamanlı algılama ve çevresel izleme için umut vadeden sensör özelliklerine sahip olduğunu ve geniş bir sensör uygulama yelpazesi için verimli ve yeniden üretilebilir bir platform sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Au nanoparçacıklar; LSPR; plazmonik; PLD

1. Introduction

Gold NPs (Au NPs) have attracted significant attention in recent years due to their unique plasmonic properties, which make them highly sensitive to changes in their surrounding environment [1-3]. These properties stem from surface plasmon resonance (SPR), a phenomenon where conduction electrons on the NP's surface resonate with incident light, leading to enhanced optical absorption and scattering [4-6]. This feature enables Au NPs to be applied in various fields, including chemical and biological sensing, catalysis, and photothermal therapies [7-10]. Among these applications, the use of Au NPs as sensors has been particularly notable for detecting molecular interactions and environmental changes with remarkable sensitivity and precision [11-13].

Producing Au NPs with well-defined plasmonic properties is essential for optimization of their performance as sensors. Numerous fabrication methods, such as chemical reduction and seed-mediated growth, have been used to synthesize Au NPs with controlled size and shape [13, 14]. However, these techniques can involve chemical residues and lack uniformity, posing challenges for

reproducibility and stability in sensing applications. To overcome these limitations, physical deposition techniques such as Pulsed Laser Deposition (PLD) have emerged as promising alternatives. PLD offers a highly controllable and clean approach for producing metal NPs (NPs) without chemical reagents, which is advantageous for maintaining purity and reducing environmental impact [15-18]. In addition, PLD enables precise control over particle morphology and distribution by adjusting parameters such as laser fluence, substrate temperature, and deposition atmosphere [19], making it possible to tailor the plasmonic properties of Au NPs for specific applications [20, 21].

In this study, we investigate the sensor properties of plasmonic Au NPs produced by PLD technique. Unlike traditional methods, PLD provides a unique approach to NPNP fabrication by allowing direct deposition of NPs onto various substrates under controlled conditions. This can potentially enhance the sensitivity and stability of Au NPs-based sensors by ensuring strong particle-substrate adhesion and minimizing surface contamination. Additionally, PLD can facilitate the production of Au NPs with highly tunable plasmonic characteristics, as the particle size, density, and distribution can be modified *in situ*. By exploring these attributes, we aim to optimize the performance of Au NPs as plasmonic sensors for detecting minute changes in the surrounding medium, particularly for applications requiring high sensitivity and rapid response times.

This paper focuses on the fabrication, characterization, and analysis of plasmonic Au NPs produced by PLD. We examine the effects of various deposition parameters on the morphology, optical properties, and sensor performance of NPs. Through advanced characterization techniques, including Scanning Electron Microscopy (SEM), and UV-Vis spectroscopy, we evaluate the relationship between NP structure and sensor efficiency. Our results provide insights into how controlled fabrication *via* PLD can enhance the plasmonic response and sensing capabilities of Au NPs, opening new possibilities for their application in real-time sensing and diagnostics. This study not only contributes to the understanding of the fundamental properties of plasmonic Au NPs produced by PLD but also presents a pathway toward scalable, reproducible, and environmentally friendly fabrication of NP-based sensors.

2. Materials and Methods

Au NPs were produced using a PLD system. The Nd:YAG laser (Continuum, Minilite II) was operated in pulsed mode with a 5 ns duration and a 10 Hz repetition rate at a fundamental wavelength of 1064 nm. This laser can also produce second, third, and fourth harmonics at wavelengths of 532, 355, and 266 nm, respectively, although only 1064 nm wavelength was used in this study. While shorter harmonics of the Nd:YAG laser are effective for certain materials, they are less efficient and practical for gold targets due to reduced absorption, increased surface damage, and interference from denser plasmas. The 1064 nm laser provides optimal energy coupling and ablation conditions for gold, making it the preferred choice for PLD applications involving gold targets. Using a 1064 nm laser for ablation of a gold target in PLD offers advantages in terms of material absorption efficiency, reduced thermal and photochemical effects, cost-effectiveness, and compatibility with standard deposition systems. It ensures effective and controlled ablation, resulting in high-quality thin films without causing significant damage to the target or undesirable plasma interactions. Laser pulse power was controlled using a neutral density filter, with measurements taken before the focusing lens (Figure 1). A glass microscope slide served as the substrate for depositing Au NPs. For substrate preparation, the

slide was initially cleaned with alkaline detergent, then immersed in isopropyl alcohol and acetone baths for 15 minutes each, and finally placed in an ultrasonic bath to complete the cleaning process. The ultrasonic bath uses high-frequency sound waves (typically 20–40 kHz) generated by a transducer in a liquid cleaning solution. These sound waves create microscopic cavitation bubbles in the liquid. When the bubbles collapse, they produce localized high-energy jets that effectively dislodge contaminants from the surface of the glass, including tiny crevices and irregularities. The slides were then dried using a nitrogen gas flow. The cleaned glass is dried, often using nitrogen gas or air to prevent streaks and water spots. The gold sputtering target used was a commercially available, high-purity (99.99%) sample from Plasmaterials, USA. To prevent any damage during deposition, the target and substrate were mounted on independently rotating holders. This setup ensured that each laser pulse impacted a different area of the target, achieving a uniform coating of Au NPs after laser ablation (Figure 1). The laser fluence in PLD must be carefully controlled to ensure efficient target ablation, proper plume formation, and high-quality thin-film deposition while avoiding damage to the target or defects in the film.

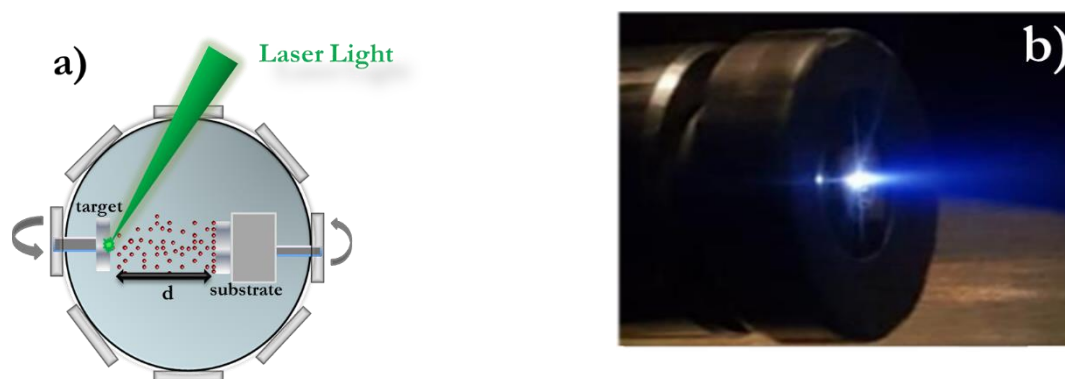


Figure 1. a) A schematic representation of the PLD system, which was designed, b) Plasma generated from the ablation of the Au target material using the PLD system [22].

A fixed distance of 5 cm was maintained between the target and substrate. The laser deposition process was conducted at room temperature for all films, with the laser energy set to 35 mJ per pulse. A 50 cm focal length lens used to focus the laser beam onto the Au target, with the beam angled at 45° to the target surface. All experiments took place under ultrahigh vacuum conditions, approximately 5×10^{-7} mbar. The gold sputtering target was ablated with 12,600 and 14,400 laser pulses to produce different NP morphologies. SEM image was used to analyze the morphology of the resulting Au NPs, while energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy performed to determine the elemental composition of the thin film. The absorption spectra of Au NPs were measured using a UV-Vis spectrometer (V-670 Jasco, USA). To evaluate the sensor properties of the plasmonic NPs, a 1 ppm solution of protein A (Sigma-Aldrich) was prepared in ultrapure water as a solvent. Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) peak shifts of the plasmonic Au NPs were recorded using UV-Vis spectrometer.

3. Results and Discussion

Considering plasma production and NP formation scheme in the inserted in the figure 2a, Au NPs vaporized by ablating the Au sputtering target laser light form a plasma plume. These ablated Au

NPs are deposited on the microscopic slide substrate with high kinetic energy. Due to their high kinetic energy, Au NPs combine with each other and become large particles as shown in figure by being deposited on top of each other [23-25]. Figure 2 shows SEM images of Au NPs produced with 30 minutes of deposition (18.000 laser pulses). The images are magnified 50.000, 10.000, and 2.000 times, respectively. The size of Au NPs produced is approximately 370 nm at 50.000x magnification. In Figure 2b, three Au NPs are visible. As seen in Figure 2c, the number and size of NPs have increased. This is due to the increased deposition time, meaning the number of laser pulses was higher. Additionally, the particle density has also increased.

