



**BAKIR FLOROBORATIN YÜZEY CEVAP METODU İLE SENTEZİ VE
ANTİFOULİNG BOYADA KULLANILABİLİRLİĞİ**

İlkay BOZTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İlkay BOZTAŞ

30/12/2022

BAKIR FLOROBORATIN YÜZEY CEVAP METODU İLE SENTEZİ VE ANTİFOULİNG BOYADA KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

İlkay BOZTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2022

ÖZET

Bu tez çalışmasında deniz taşıtlarında fouling oluşumunun önüne geçerken, deniz yaşamına zarar vermeyecek bakır floroborat esaslı boya çalışması yapılmıştır. Bakır floroborat yaş yöntemle sentezlenmiş ve sentez parametreleri için optimum değer yüzey cevap metodu ile bulunmuştur. Çalışmanın ilk aşamasında yüzey cevap metodu üzerine değişkenlerimiz olan sıcaklık, mol oranı ve süreler yazılmıştır. Bu parametreler baz alınarak yüzey cevap metodunun önerdiği toplamda 20 adet deney belirlenmiştir. Daha sonra belirtilen deneyler yüzey cevap metodunun belirttiği sırayla yapılmış ve 60 °C, 80 °C ve 100 °C’de, nHBF₄/nCuO 1,7:1; 1,3:1; ve 2,1:1 mol oranlarında, 70 dakika, 110 dakika, 150 dakika süreyle yaş yöntem uygulanarak bakır floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Yirmi adet yaş yöntemle sentezlenen bakır floroborat ürünün verimleri kaydedilmiştir. İkinci aşamada yaş yöntemde elde edilen verim değerleri kullanılmış ve (Optimum mol oranı, sıcaklık, süre ve verim) yüzey cevap metoduna işlenmiştir. Yüzey cevap metodunda optimum mol oranı (nHBF₄/nCuO) 1,71 /1 olarak tespit edilmiştir. Çalışma optimum reaktif oranlarında 99,55 °C, 146 dakika ve %97,48 verim olarak kaydedilmiştir. Çalışmanın son aşamasında en verimli noktalar baz alınarak bakır floroborat ürün sentezi yapılmış ve saf halde, su bazlı ve solvent bazlı boya içerisinde antibakteriyel özelliği incelenmiştir. Bakır floroborat ürünün saf halde antibakteriyel özellik göstermesinin yanı sıra boya içerisinde %40 ve %70 oranlarında bulunduğu durumlarda da antibakteriyel olduğu gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Floroborik asit, bakır oksit, bakır floroborat, yaş yöntem, yüzey cevap metodu, quadratik (ikinci dereceden) model, su bazlı boya, solvent bazlı boya, antibakteriyel boya

Sayfa Adedi : 100

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

SYNTHESIS OF COPPER FLUOROBORATE BY SURFACE RESPONSE METHOD
AND ITS USABILITY IN ANTIFOULING PAINT

(M. Sc. Thesis)

İlkay BOZTAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2022

ABSTRACT

In this study, while preventing the creation of fouling in sea boats, copper fluoroborate based paint work was performed that would not affect marine life. The wet technique was used to synthesize copper fluoroborate, and the surface response method was used to determine the optimal value for synthesis parameters. In the first stage of research, recorded our variables such as temperature, mole rate, and durations on the surface response technique. Based on these parameters, a total of 20 experiments proposed by the surface response method were determined. The following experiments were carried out in the order specified by the surface response method and at 60 °C, 80 °C and 100 °C, $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$ 1.7:1; 1.3:1; and 2.1:1 mole ratios, 70 minute, 110 minute, 150 minute by wet method, copper fluoroborate synthesis was carried out. The yields of the experiments synthesized by the wet method were noted. In the second stage, the yield values obtained in the wet method were used and (optimal molar ratio, temperature, time and yield) were processed into the response surface method. The optimal mol ratio ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$) in the surface response method is 1.71/1. The study was recorded as 99.55 °C, 146 minutes and 97.48% efficiency at optimum reagent rates. In the last part of the study, copper fluoroborate product synthesis was made based on the most efficient points and its antibacterial properties pure copper fluoroborate, in water-based and solvent-based paint were examined. It has been observed that the pure copper fluoroborate is antibacterial, as well as the water-based paint and solvent-based paint include with %40, %70 copper fluoroborate is antibacterial.

Science Code : 91213

Key Words : Floroboric acid, copper oxide, copper fluoraborate, surface response method, quadratic model, water-based paint, solvent-based paint, antibacterial paint

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim boyunca beni her anlamda yönlendirip, yol gösteren, bilgi ve tecrübesinin yanında çalışma ahlakı ile de örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkür ederim.

Antibakteriyel çalışmalar aşamasında tecrübeleri ile destek olan Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR ve Dr. Emine KANGALLI 'ya teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmanın boya kısmında kullanılan boya hammaddelerin temin edilmesinde destek veren Kardelen boya firmasına ve Genel Müdürü Bilge Deryal'a teşekkür ederim. Boya çalışmalarında bana destek olup sorularıma cevap arayan Tolga AKSONGUR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez boyunca her zaman, her konuda sonsuz desteklerini, güvenlerini hissettiğim kızım Lia ve sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR VE BOR MİNERALLERİ	3
2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri.....	5
2.2. Dünya’da Bor Cevheri	6
2.3. Borun Kullanım Alanları.....	7
2.3.1. Cam sanayisinde bor	8
2.3.2. Çevre dostu cam yünü üretiminde bor	9
2.3.3. Seramik sanayisinde bor kullanımı	9
2.3.4. Sağlıkta bor kullanımı	9
2.3.5. Temizlik ve antibakteriyel olarak bor kullanımı.....	10
2.3.6. Diğer sektörlerde bor kullanımı	11
2.4. Özel Bor Ürünleri.....	13
3. BOYA.....	19
3.1. Boyanın Tarihçesi	19
3.2. Boyayı Oluşturan Malzemeler	20
3.2.1. Bağlayıcılar	21