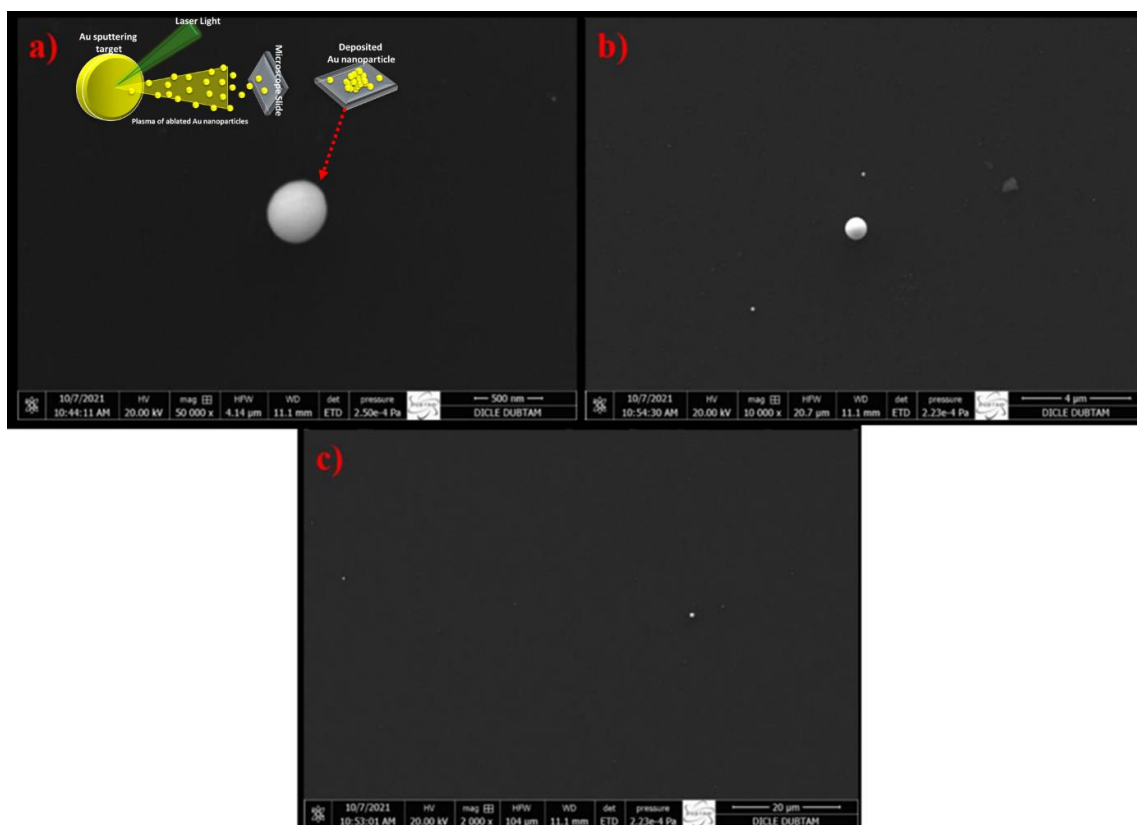


Figure 2. SEM images of Au NPs produced with 30 minutes of deposition time (18.000 laser pulses). Image magnified, a) 50.000 b) 10.000 c) 2.000 times.

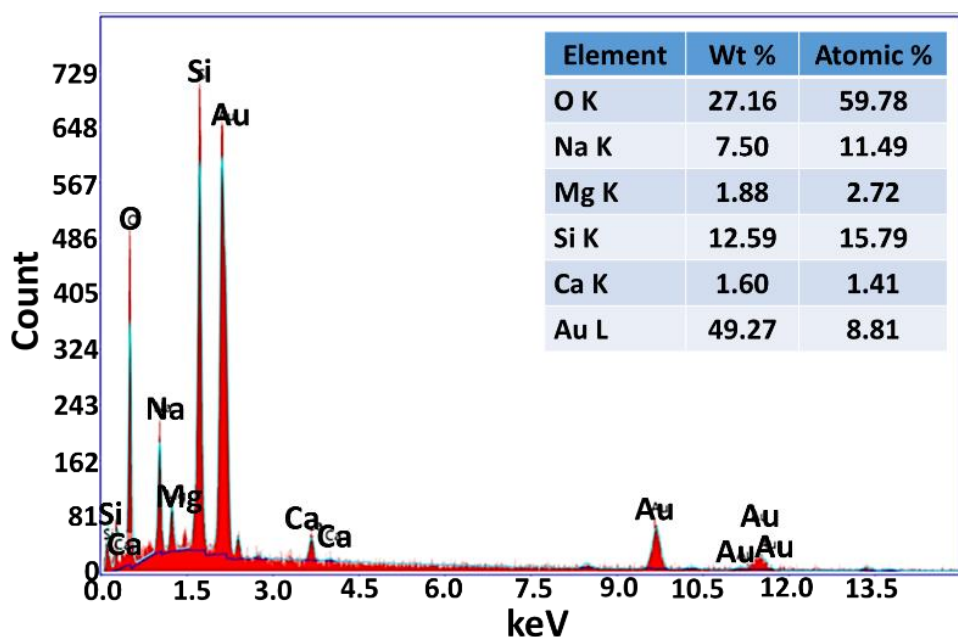


Figure 3. EDX spectrum of the produced Au NPs.

The elements present in the thin films are Au, Si, O, Na, Ca, and Mg. The presence of Au in the composition confirms the use of an Au target in the experiment, along with other components, as NPs are deposited on glass microscope substrates. The weight percentages of the elements are provided in the inset of Figure 3. EDX spectrum of Au NPs produced with 12,000 laser pulses is shown in Figure 3. The thin film composition includes Au, Si, O, Na, Ca, and Mg. Au NPs are deposited onto glass microscope substrates, and EDX findings align with the experimental setup.

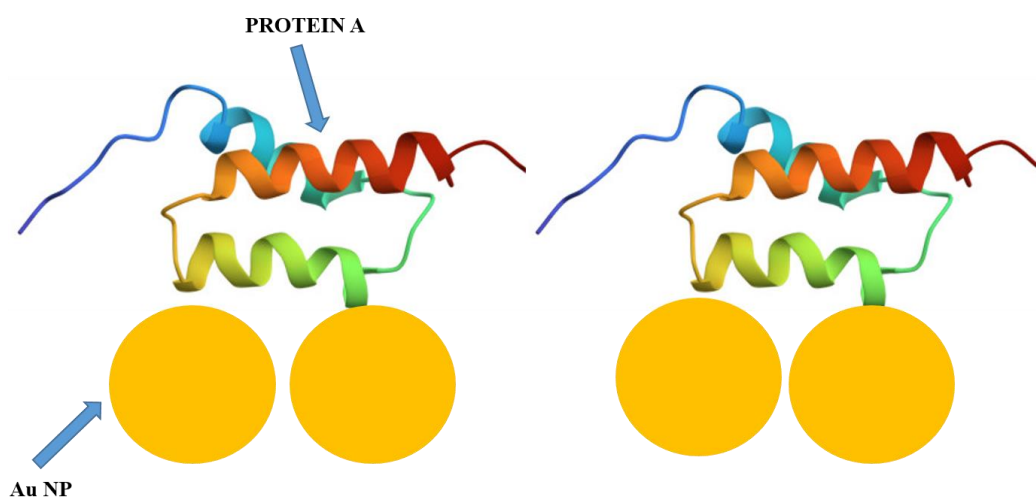


Figure 4. The illustration shows Au NPs binding to Protein A molecules.

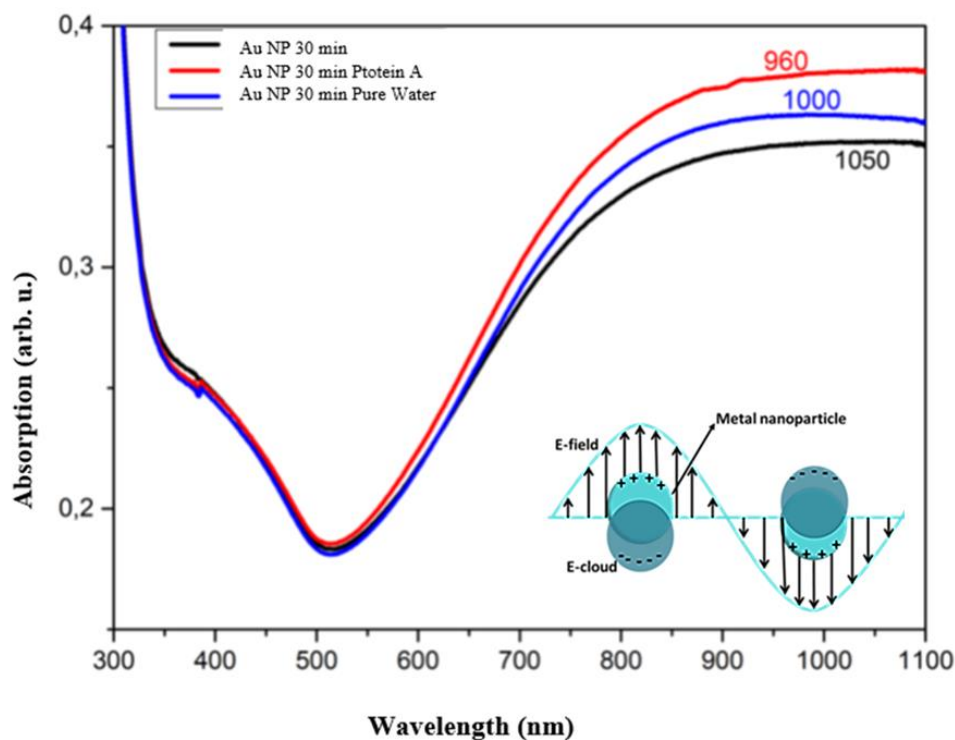


Figure 5. UV-Vis-NIR spectra of Au NPs produced by PLD for 30 minutes (18.000 laser pulses), as well as for pure water and protein A binding NPs. For pure water and protein A binding NPs, blue shifts of 50 nm and 40 nm are observed, respectively.

Plasmonic Au NP thin films were produced using PLD technique. Au NPs binds to Protein A molecules as shown in Figure 4. The synthesized Au NPs were analyzed *via* UV-Vis-NIR spectroscopy, and the results are displayed in Figure 5. As shown in the figure, LSPR peaks of Au NPs, produced with 18.000 laser pulses (30-minute deposition time), are located at 1050, 1000, and 960 nm, respectively. First, LSPR peak of pure Au NPs was measured and found to be positioned in the infrared region at 1050 nm. The large size of Au NP causes the restoring force on the electron oscillations (plasmon) within the particle (in the inset image in Fig 5) to decrease, and the electron oscillations to become distorted, decreasing their frequency, thus shifting LSPR wavelength to the infrared region.

The size of Au plasmonic NPs can be calculated by the following equation:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{spr} - \lambda_o}{L_1}\right)}{L_2} \quad (3.1)$$

Where, $\lambda_o = 532$ nm; $L_1 = 6.53$ nm; $L_2 = 0.0216 \text{ nm}^{-1}$ [26]. Using Eq (3.1), the NP size was theoretically calculated to be 202 nm for LSPR peak of 1050 nm. Its value is smaller than NP size obtained in SEM image. Next, a thin layer of ultrapure water was added to the produced Au NP film. The UV-Vis-NIR spectrum showed a blue shift of approximately 50 nm in LSPR peak, positioning it

at 1000 nm. Finally, a solution of protein A, prepared at a concentration of 1 ppm and diluted in pure water, was added onto Au NP film, and UV-Vis-NIR spectrum was recorded. LSPR peak of Au NPs with protein A shifted to 960 nm. Therefore, it was determined that the binding of protein A shifted LSPR peak of Au NPs by 40 nm to a shorter wavelength. Additionally, when considering the shift relative to the refractive index, LSPR peak of Au NPs measured in air ($n=1$) was at 1050 nm, while in pure water ($n=1.33$) it shifted to 1000 nm, resulting in a 50 nm wavelength shift, corresponding to approximately 152 nm/RIU in refractive index units.

4. Conclusion and Suggestions

This study has demonstrated the potential of PLD as a highly effective and controllable method for producing plasmonic Au NPs tailored for sensor applications. Through careful tuning of deposition parameters, including laser fluence, pulse duration, and deposition time, we were able to fabricate Au NPs with well-defined morphology and LSPR characteristics. SEM imaging, coupled with UV-Vis spectroscopy, confirmed that PLD-produced Au NPs exhibited uniform size and distribution, crucial factors in achieving reliable sensor performance. Our findings show that SPR peak of Au NPs responded sensitively to change in the refractive index of the surrounding medium, with measurable shifts upon exposure to various analytes. This sensitivity underscores the suitability of these NPs for real-time detection and molecular sensing. Additionally, the environmentally friendly, chemical-free nature of PLD production offers an advantage in reducing contamination and enhancing the reproducibility of Au NP-based sensors, making this approach especially promising for biosensing applications. The observed sensor properties highlight that PLD-produced Au NPs could be effectively utilized in applications requiring precise and rapid detection, such as in environmental monitoring and medical diagnostics. The relationship between deposition conditions and LSPR response provides valuable insights into tuning the performance of plasmonic nanomaterials. Future work could further explore PLD's capabilities for multi-metallic or alloy NP production, aiming to expand the range of detectable substances and increase sensor selectivity. In conclusion, this study contributes to advancing the fabrication and application of plasmonic nanomaterials, demonstrating that PLD is a viable, scalable, and efficient technique for producing high-performance sensors based on Au NPs.

Conflict of Interest

The Authors report no conflict of interest relevant to this article

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Bai, X. et al. (2020). The basic properties of gold nanoparticles and their applications in tumor diagnosis and treatment. *International journal of molecular sciences*, 21(7), 2480.
- [2] Zhou, W. et al. (2015). Gold nanoparticles for in vitro diagnostics. *Chemical reviews*, 115(19), 10575-10636.

- [3] Ramachandran, T. et al. (2024). Gold on the horizon: unveiling the chemistry, applications and future prospects of 2D monolayers of gold nanoparticles (Au-NPs). *Nanoscale Advance*.
- [4] Ghosh, S.K. and Pal, T. (2007). Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chemical reviews*, 107(11), 4797-4862.
- [5] Amendola, V. et al. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(20), 203002.
- [6] Gezgin, S.Y., A. Kepceoğlu, and Kılıç, H.Ş. (2017). An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC.
- [7] Falahati, M. et al. (2020). Gold nanomaterials as key suppliers in biological and chemical sensing, catalysis, and medicine. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1864(1), 129435.
- [8] Hang, Y., A. Wang, and N. Wu, (2024). Plasmonic silver and gold nanoparticles: shape-and structure-modulated plasmonic functionality for point-of-care sensing, bio-imaging and medical therapy. *Chemical Society Reviews*.
- [9] Candan, I. et al. (2024). Sensor properties of plasmonic silver and gold nanoparticles produced by pulsed laser deposition. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 26(5-6), 186-198.
- [10] Gezgin, S.Y., A. Kepceoğlu, and H.Ş. Kılıç. (2017). An experimental investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) for Cu nanoparticles depending as a function of laser pulse number in Pulsed Laser Deposition. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC.
- [11] Priyadarshini, E. and N. Pradhan. (2017). Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 888-902.
- [12] Candan, İ. (2022). *Plazmonik soy metal (Au, Ag) nanoparçacıklara dayalı sensör üretimi ve analizi*. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13] Sadiq, Z. et al. (2024). Gold nanoparticles-based colorimetric assays for environmental monitoring and food safety evaluation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54(7), 2209-2244.
- [14] Qiao, J. and L. Qi. (2021). Recent progress in plant-gold nanoparticles fabrication methods and bio-applications. *Talanta*, 223, 121396.
- [15] Escorcía-Díaz, D. et al. (2023). Advancements in nanoparticle deposition techniques for diverse substrates: a review. *Nanomaterials*, 13(18), 2586.
- [16] Gezgin, S.Y. et al. (2020). Effect of Ar gas pressure on LSPR property of Au nanoparticles: comparison of experimental and theoretical studies. *Nanomaterials*, 10(6), 1071.

- [17] Gezgin, S.Y.ğ.t. and H.Ş. Kılıç. (2020). An improvement on the conversion efficiency of Si/CZTS solar cells by LSPR effect of embedded plasmonic Au nanoparticles. *Optical Materials*, 101, 109760.
- [18] Jamkhande, P.G. et al. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.
- [19] Kepceoğlu, A. et al. (2019). Nonlinear optical properties of zinc oxide thin films produced by pulsed laser deposition. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1819-1825.
- [20] Haider, A.J. et al. (2022). A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: Trends and challenges. *Optical and Quantum Electronics*, 54(8), 488.
- [21] Goncalves, M.R., *Plasmonic nanoparticles: fabrication, simulation and experiments*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(21): p. 213001.
- [22] Candan, İ. et al. (2021). Biosensor Properties Of Plasmonic Silver Nanoparticles Produced By Pld. *Middle East Journal of Science*, 7(2), 112-122.
- [23] Gezgin, S.Y. A. Kepceoğlu, and H.Ş. Kılıç. (2017). An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing.
- [24] Gezgin, S.Y. et al. (2016). Plasmonic tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic devices. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing.
- [25] Gezgin, S.Y. A. Kepceoğlu, and H.Ş. Kılıç. (2017). An experimental investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) for Cu nanoparticles depending as a function of laser pulse number in Pulsed Laser Deposition. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing.
- [26] Haiss, W. et al. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Analytical chemistry*, 79(11), 4215-4221.

Research Article

Harmful Dye Adsorption via Chitosan-Lecithin-*Pleurotus eryngii* Extract Biosorbent: Kinetic Investigations

Ayfer YILDIRIM ^{1,*} , Hilal ACAY ² 

Received: 27.08.2024

Accepted: 28.12.2024

¹Mardin Artuklu University, Health Services Vocational School, Mardin, Türkiye; ayferyildirim@artuklu.edu.tr

²Mardin Artuklu University, Faculty of Health Science, Department of Nutrition and Dietetics, Mardin, Türkiye; hilalacay@gmail.com

* Corresponding author

Abstract: This study analyses the adsorption performance of nanoparticles prepared with chitosan, lecithin, and mushroom extract as a biosorbent (KLcPEE) for various dyes, including reactive orange 16 (RO16), direct yellow 50 (DY50), acid blue 25 (AB25) anionic dyes and malachite green (MG), methylene blue (MB) cationic dyes. FE-SEM and FTIR techniques were used to characterize the surface of the biosorbent. The KLcPEE biosorbent exhibited a maximal dye removal capacity of 66.77 mg/g, 63.42 mg/g, 74.33 mg/g, 83.45 mg/g, and 147.30 mg/g for 100 mg/L aqueous medium of MG, MB, RO16, DY50 and AB25, respectively. The all cationic and anionic dyes adsorption process on KLcPEE biosorbent followed the pseudo 1st order kinetic model. Overall, this study offers an ecofriendly, sustainable, biological biosorbent, and the KLcPEE exhibit considerable potential for rapid and efficient organic cationic and anionic dye adsorption in wastewater.

Keywords: Acid blue 25; direct yellow 50; malachite green; methylene blue; reactive orange 16

Kitosan-Lesitin-*Pleurotus eryngii* Özütü Biyosorbent Yoluyla Zararlı Boya Adsorpsiyonu: Kinetik Araştırmalar

Özet: Bu çalışma anyonik reaktif turuncu 16 (RO16), direkt sarı 50 (DY50), asit mavisi 25 (AB25) ve katyonik (malakit yeşili (MG), metilen mavisi (MB) gibi çeşitli boya türlerinin kitosan, lesitin ve mantar özütü ile hazırlanan nanopartiküllü biyosorbent (KLcPEE)'in adsorpsiyon kapasitesini analiz etmektedir. Biyosorbentin yüzeyini karakterize etmek için FE-SEM ve FTIR teknikleri kullanılmıştır. KLcPEE biyosorbent, MG, MB, RO16, DY50 ve AB25'in 100 mg/L sulu ortamı için sırasıyla 66.77, 63.42, 74.33, 83.45 ve 147.30'luk maksimum boya giderme kapasitesi sergilemiştir. KLcPEE biyosorbentteki tüm katyonik ve anyonik boya türlerinin adsorpsiyon süreci, psödo 1.ci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak, bu çalışma çevre dostu, sürdürülebilir, biyolojik bir biyosorbent sunmakta ve KLcPEE, atık suda hızlı ve etkili organik katyonik ve anyonik boya türlerinin adsorpsiyonu için önemli bir potansiyel sergilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Asit mavisi 25; direkt sarı 50; malakit yeşili; metilen mavisi; reaktif turuncu 16

1. Introduction

Essential colorants called organic dyes are important ingredients used in the pharmaceutical, food, paper, printing, and textile industries. They cause significant water pollution due to their extensive industrial use and release into water bodies without being completely removed or degraded. In addition, because of the chemically stable synthetic organic dyes, they show very low biodegradability. Therefore, it is emphasized that organic dye pollution in water poses a great risk to ecological systems and the environment [1-5]. Water pollution caused by organic dyes greatly threatens the environment and living organisms. DY50 that of a synthetic diazo dye, is primarily used for cellulosic fibers, viscose, cotton, printing, and silk dyeing [5]. RO16 sulfonated, anionic and reactive azo dye is an unbiodegradable [6]. AB25 dye widely used in dyeing nylon, fiber and protein is an anionic dye that negatively affects the ecosystem because it contains organic sulphonic groups [7]. MG and MB are cationic dyes that have many harmful effects, including mutagenicity and carcinogenicity, on various organisms, especially humans and animal species, at low concentrations [8]. Releasing these dyes into the environment is dangerous, toxic and mutagenic for humans, animals and herbals. As a result, there is an increasing demand for removing toxic organic compounds such as dyes in wastewater.