	Sayfa
3.2.2. Çözücüler	21
3.2.3. Pigmentler	21
3.2.4. Boyalarda kullanılan katkı maddeleri	22
3.2.5. Biyositler	23
3.3. Boyaların Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması	24
3.3.1. Antifouling boya	24
4. YÜZEY CEVAP METODU	37
4.1. Yüzey Cevap Metodunun Tarihi ve Literatür Araştırması	39
4.2. Yüzey Cevap Metodunun Temel Elemanları	42
4.2.1. Bağımsız değişkenler	42
4.2.2. Cevap değişkenleri	42
4.2.3. Gerçek cevap fonksiyonu	42
4.2.4. Yüzey cevap grafikleri	45
4.4. Birinci Derece Yüzey Cevap Modelleri ve Deney Tasarımları	47
4.4.1. Model uygunluğunun test edilmesi	48
4.5. İkinci Derece Modellerin Oluşturulması	50
5. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	55
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	59
6.1. Kullanılan Kimyasallar	59
6.2. Kullanılan Ekipmanlar	63
6.2. Yaş Yöntem ile Bakır Floroborat Sentezi	68
6.3. Yüzey Cevap Metodu ile Bakır floroborat Sentez Optimizasyonu ve Bakır Floroborat'ın Boyaya Dönüştürülmesi	69
6.4. Antibakteriyel Çalışma	70
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
7.1. Yaş Yöntem ile Bakır Floroborat Sentez Sonuçlarının Karakterizasyonu	73

Sayfa

7.2. Fourier Transform İnfrared Spektrumu (FT-IR) Sonuçlarının Karakterizasyonu.....	76
7.3. Yüzey Cevap Metodu ile Bakır Floroborat Sentez Çalışmasının Değerlendirilmesi.....	77
7.4. Sentezlenen Bakır Floroboratın Boya İçerisinde Uygulanması	82
7.5. Antibakteriyel Özellik Sonuçları.....	85
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ, MALİYET ANALİZİ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	95
EK-1. Tezden Çıkan Yayınlar- International Korkut Ata Scientific Reasearches Conference	96
EK-2. %40 ve %70 oranında bakır floroborat içeren su Bazlı ve solvent bazlı boyaların maliyet analizi.....	97
EK-3. %40, %70 oranında bakır floroborat ve ticari olarak kullanılan %50 oranında CuO içeren antifouling boyadaki bakır oran analizi.....	98
ÖZGEÇMİŞ	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri	4
Çizelge 2.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	6
Çizelge 2.4. Bazı bor ürünleri ve kullanım alanları	7
Çizelge 2.5. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri	13
Çizelge 3.1. Boya hammaddelerinin boya içerisindeki ortalama miktarsal ve maliyet açısından yüzde miktarları.....	20
Çizelge 3.2. Deniz organizmalarının deniz suyuna batırılmış yüzeylere tutunma aşamaları.....	27
Çizelge 3.3. Geçmişten 19. Yüzyıla kadar Antifouling Ürünlerin Kullanımı	27
Çizelge 3.4. Antifouling boya çeşitleri	28
Çizelge 3.5. Antifouling boyaların çalışma prensibi	30
Çizelge 4.1. Kimyasal proses örneği için merkezi kompozit dizaynı.....	51
Çizelge 6.1. (a). %40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya formülasyonu.....	61
Çizelge 6.2. (b). %70 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya formülasyonu.....	61
Çizelge 6.3. (c). %40 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya formülasyonu..	62
Çizelge 6.4. (b). %70 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya formülasyonu..	62
Çizelge 6.5. Yüzey cevap metodunun önerdiği ve bakır floroborat sentezinde kullanılan tepkime şartları	69
Çizelge 7.1. Yüzey cevap metodunun model türüne göre Adjusted R ² ve Predicted R ² değerleri.....	77
Çizelge 7.2. FİT analizi.....	78
Çizelge 7.3. Güncel faktörler değerlendirilerek final denklem değerleri	78
Çizelge 7.4. Quadrik (ikinci dereceden) model için Anova.....	79
Çizelge 7.5. En verimli nokta için sıcaklık, süre ve mol oranı değer tablosu.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor elementinin genel görünümü	3
Şekil 2.2. Boratların kullanım alanlarına göre dağılımları	8
Şekil 2.3. Bor karbürden yapılmış kontrol çubukların basınçlı su reaktöründe (PWR) yerleşimi	12
Şekil 3.1. Fouling'in oluşum aşamaları	26
Şekil 3.2. TBT-SPC boyanın şematik görünümü (enine kesit).....	31
Şekil 3.3. TBT-SPC boyanın deniz suyu ile etkileşimi	31
Şekil 3.4. Boya içerisindeki biyositlerin deniz suyuna geçişi.....	32
Şekil 3.5. Antifouling boya tiplerinin geminin güç veya yakıt gereksinimindeki tahmini artış miktarı.....	34
Şekil 4.1. Bir sistem veya sürecin genel gösterimi	37
Şekil 4.2. Yüzey cevap metodunun adımları	38
Şekil 4.3. (a) Teorik yüzey cevap, kimyasal bir prosesin verimi ile kimyasal proses değişkenleri reaksiyon süresi (ξ1) ve reaksiyon sıcaklığı (ξ2) arasındaki ilişki, (b) Teorik yüzey cevap kontur grafiği	39
Şekil 4.4. İki değişkenli ikinci derece model ile tanımlanan bazı yüzey örnekleri	44
Şekil 4.5. Birinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği	45
Şekil 4.6. İkinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği.....	46
Şekil 4.7. İkinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği.....	46
Şekil 4.8. a) Bir teorik yüzey cevabı, b) Teorik yüzey cevabının eş yükselti eğrileri	46
Şekil 4.9. Artıkların normal dağılıma uyum grafiği	49
Şekil 4.10. Yanıt değişkeninin %95 düzey grafiği.....	50
Şekil 4.11. kimyasal proses örnekleri için merkezi kompozit dizaynı	51
Şekil 7.1. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre mol oranının verime etkisi (HBF ₄)	75
Şekil 7.2. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre sıcaklığın verime etkisi	76
Şekil 7.3. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre zamanın verime etkisi	76