Removing dyes from wastewater usually adopts coagulation, chemical precipitation, adsorption, membrane filtration, flotation, ion exchange, electrochemical methods, and flocculation. The adsorption method has become the best alternative among existing technologies when compared to other methods due to its advantages of low cost, wide application range and convenient operation. Many researchers have recently developed new and improved biocomposites including alginate-sepiolite [9], lignin-chitosan [10], chitosan-cellulose [11], chitosan-sodium alginate [12], Polyaniline@Hydroxyapatite [13], Starch-metalorganic framework-Graphene oxide [14], and Zeolite-Guar gum-Polyvinylpyrrolidone [15] to remove dyes with great adsorption capacities in the literature. In addition, new adsorbents with higher adsorption capacity and superior properties continue to be researched.

Various functional groups in the structure of nanosorbents play an active role in the formation of different dye adsorption. Chitosan, natural cationic macromolecular chains with abundant amine and hydroxyl groups, is a biocompatible, biodegradable, antibacterial biomass material, renewable, and non-toxic. These features make it the most suitable choice for the design of functional materials for applications [16-18]. Soy lecithin, a mixture of phosphatidic acid, phosphatidylcholine and phosphatidyl inositol, is a biopolymer derived from soybeans. Its emulsification tendency, antioxidant ability, high wettability properties, and biodegradable structure make this biopolymer superior [19]. Due to its excellent biocompatibility, Lecithin is widely used as an important bio-activator or natural surfactant in many industries, such as cosmetics, food and pharmaceuticals. Lecithin has a negative charge on the phosphate group and a positive charge on the trimethyl-amino group, and taking into account that the composite is both negative /positive compound, a repulsive interaction between the composite and anionic/cationic dyes should be expected. This makes the inclusion of lecithin in the composite help increase the adsorption efficiency. Mushrooms are a rich source of various carbohydrates such as chitin, mannans, hemicellulose, beta-glucans, galactans, and xylans. This content gives mushrooms a wide range of functional groups, making them a very assertive material for composite materials used in various dye adsorption. Furthermore, using the mushroom to produce composites is an ecological, sustainable and economically viable alternative, providing a residue that could become an environmental liability [18]. *Pleurotus eryngii* is an oyster mushroom that is a possible source of proteins and cell wall polysaccharides, primarily β -D-glucans. In this study, a perfect alternative composite was prepared in the literature for dye removal by creating a synergistic effect of chitosan by adding lecithin and mushroom by their functional groups.

In this study, chitosan-lecithin-*Pleurotus eryngii* extract biosorbent (KLcPEE) was synthesized and the adsorption efficiency of cationic dyes: MG, MB, and anionic dyes: RO16, DY50, AB25 dyes adsorption was investigated. Figure 1 shows the chemical structure of these anionic and cationic dyes. The adsorption experiments were conducted using, temperature, pH, the concentration of initial dye and contact time. Kinetic models called Pseudo 1st order and pseudo 2nd order to investigate the adsorption kinetics.

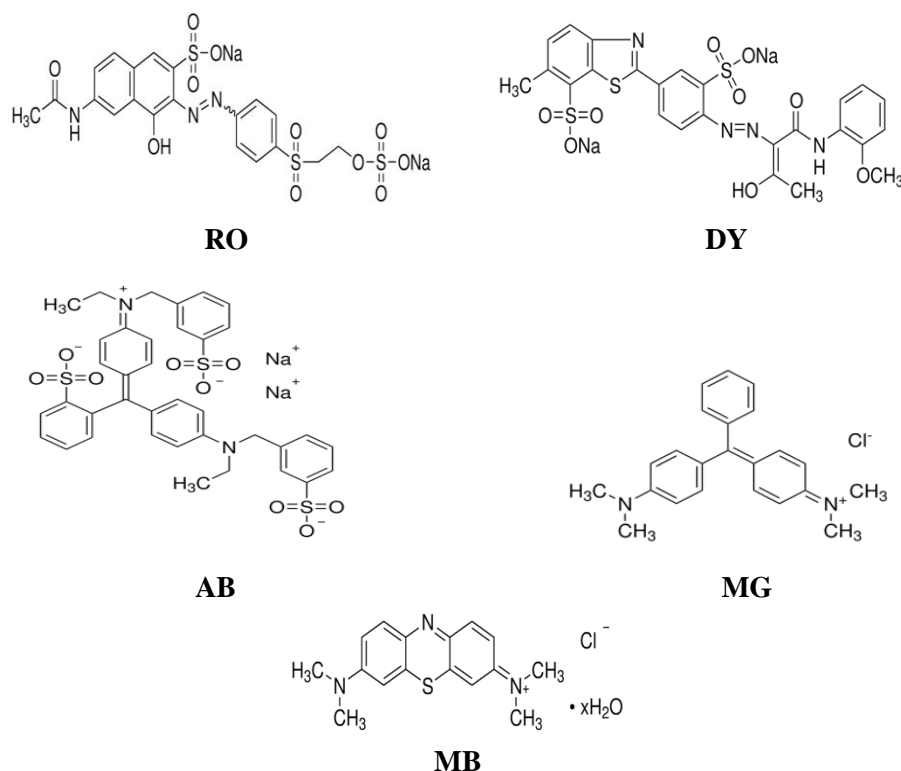


Figure 1. Schematic illustration of anionic (RO, DY, AB) and cationic (MG, MB) dyes

2. Materials and Methods

Low-density chitosan (K) and lecithin (Lc) were produced from Sigma-Aldrich production. *Pleurotus eringii* extract (PEE) was prepared using our previous procedure [17]. FTIR spectroscopy was used to examine the chemical composition of the KLcPEE biosorbent. Bruker Spectrometer, (ALPHA) (with ZnSe crystal and a Platinum-ATR accessory) instrument was used to investigate the functional groups onto biosorbent. device of EVO-40 LEQ 20 kV unit energy was used to determine the surface morphology of KLcPEE biosorbent.

2.1. Synthesis of KLcPEE

0.50 g K was dissolved in 30 mL 1% acetic acid solution and pH was adjusted to ≈ 5.6 . Then, 0.05 g tripolyphosphate (TTP) was dissolved in 15 mL distilled water and the solution was stirred again. In addition, 1.5 g Lc was dissolved in 70 mL distilled water while 0.060 g PEE was dissolved in methanol, and both solutions were added to K-TTP (pH ≈ 5.5) solution and the mixture was stirred 4-5 h by magnetic stirring apparatus. After stirring, the mixture was centrifuged and dried at 323 K. Finally, the nanosorbent was sieved and used for further experiments.

2.2. Adsorption Experiments and Kinetics

For adsorption experiments, first of all, for examination of the effect of initial dye concentration and contact time, experimental conditions as the adsorbent amount (m): 0.01 g, dye volume (V): 20 mL, temperature (T): 298 K, stirring speed (r):160 rpm were provided. Additionally, for kinetic studies, three different temperatures of 298 K, 303 K and 313 K were studied under the same conditions. The capacity of adsorption was calculated as below formula (2.1).

$$q = \frac{C_o - C_t}{m} * V \quad (2.1)$$

While q , mg/g, represents the capacity of adsorption, m , g, the amount of biosorbent, C_0 , mg/L, is the dye's initial concentration and C_t , mg/L, is the dye concentration at t time.

Pseudo 1st order and pseudo 2nd order model equations, widely preferred in the literature, were used to investigate the adsorption kinetic parameters. The pseudo 1st order equation is as equation (2.2) [19].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (2.2)$$

The pseudo 2nd order equation is given by equation (2.3) [20].

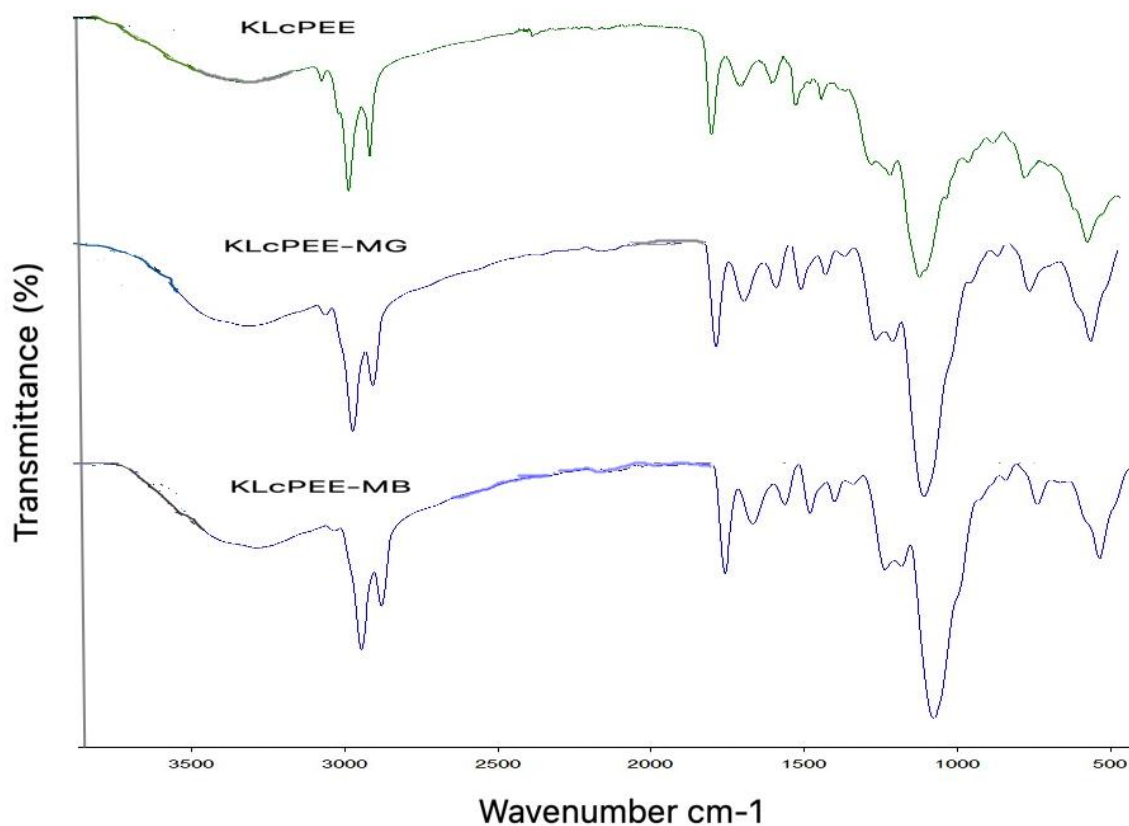
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{q_e^2 K_2} \quad (2.3)$$

q_e (at equilibrium, mg/g) and q_t (at t time, mg/g) represent the dye amount adsorbed on the biosorbent, while K_1 (1/min) and K_2 (g/mg.min) perform the pseudo 1st order and pseudo 2nd order rate constants, respectively.

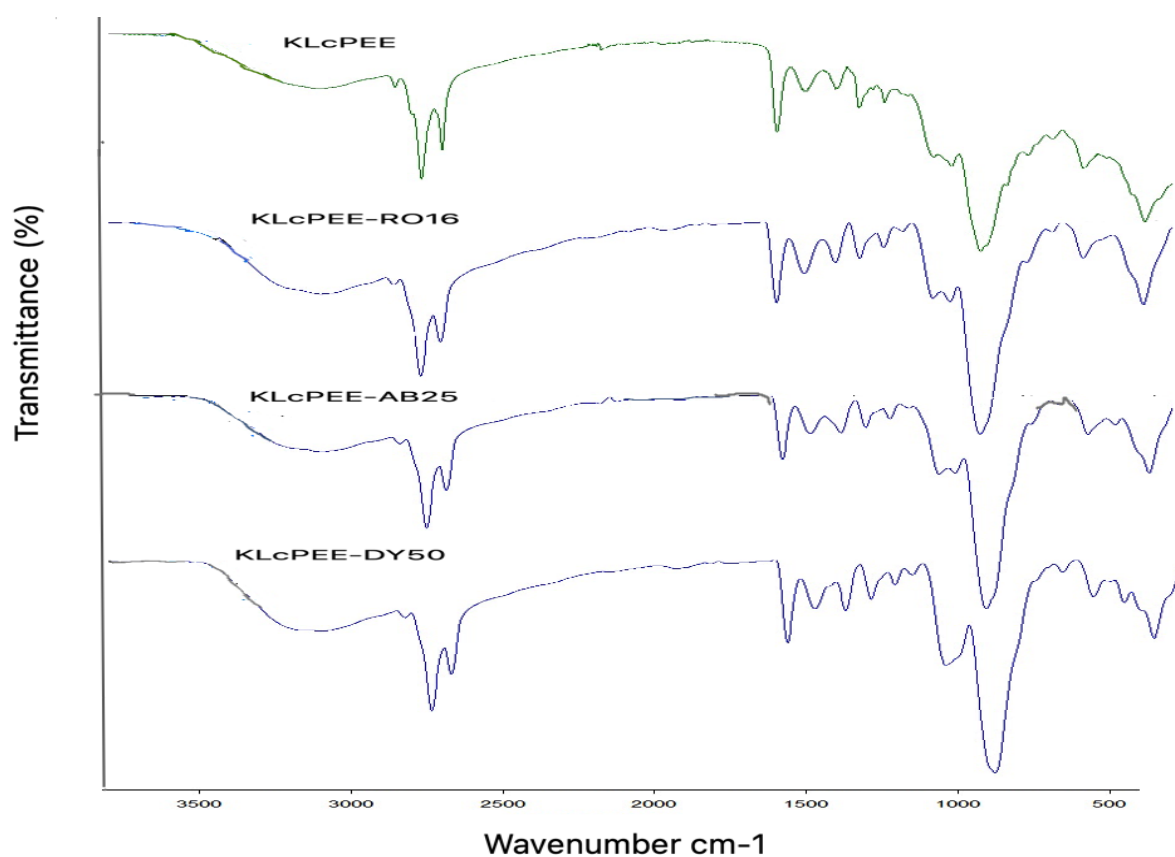
3. Results and Discussions

3.1. Characterizations

To examine the KLcPEE's chemical composition, FTIR spectroscopy was examined.



a



b

Figure 2. FTIR Spectra of KLcPEE before and after (a) cationic dyes and (b) anionic dyes

As represented in Figure 2.a, b, the peaks observed in the FTIR spectrum of KLcPEE were found to be at 3250 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , and 1032 cm^{-1} . The peak that appeared at 3250 cm^{-1} corresponds to the typical O-H vibration of stretching while the peaks at 2854 cm^{-1} and 2920 cm^{-1} CH₂ vibration of stretching [21,22]. Also, 1733 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} and 1538 cm^{-1} peaks show carbonyl, amide I, and amide II stretching vibration, respectively. 1458 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , and 1032 cm^{-1} peaks are belongs to the Ar(C=C), C-N, C-O stretching vibration, respectively.

After adsorption of cationic dyes, some changes were found in the biosorbent's FTIR spectrum (Figure 2a). The peaks at 3279 cm^{-1} , cm^{-1} , 1642 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} were sharper and shifted to 3264 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} and 3260 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} , 1536 cm^{-1} after MB and MG adsorption, respectively. Also, after the adsorption of MB and MG, the peak at 1032 cm^{-1} was sharper and shifted to 1045 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} . These changes and shiftings result from the dye molecules on the KLcPEE's surface. In addition, because of the changes that occurred at these peaks, it can be interpreted that the adsorption mechanism happened at the O-H(N-H), C=O(NH), (O=C)-NH, and C-O functional groups.

After anionic dyes (RO16, DY50, AB25) adsorption, some changes occurred at the FTIR spectrum (Figure 2b). The peak at the 3279 cm^{-1} and 1736 cm^{-1} were shifted to 3250 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} , 3241 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} , 3274 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} after RO16, DY50 and AB25 adsorption, respectively that explain the adsorption took place onto functional groups, C=O and O-H(N-H).

In addition, the new peak at the 617 cm^{-1} , 613 cm^{-1} and 629 cm^{-1} that belongs to the symmetrical vibration of SO₄²⁻ (from anionic dyes) occurred after RO16, DY50 and AB25 adsorption that proved the existence of these dyes onto biosorbent. Also, after all the anionic dye, the peak at around $\approx 1000\text{-}1100$ (S-O stretching of sulphate) became sharper, which also proves the RO16, DY50 and AB25 dyes onto the KLcPEE surface.

The SEM image used to identify the morphology of synthesized KLcPEE is shown in Figure 3. It revealed that the synthesized biosorbent had a roughly spherical form with a rough, highly porous inward surface. This shows that KLcPEE material is quite suitable for the adsorption of dye molecules.

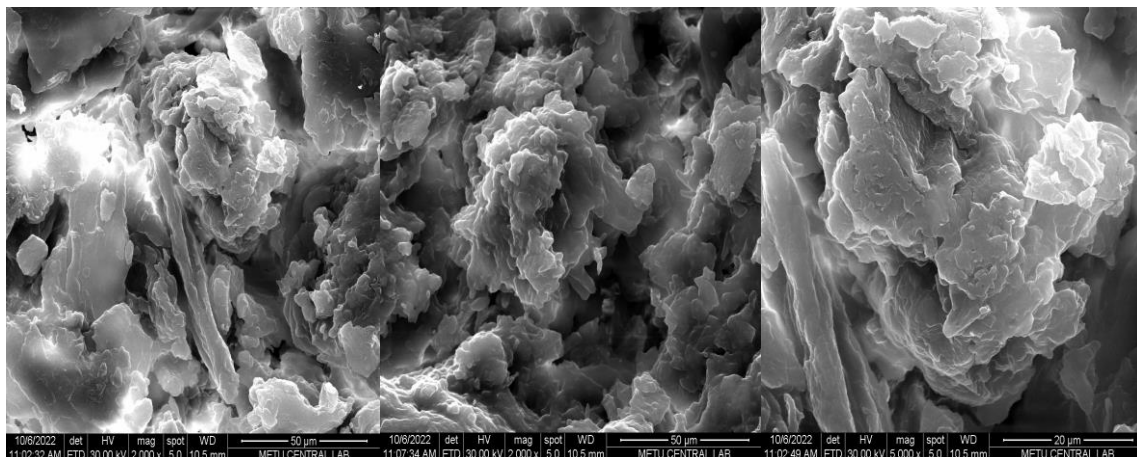
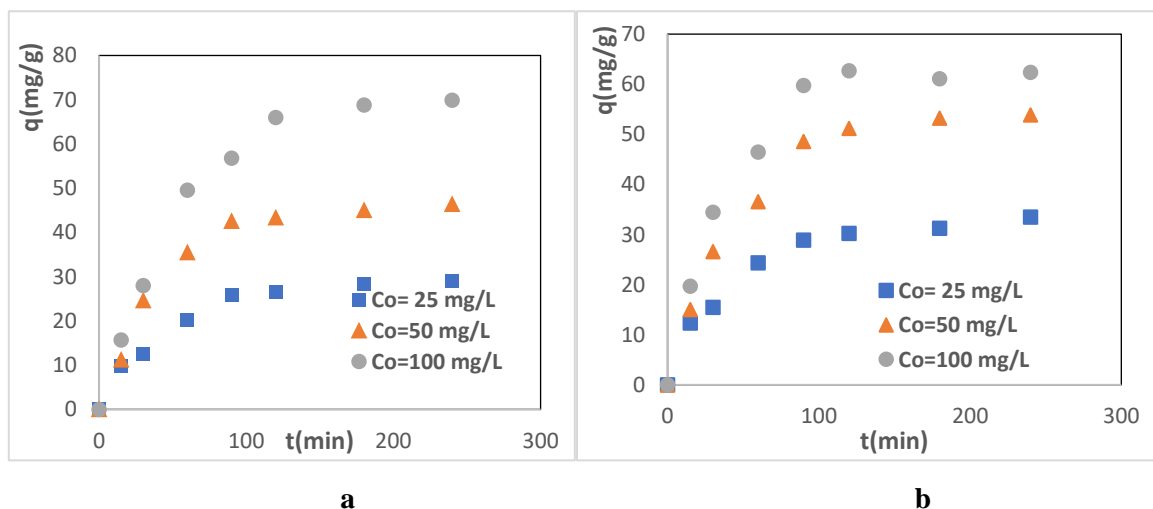