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. Sentezlenen 0,02 g bakır floroboratın FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 7.5. Deney değerlerinin, modelin öngördüğü denklemle hesaplanan verim sonuçları iki eksenle karşılaştırılması.....	79
Şekil 7.6. Bağımsız parametrelerden sıcaklık ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi	80
Şekil 7.7. Bağımsız parametrelerden sıcaklık ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi	81
Şekil 7.8. Bağımsız parametrelerden süre ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Biyolojik kirliliğe maruz kalmış gemi yüzeyleri	25
Resim 5.1. PAA ‘nın ve nanokompozitlerinin nanokompozitin <i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i> bakterilerine karşı antibakteriyeliğinin incelenmesi	56
Resim 5.2. 24 saat inkübe edilmiş cam tozu ve E.coli içeren agar plakalarının görüntüleri pozitif kontrol (+) ve negatif ile birlikte bakteri süspansiyonu (üç kopya) kontrol (-): [a) BG1B, b) BG2B, c) BG3B ve d) BG4B]	57
Resim 6.1. AS 220 R2 hassas terazi.....	63
Resim 6.2. Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (URL13).....	64
Resim 6.3. (a) presleme cihazı, (b) pres kalıbı.....	64
Resim 6.4. FT-IR spektrometre.....	65
Resim 6.5. Gamak Marka Karıştırıcı	65
Resim 6.6. Lamy Rheology Marka Viskozimetre cihazı	66
Resim 6.7. (a) zebra kâğıdı, (b) aplikatör	66
Resim 6.8. SHEEN Ecotest Plus B FN2 marka boya kalınlık ölçüm cihazı.....	67
Resim 6.9. Cross Cut (Çapraz Kesme) aplikatörü	67
Resim 6.10. Hırayama marka sterilizasyon cihazı	68
Resim 6.11. Teflon reaktörde floroborik asit tartımı	68
Resim 6.12. Antibakteriyel analiz için agar disk difüzyon yöntemi ile yapılacak çalışmalar için örnek petri kabı ve bölümleri	71
Resim 6.13. Besi ortamı hazırlanışı	71
Resim 6.14. (a) ve (b) Petri kabı içerisine besi ortamının dökülmesi.....	72
Resim 7.1. Farklı bakır ve floroborat mol oranlarında yaş yöntemle bakır floroborat sentezi	73
Resim 7.2. Bakır floroboratın boya içerisinde karıştırılması sonucu sertleşmesi	82
Resim 7.3. Boyanın örtücülük analizi	83
Resim 7.4. Su ve solvent bazlı ürünlerde kalınlık ölçümünde kullanılan metal plakalar.....	84

Resim	Sayfa
Resim 7.5. %70 oranlarında bakır floroborat içeren solvent bazlı boyanın cross cut plakası	84
Resim 7.6. %40 oranlarında bakır floroborat içeren su bazlı boyanın yapışma testi....	85
Resim 7.7. (a) %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat katkılı su bazlı boyanın (b)) %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat katkılı solvent bazlı boyanın ve saf bakırfloroborat'ın petri kaplarına yerleştirilmesi	85
Resim 7.8. Bakır foloroborat katkılı su bazlı boyaların 18 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol).....	86
Resim 7.9. Saf bakır floroborat'ın 18 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol),.....	86
Resim 7.10. Bakır foloroborat katkılı solvent bazlı boyaların 18 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol).....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Sıcaklık, Celcius
g	Gram
m ²	Metrekare
min	Dakika

Kısaltmalar

Açıklamalar

BF ₄ ⁻	Floroborat iyonu
Cu (BF ₄) ₂	Bakır floroborat
CuO	Bakır (II) oksit
E.coli	Escherichia coli, koli basili
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fourier transform infrared spektrumu
HBF ₄	Floroborik asit
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü
ppm	Parts per million
SPC	Kendini yenileyen(Self polishing copolymer)
TBT-free SPC	Tribütiltin içermeyen self-polishing boya
TBT-SPC	Tribütiltin içeren self-polishing boya
TF (Tin free)	Kalaysız

1. GİRİŞ

Bor bileşikleri her geçen gün sanayide artan hammadde ve yeni ürün ihtiyaçları, teknolojik ürün isterlerinin karşılanması için vazgeçilmez bir ürün haline gelmiştir. Sanayi de bor bileşiklerini kullanmak için uygulanması gereken süreçler farklılık göstermektedir. Kullanılacak bor mineralinin veya rafine borun; bulunabilirliği ve fiyat avantajı baz alınarak tercih edilebilmektedir. Tüketilen bor ürünlerinin büyük çoğunluğunu boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, bor oksit, zenginleştirilmiş kolemanit ve zenginleştirilmiş üleksit oluşturmaktadır. Borun farklı özelliklerinden yararlanılarak cam sanayide, seramik sanayide, temizlik ve deterjan sanayide, dezenfeksiyonda, yanma geciktirici madde olarak kullanımda, nükleer enerji santrallerinde, savunma sanayide, metalürji sanayide, tarımda, fotoğrafçılıkta, ilaç endüstrisinde, dokumacılıkta, döküm ve kaynakçılıkta, kâğıt endüstrisinde, alçı sektöründe, plastik sektöründe, deri sanayisinde, sondaj çamurlarında, lateks endüstrisi gibi birçok sanayi alanında bor ürünleri kullanılmaktadır.

Deneysel araştırmalarda deneyin çalışma aralıklarını bilmek, bu aralıklar içinde deneysel değişkenlerin çalışmalara etkisini anlamak ve en iyi sonuçlara ulaşmak son derece önemlidir. Sınırlı kaynaklar nedeni ile optimum sonuca ulaşmak zor olabilmektedir. Bu durumda, değişkenlerin deneysel çalışmalara etkisini baz alarak, optimum çalışma fırsatı sunması için "yüzey cevap metodu" tercih edilmektedir.

Günümüzde kullanılan fouling önleyici boyaların deniz yaşamına zarar vermekte ve Uluslararası Denizcilik Örgütü (International Maritime Organization – IMO) kullanılabilecek bazı ürünlerin sınırlarını belirtmiştir. Günümüzde belirlenen sınırlar içinde fouling önleyici özellik kazandırmak amacı ile boya çalışmaları yapılmaktadır.