Figure 3. SEM images of KLcPEE biosorbent

3.2. Effect of Contact Time and Initial Dye

The contact time was investigated for the adsorption of MG, MB, RO16, DY50 and AB25. Initial dye concentrations of dyes, C_0 : 25 mg/L, 50 mg/L and 100 mg/L were selected for the dyes used in this study. For removal efficiency, the contact time of biosorbent was used as 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 240 min. As seen in Figure 4a-e, the equilibrium contact time for MG, and MB dyes was 90 min, while it was determined as 120 min for RO16, DY50 and AB25 dyes. When the adsorption efficiencies at equilibrium were examined, the highest adsorption efficiency was found to be 147.30 mg/g in AB25 dye. Other dye yields are given as follows: the adsorption efficiency was 66.77 mg/g, 63.42 mg/g, 74.33 mg/g, 83.45 mg/g and 147.30 mg/g per minute in MG, MB, RO16, DY50 and AB25 dye, respectively (Figure 4a-e).

The 25, 50 and 100 mg/L concentrations were selected for studying the effect of access on adsorption. Figure 4a-e shows the results, including the change of adsorption capacities of MG, MB, RO16, DY50 and AB25 dyes with different initial concentrations with time. As can be understood from Figure 4a-e, it is obvious that the actual dye adsorption capacities are higher at higher dye concentrations (from 25 mg/g to 100 mg/g). A high solute/adsorbent vacancy ratio at low dye concentrations promotes colour removal. As the concentration increases, the number of active adsorbate molecules to be adsorbed in the medium increases, thus, the adsorption amount also increases in parallel [23].



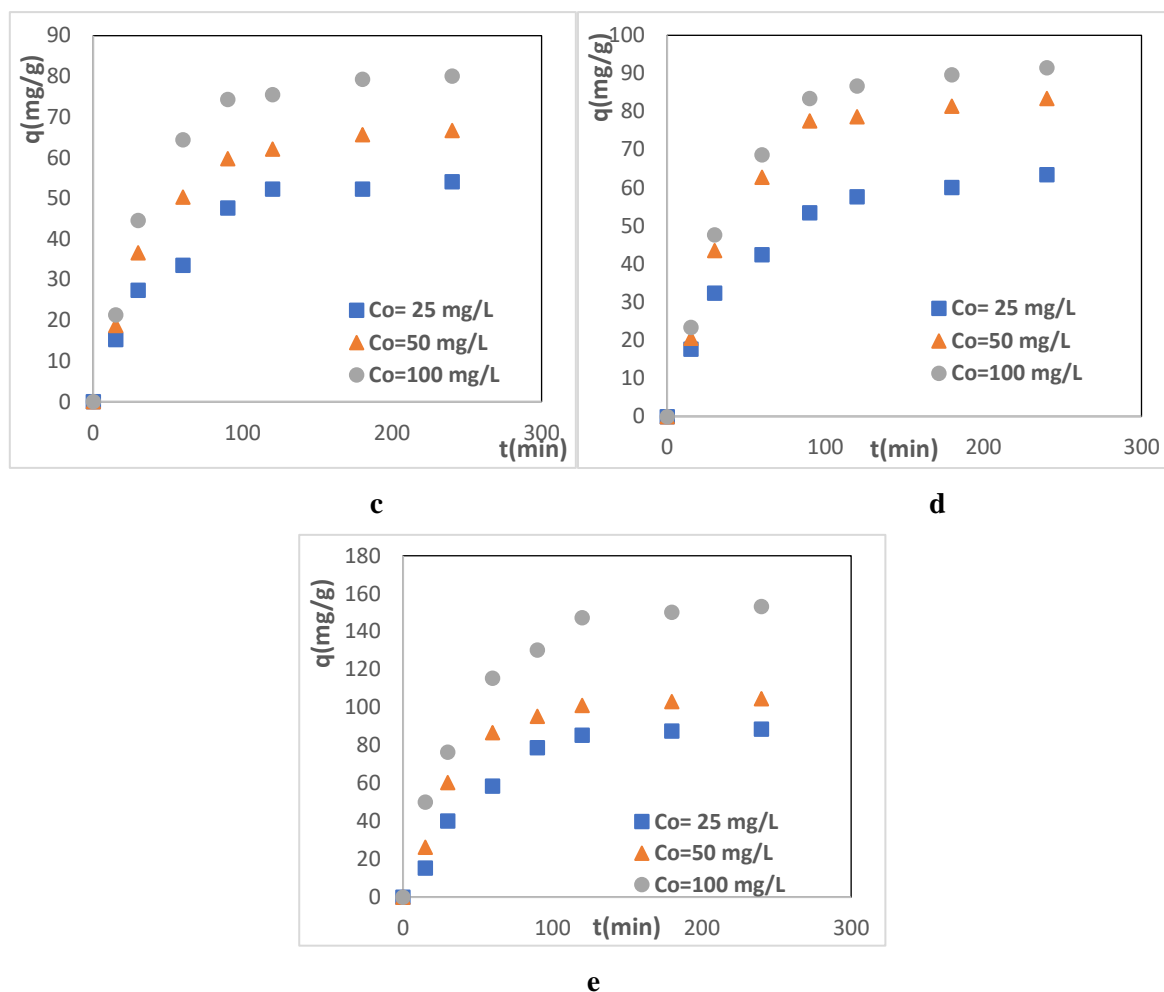


Figure 4. Initial dye concentration effect of a: MG, b: MB, c: RO16, d: DY50, e: AB25 adsorption onto KLcPEE

3.3. Kinetics of Adsorption

The data belonging to the experiments were analyzed with the pseudo 1st order (Figure 5a) and pseudo 2nd order kinetics models' plots (Figure 5b) using equations (2) and (3) for the adsorption kinetics of dyes MG, MB, RO16, DY50 and AB25 evaluation.

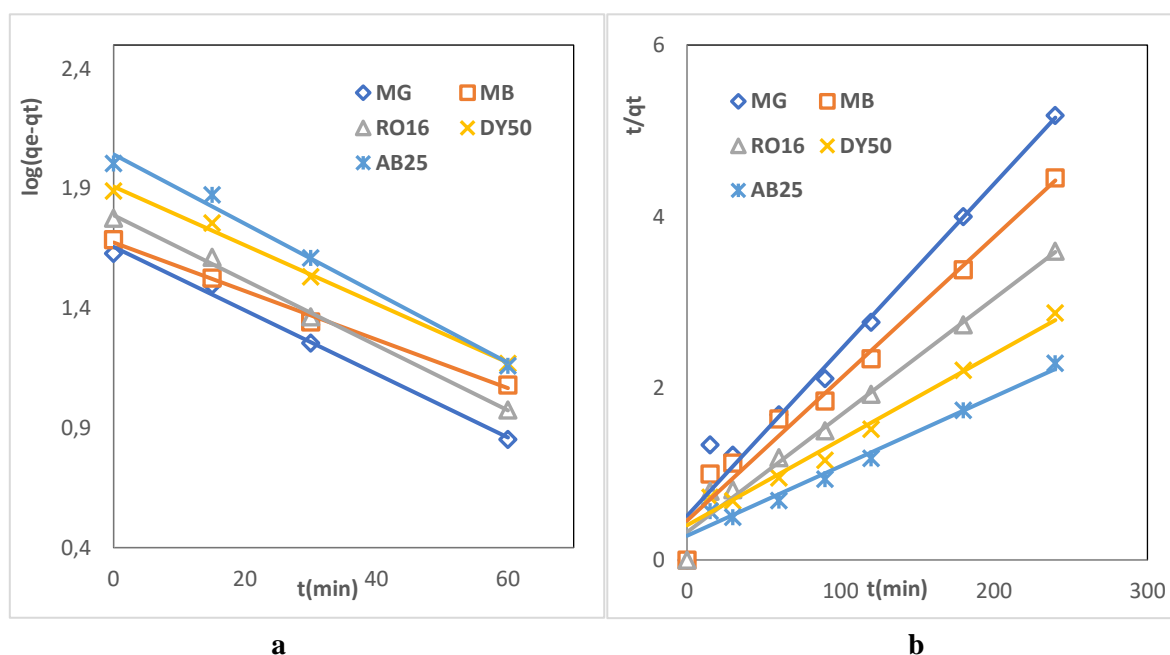
Both models' values of K_1 and K_2 , the rate constants, the q_e , calculated adsorption capacities at equilibrium, and R^2 , the linear correlation coefficients, are listed in Table 1. According to Table 1 data, the pseudo 1st order kinetic model showed a higher value of (R^2) than the pseudo 2nd order. R^2 were between 0.9904-0.9966 for pseudo 1st order while between 0.9692-0.9820 for pseudo 2nd order.