Yapılan literatür araştırmalarında, bor veya bakır içeren ürünlerin fouling önleyici olarak kullanılmasının avantajlı olduğu bulunmuş fakat fouling önleyici boyalarda bakır floroboratin kullanımı ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Daha önceki çalışmalarda yaş yöntemle bakır floroborat üretilmiş fakat optimum çalışma aralıkları belirlenirken belli değerler baz alınarak birkaç deney sonucunda parametreler bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada yüzey cevap metodu sayesinde sadece yirmi adet

deney verisi ile yüz adet çalışma parametreleri ve verimleri bulunmuştur. Bu sayede hem zaman hem malzeme sarfiyatı hem de en doğru optimum çalışma noktasının bulunması sağlanmıştır. Optimum çalışma mol oranının daha önceki çalışmalarla paralel sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Belirlenen mol, sıcaklık ve zaman verileri baz alınarak yaş yöntemle ürün sentezlenmiş ve antibakteriyel ürün olarak boyalarda kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bu çalışmada günümüzde fouling önleyici olarak boyalarda kullanılan ve EPA tarafından kısıtlama getirilen bakır miktarını azaltmak için floroboratlardan yararlanılması hedeflenmiştir. Yüzey cevap metodu ile optimum bakır floroborat sentezleme değerlerinin bulunması ve sentezlenen bakır floroborat ürünlerin boya içerisinde uygulanabilirliği, E.coli bakterisine karşı antibakteriyel özelliğinin test edilmesi amaçlanmıştır.

2. BOR VE BOR MİNERALLERİ

Bor'un kimyasal sembolü "B" dir. Bor metalle ametal arasında ve yarı iletken özellikte bir elementtir. Bor'un ergime noktası 2190 ± 20 °C 'dir (Yiğitbaşoğlu,2004). Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur (URL 1). İyonlaşma enerjisi çok yüksektir bu nedenle periyodik cetvelin, III A grubunun metal olmayan tek madenidir. İlk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Şekil 2.1. a'daki gibi amorf bir toz halindeki bor'un rengi koyu kahverengidir. Şekil 2.1. b'de de görüldüğü üzere bor sarımsı kahverengi renkte de görülebilir. Sarımsı kahverengi iken bor'un yapısı çok gevrek ve sert monoklinik kristal haldedir. Elmaştan sonra en sert elementtir (Giray, 2010).



Şekil 2.1. Bor elementinin genel görünümü (Giray, 2010)

Bor karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan elementtir. Oksijene karşı afinitesi çok yüksektir. Doğada ^{10}B izotopu %19,10 -20,31 ve ^{11}B izotopu %79,69-80,90 oranında olmak üzere iki adet dengeli izotopu bulunmaktadır (Özkan, Çebi, Delice, Doğan, 1997).

Bor elementi donuk metalik bir görüntüye sahiptir. Elektrik iletkenliği oda sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Normal oda sıcaklığında düşük, yüksek sıcaklıklarda ise elektrik iletkenliği yüksektir. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmektedir (Giray, 2010).

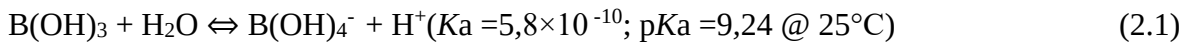
Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri (Giray,2010)

Kaynama noktası °C	4002
Yoğunluk, g/cm ³ (@27°C)	2,34
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal
Buharlaştırma entalpisi, kJ/mol	480
Sertlik - Mohs	9,3
Sertlik- Vickers, MN m ²	49000
Buharlaştırma ısısı, kJ/mol	489,7
Ergime noktası °C	2300
Molar hacmi, cm ³ /mol	4,68
Fiziksel durumu (@20°C, 1 atm)	katı
Spesifik ısı kapasitesi mi j/gK	1,02

Bor'un tane büyüklüğüne ve morfolojisine bağlı olarak kimyasal özellikleri değişmektedir. Bor kristal yapıda 2,33 g/cm³ yoğunlukta siyah, sert ve kırılğan yapıya sahiptir. Amorf yapıda iken 2,3 g/cm³ yoğunlukta siyah veya kahverengi toz şeklindedir.

Bor elementi oluşturacağı bileşiklerde kovalent bağla bağlanırlar. Mikron boyutlarındaki amorf bor, çok kolay reaksiyona girerken, kristal yapıdaki borun reaksiyona girmesi zordur. Yüksek sıcaklıklarda bor ürünü H₂O ile reaksiyona girer ve borik asiti oluştururlar.

Bor doğada mineraller (borik asit, borat, borosilikat) olarak bulunur. Borun bütün tuzları gibi Borik asit, H₃BO₃ (veya B(OH)₃) elektron alıcısıdır. Borik asit, H₃BO₃ (veya B(OH)₃) sulu çözeltilerde zayıf Lewis asidi davranışı sergiler. Sudaki hidroksit iyonlarını alır ve çözeltiye proton verir. Aşağıdaki gibi bir denge denklemi oluşur:



Bor elementinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir (Giray, 2010).

Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri (Giray, 2010)

Elektrokimyasal eşdeğer (g/amp-hr)	0,1344
Elektronegativite (pauling)	2,04
Füzyon ısısı (KJ/mol)	50,2
Valans elektron potansiyeli (-Ev)	190

Toprağın Bor içeriği ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan bir alanda yüksek miktarlarda bulunması ile beraber, ortalama olarak 10 – 20 ppm'dir. Bor miktarı deniz suyunda 0.5 – 9.6 ppm iken tatlı sulardaki miktarı 0.01 – 1.5 ppm arasındadır. Bor yataklarının ekonomik önemi çok yüksektir.

Bor'un en çok çıkarıldığı yerler olan Türkiye ve ABD olup, bu yerler kurak, volkanik ve hidrotermal olan yerlerdir.

Doğada saf halde bor bulunmamaktadır. Fakat farklı elementlerle yaptığı bileşikler halinde karşılaşılır. Doğada bor içeren 150'den fazla bileşik vardır. Ülkemizde bulunan bazı bor bileşikler yapılarında bulunduran Sodyum, Kalsiyum, Magnezyum minerallerine göre sınıflandırılırlar. Bor bileşiğin yapısı Sodyum kökenli ise Tinkal, Kalsiyum kökenli olanlar Kolemanit, Sodyum-Kalsiyum kökenli olanları ise Üleksit olarak isimlendirilmektedir (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri

Bor isminin Arapça olan Buraq veya Farsça ola Burah kelimesinden aldığı düşünülmektedir. Bor'u ilk kullananlar Babillilerdir ve altın elde etmek için kullanmışlardır. Boraks, Tibet'ten çıkarılarak Himalayalar üzerinden Hindistan'a ve oradan da Mezopotamya'ya kadar olan yollar kullanılıp ithal edilerek, birçok ülkede kullanımı sağlanmıştır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

Bor'un Çin'de ilk görülmesi 8.y.y.'lara dayanmaktadır. Bor, kuyumculuk için eritmede ve saflaştırmada kullanılmıştır, takip eden yıllarda ilaç ve seramik sanayilerinde kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (İpek, 2018).

Avrupa kıtasına boratları ilk olarak Marco Polo tarafından Tibet'ten götürmüştür ve boratlar cam ve seramik üretiminde kullanılmıştır (Samuk, 2015).

Eski çağlarda Yunan ve Roma halkı Bor bileşiklerini temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. İS 875 yılında ilaç olarak Arap doktorlar tarafından kullanılmıştır. Borik asitin elde edilişi 18. yüzyıl başlarındadır ve G.Amerika'da And Dağları'nda bulunmuştur (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından keşfedilmiştir. Boratlar, bor içeren doğal minerallerdir. 1836'dan 19. yüzyılın sonlarına kadar Şili ve Arjantin'deki bulunan borat yatakları dünyada bor elde edilen en büyük kaynağı oluşturmuştur. Amerika'nın Kaliforniya ve Nevada eyaletlerinin keşfedilmesi 1864 yıllarına denk gelmiştir (Özkan ve diğerler, 1997).

Türkiye'deki boratlar 13. yüzyıldan bu yana bilinmesine rağmen son zamanlara kadar çok az miktarda kullanılmıştır. 1772 yılında İtalya'nın Tuscany Bölgesinde borik asit olan "sasolit" minerali keşfedilmiştir. 1836 yılında Şili ve Arjantin'deki boratlar bulunmuş ve bu yataklar 19. yüzyılın sonlarına kadar dünya'da bor elde edilen en büyük kaynaklar haline gelmiştir. 1864 yılında A.B.D.'nin Kaliforniya ve Nevada Eyaletlerindeki bor yatakları keşfedilmiştir (URL2).

Dünyadaki Bor rezervlerinin %73'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'de en çok Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa'da bulunuyor. En çok rafineri bor üreten ülke Türkiye'dir. Türkiye'de en çok Kolemanit ve Tinkal cevheri olarak bulunmaktadır (URL1).

2.2. Dünya'da Bor Cevheri

Dünya bor ürünleri tüketimi ise 2000 yılında 3,1 milyon ton iken, bu değer 2014 yılında 4,3 milyon ton, 2015 yılında 3,8 milyon ton, 2016 yılında 3,77 milyon ton, 2017 yılında 3,87 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (URL3).

Bor rezervlerinin en çok bulunduğu ülkeler; Türkiye, ABD, Rusya ve Güney Amerika'dır. Bor ürünlerin satıcıları ve boru kullanan sektörler belirlidir.

Dünyadaki Bor piyasası iki önemli üretici tarafından yönlendirilmektedir. Bu üreticiler: Eti Maden ve merkezi Amerika olan başka bir firma'dır. Dünyadaki bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.3'te verilmektedir (Olgun, 2021).

Çizelge 2.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (2020)

ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	DAĞILIM (%)
Türkiye	956.000	73,6
Rusya	100.000	7,7

Çizelge 2.3. (devam). Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (2020)

A.B.D	80.000	6,2
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Çin	36.000	2,8
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
TOPLAM	1.299.000	100

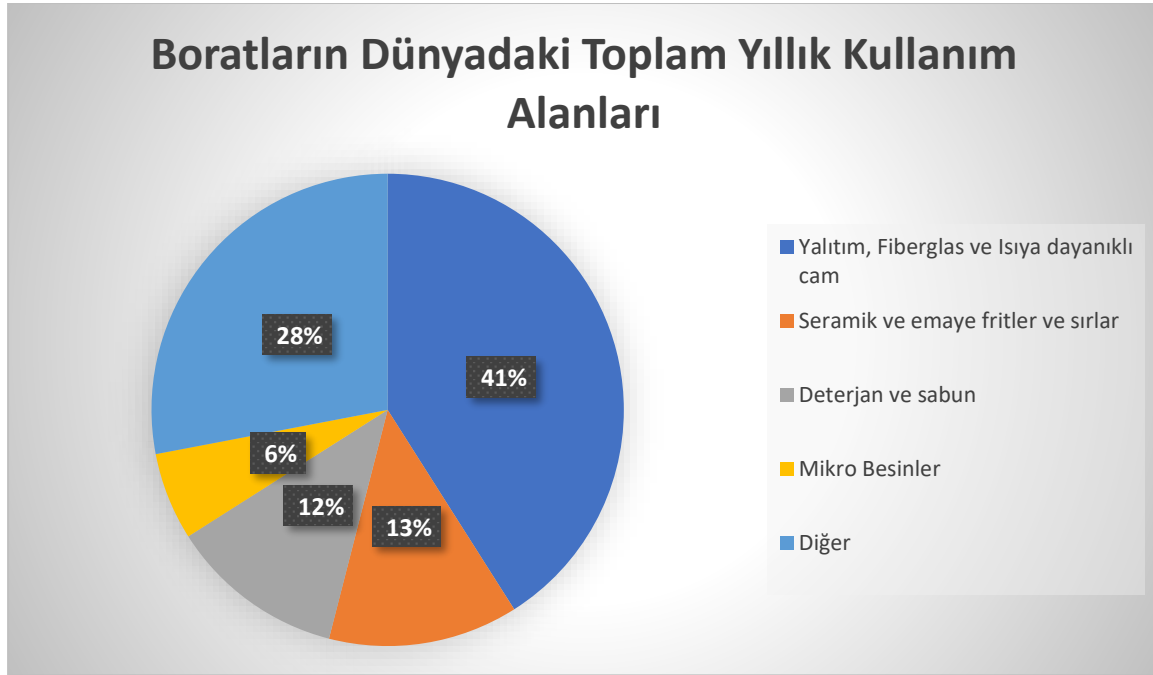
2.3. Borun Kullanım Alanları

Bor mineralleri her endüstride farklı işlemlerden geçip kullanıma uygun hale getirilmektedir. Bazı sanayi dalları mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine Bor ürünleri kullanır. Bor kullanan sanayiler Bor'u tercih etmede dikkat ettikleri unsurlar; bulunabilirlik, mineral konsantresi ile fiyat oranı göz önünde bulundurulur ve buna istinaden rafine Borlar veya farklı rafine Borlar arasında tercih edilebilmektedir. Kullanılan Bor'un büyük miktarı Boraks pentahidrat, Boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, bor oksit, zenginleştirilmiş kolemanit ve zenginleştirilmiş üleksit gibi bor ürünleridir. Bor mineralleri birçok sektörde kullanılmaktadır ve kullanım alanı her geçen gün daha da artmaktadır Çizelge 2.4'de Bor ürünlerinin kullanım alanları gösterilmektedir (Sökmen ve Buyukakinci, 2018).