Also, the values of q_e obtained from the pseudo 1st order model are close to experimental q_e , suggesting all dyes adsorption onto the KLcPEE biosorbent' kinetics follow this model. In Figure 5a, in all cases, the plot $\log(q_e - q_t)$ versus t is a straight line. Thus, this linear plot shows that the experimental data demonstrate compatibility as the pseudo 1st order kinetic model and that this model is more favourable to describe the MG, MB, RO16, DY50, and AB25 dyes adsorption onto the KLcPEE biosorbent.

The pseudo 1st order kinetic model describes the physical adsorption of dyes. It also supports that the rate of adsorption is directly related to the number of voids on the adsorbent surface. In similar studies in the literature, pseudo 1st order adsorption data are also found [24].

Table 1. Pseudo 1st order and Pseudo 2nd order kinetic parameters

Adsorbate	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo 1 st order			Pseudo 2 nd order		
		$q_{e,c}$ (mg /g)	K_1 (1/min)	R^2	$q_{e,c}$ (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2
MG	42.55	45.34	0.0306	0.9933	51.81	1.9489	0.9692
MB	48.56	47.28	0.0233	0.9946	60.61	2.1848	0.9723
RO16	59.77	61.49	0.0313	0.9966	73.53	3.0912	0.9795
DY50	77.55	81.00	0.0283	0.9952	100.00	2.4808	0.9836
AB25	101.20	110.41	0.0334	0.9904	123.46	3.5524	0.9820

**Figure 5.** Kinetic plots of a) Pseudo 1st order b) Pseudo 2nd order MG, MB, RO16, DY50, AB25 onto KLCPEE

3.4. Effect of Temperature

The temperature of the solution is one of the most important factors influencing the adsorption capacity. To determine the effect of temperature on the adsorption of MG, MB, RO16, DY50, and AB25 dyes with KLCPEE, temperatures at 298 K, 303 K and 313 K were investigated with (C_0):50 mg/L, (r)=160 rpm. According to the results in Figure 6, as the rise in temperature occurs from 298 K to 313 K, the adsorption capacities for MG, MB, RO16, DY50, and AB25 dyes decrease from 42.55 mg/g to 22.68 mg/g for MG dye and from 48.56 mg/g to 25.95 mg/g for MB dye, from 60.34 mg/g to 45.76 mg/g for RO16 dye, from 78.12 mg/g to 50.53 mg/g for DY50 dye, and from 101.20 mg/g to 85.33 mg/g for AB25 dye. The decrease in the capacity of adsorption with temperature rise supports that the adsorption process is exothermic. As the temperature rises, the heat increases and as a result, the space between the particles on the solid biosorbent surface increases, making dye molecule adsorption difficult [25]. As a result, with a temperature rise, the adsorption capacity decreases. In the literature, other studies show that the adsorption mechanism is exothermic [26].

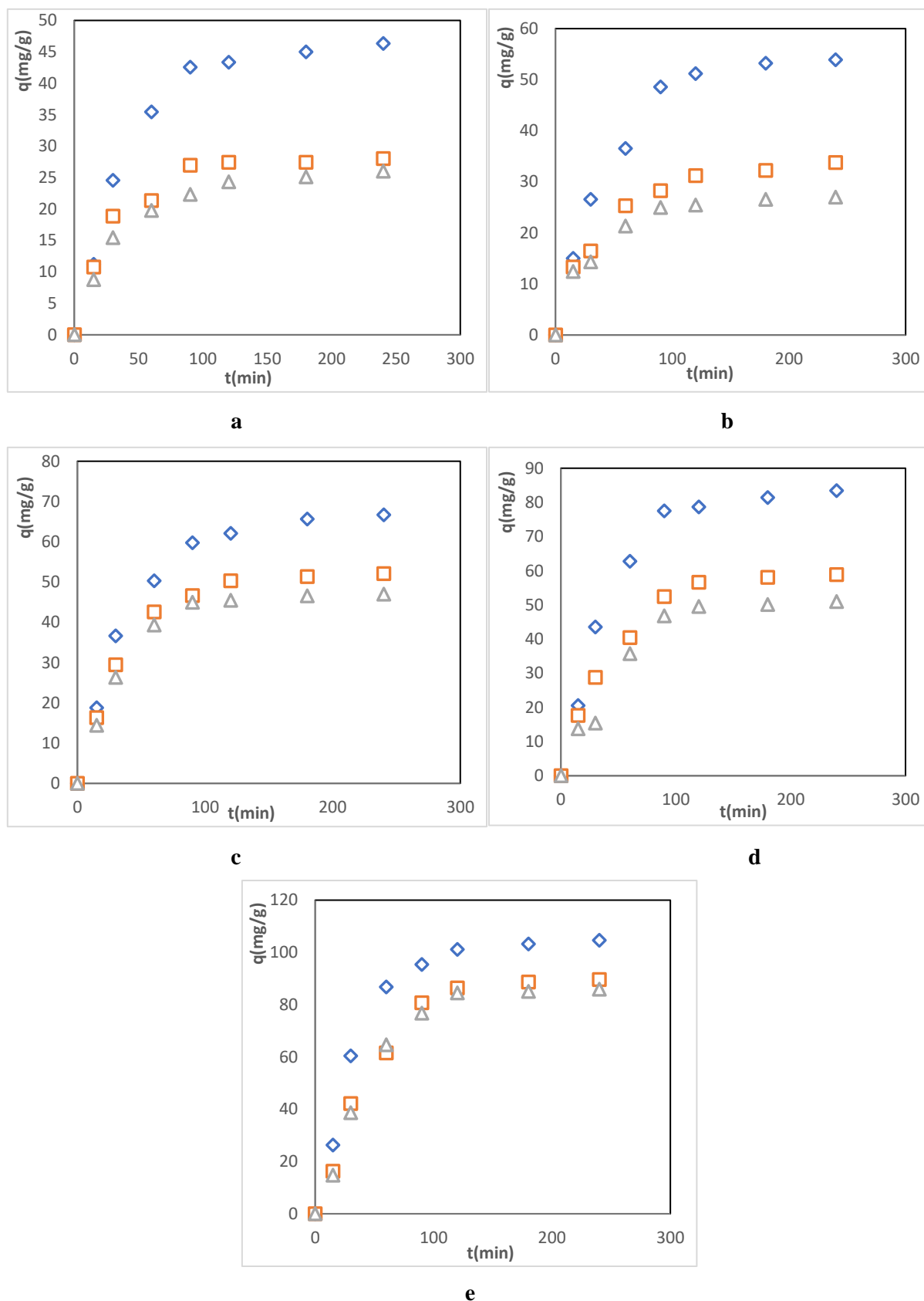


Figure 6. Temperature effect on a: MG, b: MB, c: RO16, d: DY50, e: AB25 adsorption onto KLcPEE (◇:298 K, □:303 K △:313 K)

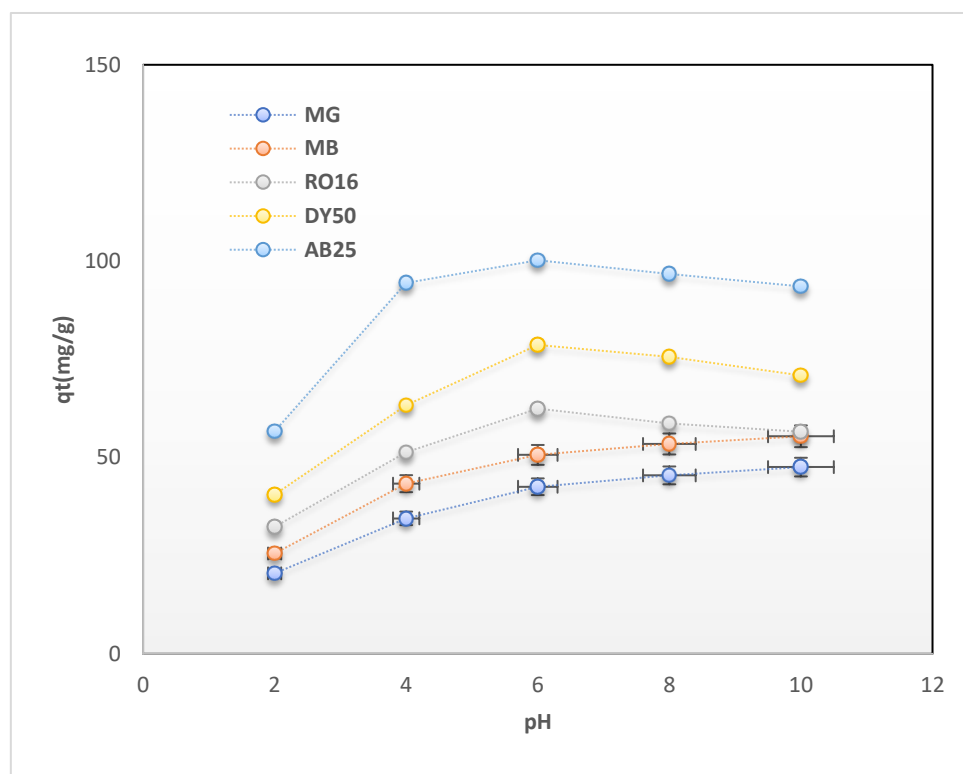


Figure 7. pH effect on a:MG, b:MB, c:RO16, d:DY50, e:AB25 adsorption onto KLCPEE (pH:2-10)

3.5. pH Effects on Dye Adsorption

To determine whether there is a change in the adsorption capacity levels in dye solutions of different pH environments, a study was carried out using dye solutions at $C_0=50$ mg/L concentration levels in the pH range of 2-10 as shown in Figure 7.

In the MG, MB cationic dyes adsorption, very little adsorption occurred at low pH, but as pH increased, the adsorption of these dyes increased (Figure 7). At low pH, the surface of the biosorbent is positively charged (protonation) and electrostatic repulsion occurs between the biosorbent's positive charge surface and the positively charged cationic dyes. However, at high pHs, the surface of the biosorbent is negatively charged (deprotonation) and attracts positively charged cationic dyes, showing a higher adsorption efficiency [27].

As seen from Figure 7 for anionic dyes, when pH increases from 2 to 7, the surface of the biosorbent is positive, so between the positively charged biosorbent surface and the anionic dye, a strong attraction of electrostatic interference occurs. With the increase of pH, both positively charged areas decrease, and the number of negatively charged areas increases, therefore, electrostatic repulsion occurs. Thus, it prevents the anions in the dyes from binding to the negatively charged areas on the surface of the biosorbent, and at higher pH levels, it further reduces the adsorption due to ionic repulsion of OH^- ions with the anionic dye molecules [28].

4. Conclusion

KLCPEE biosorbent was synthesized and used to remove MG, MB cationic dyes RO16, DY50, and AB25 anionic dyes from the aqueous solution. The effects of various factors such as temperature, pH, initial dyes' concentration and contact time were evaluated. The equilibrium time of MG and MB dyes was determined as 90 min, while that of RO16, DY50 and AB25 dyes was determined as 120 min. AB25 showed the highest adsorption capacity (147.30 mg/g, 100 mg/L) onto KLCPEE biosorbent among the dyes. Pseudo 1st order and pseudo 2nd order kinetic modelling were used in the evaluation of kinetic studies. When the correlation values (R^2) and adsorption capacities were examined, it was

determined that MG, MB, RO16, DY50, and AB25 dyes are compatible with the pseudo 1st order kinetic model. As a result, KLCPEE can be considered an effective and cost-effective adsorbent in removing both cationic and anionic dyes from wastewater.

Conflict of Interest

No conflicts of interest related to this article were declared by the authors.

Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

References

- [1] Xu, Z., Yang, Q., Zheng, X., Liu, X., Zhao, J., Tan, S.H., Liu, Z. (2024). All-weather-available down carbon fiber hydrogel with enhanced mechanical properties for simultaneous efficient clean water generation and dye adsorption from dye wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 669, 864-876.
- [2] Baran, M.F., Yildirim, A., Acay, H., Keskin, C., & Aygun, H. (2020). Adsorption performance of *Bacillus licheniformis* sp. bacteria isolated from the soil of the Tigris River on mercury in aqueous solutions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(9), 2013–2028.
- [3] Paşa, S., Demir, İ., & Aytepe, Y. (2024). Comparative Investigation of the Color Removal Efficiency of Different Mosses Species from Dye Solutions. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 10(1), 136-151.
- [4] Tepe, Ö. (2022). *Pseudomonas putida* ile Üretilmiş Biyojenik Mangan Oksit Kullanarak Remazol Brilliant Blue R Giderimi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 8(2), 449-459.
- [5] Alabbad, E.A. (2023). Effect of Direct yellow 50 removal from an aqueous solution using nano bentonite; adsorption isotherm, kinetic analysis and also thermodynamic behaviour. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 2023, b104517.
- [6] Yildirim, A. (2021). Removal of the Anionic Dye ReactiveOrange 16 by Chitosan/Tripolyphosphate/Mushroom. *Chemical Engineering & Technology*, 44(8), 1371-1381.
- [7] Saheed, I.O., Oh, W.D., Suah, F.B.M. (2021). Enhanced adsorption of acid Blue-25 dye onto chitosan/porous carbon composite modified in 1-allyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1026-1033.
- [8] Mandale, P., Kulkarni, K., Jadhav, K., Kulkarni, A., Mahajan, R. (2024). Adsorption of malachite green dye from aqueous solution on bioadsorbent as low-cost adsorbent. *Materials Today: Proceedings*, XX.

- [9] Chinoune, K., Mekki, A., Boukoussa, B., Mokhtar, A., Sardi, A., Hachemaoui, M., Iqbal, J., Ismail, I., Abboud, M., Aboneama, W.A. (2024). Adsorption behavior of MB dye on alginate-sepiolite biocomposite beads: Adsorption, kinetics, and modeling. *Inorganic Chemistry Communications*, 165, 112558.
- [10] Wang, H., Chen, C., Dai, K., Xiang, H., Kou, J., Guo, H., Ying, H., Chen, X., Wu, J. (2024). Selective adsorption of anionic dyes by a macropore magnetic lignin-chitosan adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 269, (Part 2), 131955.
- [11] Lin, J., Gao, D., Zeng, J., Li, Z., Wen, Z., Ke, F., Xia, Z., Wang, D. (2024). MXene/ZnS/chitosan-cellulose composite with Schottky heterostructure for efficient removal of anionic dyes by synergistic effect of adsorption and photocatalytic degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 269 (Part 1), 131994.
- [12] Yang, J., Lou, T., Wang, X. (2024). One-step fabrication of millimeter-scale hollow vesicles with chitosan /DADMAC/ sodium alginate graft copolymer for enhanced anionic dye adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 269, Part 2, 132153.
- [13] Mchich, Z., Aziz, K., Kjidaa, B., Saffaj, N., Saffaj, T., Mamouni, R. (2024). Eco-friendly engineering of micro composite-based hydroxyapatite bio crystal and polyaniline for high removal of OG dye from wastewater: Adsorption mechanism and RSM@BBD optimization. *Environmental Research*, 257, 119289.
- [14] Samianifard, S.M., Kalae, M., Moradi, O, Mahmoodi, N.M., Zaarei, D. (2024). Novel biocomposite (Starch/metal–organic framework /Graphene oxide): Synthesis, characterization and visible light assisted dye degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 450, 2115417.
- [15] Moradi, A., Kalae, M., Moradi, O., Mahmoodi, N.M., Zaarei, D. (2024). Surface coated Guar gum biocomposite (Zeolite imidazolate framework (ZIF-8)-Guar gum–Polyvinylpyrrolidone) as an environmentally friendly adsorbent: Preparation, isotherm and kinetics of pollutant removal. *Journal of Molecular Structure*, 1304, 137642.
- [16] Abdulhameed, A.S., Jawad, A.H., Ridwan, M., Khadiran, T., Wilson, L.D., Yaseen, Z.M. (2022). Chitosan/carbon-doped TiO₂ composite for adsorption of two anionic dyes in solution and gaseous SO₂ capture: experimental modeling and optimization. *Journal of Polymers and the Environment*, 30, 4619–4636.
- [17] Acay, H., Yildirim, A., Güney, İ.G., Derviş, S. (2022). *Morchella esculenta*-based chitosan bionanocomposites: Evaluation as an antifungal agent. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46,17117.

- [18] Yıldırım, A., Acay, H., Baran, A. (2021). Synthesis and characterization of molecularly imprinted composite as a novel adsorbent and competition with non-imprinting composite for removal of dye. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 8(2):609-22.
- [19] Bo, J., B Shi, B. (2024). Performances of residues from hydrolyzed corn-cobs for the adsorption of Congo red. *Industrial Crops and Products*, 220, 119311.
- [20] Tian, H., Zhu, Z., Ma, F., Li, J., Li, J., Li, Y., Yang, P. (2024). Preparation of poly (polyethylene glycol diacrylate -co- maleic anhydride) cryogels and its adsorption performance of cationic dyes. *Reactive and Functional Polymers*, 195, 105812.
- [21] Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Ala'a, H., Naushad, M., Ghfar, A.A. (2019). Fabrication and characterization of novel Fe^o@Guar gum-crosslinked-soya lecithin nanocomposite hydrogel for photocatalytic degradation of methyl violet dye. *Separation and Purification Technology*, 211, 895–908.
- [22] Wu, R., Abdulhameed, A.S., Jawad, A.H., Musa, S.A., Luna, Y.D., ALothman, Z.A., Algburi, S. (2024). An eco-friendly chitosan-genipin/SiO₂ composite for reactive orange 16 dye removal: Insights into adsorption statistical modeling and mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 270, Part 1, 132329.
- [23] Abdulhameed, A.S., Khan, M. K.A., Alshahrani, H., Younes, M.K., Algburi, S. (2024). Newly developed polymer nanocomposite of chitosan-citrate/ZrO₂ nanoparticles for safranin O dye adsorption: Physiochemical properties and response surface methodology. *Materials Chemistry and Physics*, 324, 129699.
- [24] Yang, Q., Guo, J., Yao, Q., Zhang, S., Feng, S., Guan, F., Li, Z., Zhang, X., Xu, Y., He, J. (2024). Self-cleaning and multi-active sites amphoteric composite sponges: Efficient removal, selective adsorption and photocatalyst substrates of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 494, 152865.
- [25] Al-Fiydh, M.N., Najm, H.F., Karam, F.F., Baqir, S.J. (2024). Thermodynamics, kinetic study and equilibrium isotherm analysis of cationic dye adsorption by ternary composite. *Results in Chemistry*, 10, 101680.
- [26] Jinnah, S.N.H.M.A., Ali, U.F.Md., Gopinath, S.C.B., Ibrahim, N., Ahmad, R., Zuki, F. M. (2024). Oil palm waste-derived reduced graphene oxide (rGO) for dynamic adsorption of dye in a fixed-bed system. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100019.
- [27] Wang, Y., Fang, L.P., Zhang, H.Y., Ren, J.J., Liang, T., Lv, X.B., Cheng, C.J., Yu, H.R. (2024). Efficient adsorption of cationic dyes by a novel honeycomb-like porous hydrogel with ultrahigh mechanical property. *International Journal of Biological Macromolecules*, XX, 134457.

- [28] Jianhua, Y., Wang, Y., Liu, Z., Li, Y., Yang, H., Xu, Z.L. (2020). High efficient dye removal with hydrolyzed ethanolamine-Polyacrylonitrile UF membrane: rejection of anionic dye and selective adsorption of cationic dye. *Chemosphere*, 259,127390.