Çizelge 2.4. Bazı bor ürünleri ve kullanım alanları (15)

Kalsiyum Sodyum Borat Cevheri	Selülozik – izolasyon – Fiberglas - Metalurji - Nükleer – Cam
Soyum Borat Cevheri	Rafine boraks pentahidrat – boraks dekahidrat – susuz boraks
Boraks Pentahidrat Boraks Dekahidrat Susuz Boraks	Gübre – Fiberglas – izolasyon – Metalurji – Cam ağartıcılar – Cam Yapıştırıcılar – Kozmetik ve İlaçlar – Tarım – Tekstil boyaları –Deriler –Yün koruyucu – Emaye – sır – Fotoğraf
Susuz Borik Asit	Antiseptik – Kozmetik – Yangın söndürücü – Deri – Böcek ilacı -Metalurji- Naylon ve tekstil endüstrisi- Sırlama- Sabunlar ve deterjanlar -Fotoğrafçılık
Sodyum Perborat	Deterjan – Ağartıcılar – Dezenfektanlar – Tekstil boyaları – Cam
Borik Asit	Cam – Haşere kontrolü- Böcek ilacı – Böcek Kontrolü – Fotoğraf – Sabunlar ve Deterjanlar- Naylon- Tekstil Boyaları- Mum yumuşatıcı- Ahşap koruyucu- Cam- Antiseptik.

Boratların kullanım alanlarını göre şekil 2.2. de dağılımları gösterilmiştir (14).



Şekil 2.2. Boratların kullanım alanlarına göre dağılımları (Kar ve diğerleri, 2006)

2.3.1. Cam sanayisinde bor

Bor mineralleri ve ürünlerinin en önemli kullanım alanlarından biridir. Camın içerisine bor maddesi eklenmesiyle, camın ısı genleşme katsayısı düşer, cam ısıya dayanıklı hale gelir. İlave edilen bor, üretim aşamasında ergimeyi ve cam ürünü oluşturmada avantaj sağlamasının yanı sıra, katı haldeki camın rengini de sabitlemeye olanak sağlar. Ürün içerisine eklenen bor, ürünün parlaklık değerini ve çizilmeye karşı dayanıklılığını artırır (URL2).

Bor camlarında kullanılan bor ürünleri borik asittir. 170 °C’lerde borik asit aşağıdaki verilen tepkimeye göre bozulmaktadır: (Özenver, 2018)



Cam ve tekstil fiberglas üretiminde ürüne akışkanlık ve malzemeler arasında bir bağ oluşturulması istendiği durumlarda bor oksit ürünleri kullanılmaktadır. Bor oksitler kimyasal direnci artırmak, mekanik veya termal şoka duyarlılığı azaltmaktadır (URL4). Bor camların diğer camlara göre en büyük avantajlarını oluşturan aşınmaya ve mekanik şoka

karşı direncinin yanı sıra su, asit, tuz çözeltilerine, organik ve halojenlere karşı kimyasal, 500 °C'lere kadar sıcaklık ve radyasyona karşı dayanımı artırmaktadır (Özenver, 2018). Ayrıca termal ve elektrik iletkenliğini düşürme özelliği de bulunmaktadır. Bor katkılı camlar fırın üretiminde, laboratuvar ürünlerinde, masa kaplamalarında, endüstriyelde kullanılan cam ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (URL2).

2.3.2. Çevre dostu cam yünü üretiminde bor

Cam lifleri ısıtılarak akışkan duruma getirilir ve ergonomik yapıya dönüştürülerek cam yünü haline getirilirler. Cam yünlerin daha dayanıklı ve güçlü bir yapıya sahip olması için üretim aşamasında ilave bor oksit eklenir. Cam yünleri ısı ve ses yalıtımı dışında boru, levha, şilte ve dökme gibi farklı şekillerde de üretilebilmektedir. Duvar ve betonarmelerin iç yüzeylerinde, merdiven ve asansör boşluklarında, ahşap, metal ve oturtma çatılarda, klima ve çatı şiltelerinde, dış cephe yalıtımlarında, sanayi boruları, kalorifer tesisatları, merkezi ısıtma sistemleri vb. alanlarda kullanılmaktadır. Küf tutmayan, dağılmayan, çürümeyen, korozyon ve pas yapmayan cam yünü, ısıya ve rutubete karşı dayanıklı olmakla birlikte haşereler ve mikroorganizmalar tarafından da deforme edilememektedir (URL5).

2.3.3. Seramik sanayisinde bor kullanımı

Bor ürünleri seramik sanayisinde çokça tercih edilmektedir. Bor, silisin basitçe ergimesi ve seramik yüzey üzerine kolay yayılması nedeni ile seramik ürünlerin sırlanmasında tercih edilir. Sır'ın sertliğini artırmak, güçlü bir yapıya sahip olmasını, parlak vermek istenirse üretim aşamasında bor miktarının artırılması ve silis miktarının azaltılması gerekir (URL2).

2.3.4. Sağlıkta bor kullanımı

Psikiyatrik hastalıklar, osteoporoz, alerjik hastalıklar, kemik gelişimi ve artrit ve menopoza tedavilerinde bor ürünlerinden yararlanılmaktadır. Bunlara ek olarak bor elementi Bor Nötron Yakalama Terapisi (BNCT) ile sağlıklı hücrelere yaralamadan kanser hücrelerinin bertaraf edilmesinde büyük ve göz ardı edilemez rol oynamakta ve kanser hastaları için yeni bir umut olacağı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda bor bileşiklerinin insan kan kültürlerinde antioksidan enzim aktivitelerini desteklemede yardımcı olduğunu ve artan dozlarda oksidatif stres yaratırken, bor bileşiklerinin en yüksek dozlarda bile genotoksik

etkilerinin olmadığı bulunmuştur, buna ek olarak bazı çalışmalarda bor ürünlerin genotoksik etkilerine karşı DNA direncini arttırdığı belirtilmiştir (Sokmen ve Buyukakinci, 2018).

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda D vitamini eksikliğinin giderilmesinde bor elementinin önemi anlaşılmıştır. Bu çalışmada bor tek başına kıkırdak büyümesine yardımcı olurken, D3 vitamini ile kombinasyon halinde kemikte yer alan minerallerin içeriğini artırdığı gözlenmiştir.

Borun insanlar için gerekli olabileceği konusunda farklı bir araştırma yapılmıştır. Bor eksikliği yaşayan kadınlarda bor kullanıldığında kalsiyum ve magnezyumun plazma konsantrasyonunun ve idrar atılımını azaltmaktadır. Düşük bor ve magnezyum diyeti ile beslenen kadınlarda bor alımı olduğunda plazma testosteronun ve 17-n östradiol'un artışı gözlenmiştir.

Diğer bir çalışmada bor ve magnezyum diyeti uygulanan deneklerde 63 gün sonunda bor takviyesi yapıldığında iyonize kalsiyum plazmasının ve 25-hidroksikolekalsiferol 'un arttırdığı ve serum kalsitonin, osteokalsin, glukoz konsantrasyonunu azalttığı gözlenmiştir (Mastromatteo ve arkadaşları, 1994).

2.3.5. Temizlik ve antibakteriyel olarak bor kullanımı

Bor ürünleri antibakteriyel ve su yumuşatıcı özellikleri açısından avantajları nedeniyle temizlik sanayisinde en çok tercih edilen ürünlerdendir (URL2). Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan bor'un %12 si deterjan ve ağartıcılarda kullanılmakla beraber bu oran Avrupa'ya doğru gidildiğinde yükselmektedir. 1990lardan beri borax çamaşırhanelerde kullanılmaktadır. Çamaşırhanelerde kullanılmasının en önemli sebebi kalsiyumu bağlayarak sert suyun yumuşamasına yardımcı olmaktadır. Bunun dışında tampon ajan olarak da görev yapmaktadır.

Bor, hayvan kokusu gidermede kullanılan patentli bir üründür.

Boraks esaslı ve katkılı maddeler ağartıcı özelliği de gösterebilmektedir.

Sodyum perborat Avrupa’da ağartma maddesi olarak toz deterjanlarda kullanılan pertuzdur. Alkali yıkama suyunda seyreltme, sodyum perboratın hidrolizi ile sonuçlanması aşağıdaki eşitlik ile gösterilmiştir.



Herhangi bir aktivatör olmadan sodyum perboraksit geniş çapta 60 °C ve üzerinde etki etmektedir (Woods, 1994).

Bazı araştırmalarda bor ürünlerinin antibakteriyellik özelliğinden yararlanılmıştır. Tekstil malzemelerin antimikrobiyal aktivitesi, bakteri, mantar ve küf gibi çeşitli mikroorganizmalara karşı araştırma yapılırken sodyum pentaborat pentahidrat ve triklosan çözeltisi kullanılmıştır. Antimikrobiyal ve antiviral özelliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Bor nanopartikülleri, antibakteriyellik özelliği ve sitotoksosite üzerindeki etkilerini araştırmak için tekstil yüzeylerine uygulanmadan önce ve sonra partikül boyutu, şekli, stabilitesi ve yüzey yükü açısından karakterize edilmiştir. Bor nanoparçacıklarının, antibiyotik yanıtı başlatmak için bir uyarıcıya ihtiyaç duymadan hem gram-negatif hem de gram-pozitif bakterilerin üremesini sınırlamada etkili olduğu bulunmuştur (Sokmen ve Arkadaşları,2018).

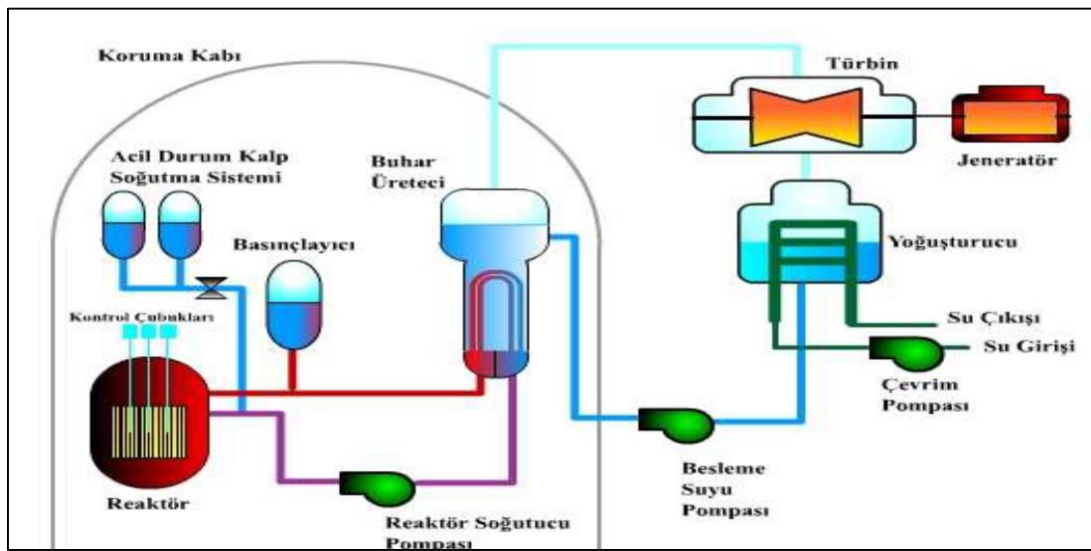
2.3.6. Diğer sektörlerde bor kullanımı

Bor elementi savaş ve uzay endüstrisinin yanı sıra nükleer sanayide çok önemli bir yeri vardır. Bunların yanı sıra nötron emici özelliği nedeniyle, nükleer enerji santrallerinde kontrol çubukları üretiminde kullanılmaktadır (Başkan ve Atalay, 2013).

Bor içeren bileşikten yapılmış kontrol çubukların basınçlı su reaktöründe (PWR) yerleşimi şekil 2.3. de verilmiştir.

Bor bileşikleri nötron tutuculuğu açısından avantajlı olduğu için nükleer santrallerde reaktör kalbinin etrafının betonlanmasında önemli bir katkı maddesi olarak veya radyoaktiviteyi zırlamada kullanılır. Bor izotopları ¹⁰B ve ¹¹B nükleer reaktörlerde reaksiyon sırasında nötron soğurma ve yavaşlatma özelliğiyle nötronların uranyum-235 ile fisyon reaksiyonunu engelleyip yavaşlattığından, dimetil eter, elementer bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya asit

veya ferrobör haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının ve modülatörlerinin yapımında da kullanılırlar. Nükleer reaktörlerde nötron absorbanı olarak paslanmaz borlu çelik malzemeler kullanılır. Her bor atomu bir nötronu absorplayarak bunların uranyum-235 ile verdiği zincir reaksiyonu olan fisyon reaksiyonunu engellemekte veya durdurmakta böylece reaktörün durdurulması veya reaksiyon veren nötronların miktarını ayarlayarak fisyon enerjisinde güç kontrolü sağlamaktadır. Bunların dışında nükleer atıkların stoklanmasından kolemanit (kalsiyum bor) kullanılmaktadır. Reaktör soğutma havuzlarında, acil kapatılmasında ^{10}B kullanılır. (Tombal ve arkadaşları, 2016).



Şekil 2.3. Bor karbürden yapılmış kontrol çubukların basınçlı su reaktöründe (PWR) yerleşimi

Bor ile yapılan çalışmalar da gerek benzin gerekse hidrojen, alüminyum, magnezyum gibi alternatif yakıt sistemlerine göre üstün yönleri analiz edilmiştir. Yakıt olarak hidrojen, Magnezyum, alüminyum kullanılabilirliği dikkate alındığında araç içerisinde kaplayacağı yer açısından bor avantaj sağlamaktadır (URL6).

Amerika savunma sanayisi tarafından yakıtlarda katkı maddesi olarak sodyum tetraboratlarda kullanılmaktadır. Dibor, B_2H_6 ve B_5H_9 bor ürünleri hava araçlarında yakıt olarak kullanımı konusunda araştırmalar yapılmıştır. Hidrojene kıyasla bor ürünleri daha pahalı ve toksik olduğu için dezavantaja neden olmuştur (Olgun, 2021).

Zırhlar için en önemli özellikler süneklik, dayanıklılık, tokluk ve malzemenin tedarik edilebilirliğidir. Bu malzemeler kolay kırılabilir olmaması gereklidir. Süneklik özelliği

malzemenin biçiminin değişerek yeniden şekle görebilme özelliğidir. Biçim deformasyonu enerjinin emilerek tutulması için gereklidir. Bu durum kolay kırılabilmesinin önüne geçmektedir (Gençoğlu, 2006).

2.4. Özel Bor Ürünleri

Doğada ortalama 230 çeşit bor mineralli bulunmasına rağmen (Poslu ve arkadaşları), farklı tüketim alanlarında kullanılan 175 çeşit özel bor ürünleri mevcuttur (Olgun,2021)

Özel bor ürünleri toplam bor kullanımının %25 'ini oluşturmaktadır. Çizelge 2.5 'de bazı özel bor bileşikler kullanan yerler ve üretim yöntemleri gösterilmiştir (URL7).

Çizelge 2.5. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri (URL7)

Bor bileşiği	Üretim yöntemi	Kullanım alanı ve özelliği
Bor (amorf, kristal)	Bor trifluorür + H ₂ BA + Mg + ısı BO + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkını
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hekzagonal	BA/BO + NH ₃ /NH ₄ Cl/ CN bileşikler + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metallurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar borosilikat + H ₂ + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO + C + ısı + halojenür BO + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikler
Floroborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH/EtOH/BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

En çok kullanılan bor ürünleri, Elementel bor, Susuz borik asit, Çinko borat, Borazon, Bor karbür, Bor karbit ve Bor nitrid'dür.

Elementel Bor: Bor, doğada genellikle oksijenle reaksiyonu sonucu borik asit veya sodyum ve kalsiyum borat gibi bileşikler halinde bulunur (Olgun, 2021).

Elementer bor'un özellikleri:

- Yüksek sertlik,
- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Yüksek mukavemet,
- Yüksek kimyasal direnç,
- Yarı iletken özellik,
- Mükemmel nükleer özelliktir.

Elementer bor'un bu avantajlı özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlar: Metalurji sektörü, elektronik yapı elemanları, nükleer uygulamalar, tarım gibi sektörlerdir.

Elementer bor ilk elde edilmesi 1808 yıllarına kadar dayanmaktadır. 1808 yılından itibaren yüksek saflıkta elementer bor elde etmek için yapılan birçok çalışma mevcuttur. Elementer bor'un elde edilme yöntemleri:

- Elektrolitik ve metalotermik redüksiyon yöntemleriyle,
- Borik oksit in magnezyum ile redüklenmesini içeren magnezyotermik redüksiyon yöntemiyle,
- Elektrik ark fırınında BCl_3 'ün termal parçalanmasıyla yüksek safiyette elementer bor eldesi,
- Termal dissosiasyon yoluyla gaz fazdan elementer bor üretimi,
- Ergimiş tuz elektrolizi ile elementer bor üretimi gibidir.

Kullanılan en geleneksel üretim yöntemi metalotermik redüksiyon ile üretim elementer bor üretimidir. Bu yöntemde ilk olarak, B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ vb. bor içerikli redükleyici bir madde ile 300-1.200 °C de indirgenir. Yüksek empürite içeren

elementer bor oluşturulur. Metalotermik redüksiyon sonucu elde edilen ara ürün %85-95 bor içerir ve amorf yapıdadır.

Bor kaynağı olarak B_2O_3 ve redükleyici ajan magnezyum kullanıldığı durumda Reaksiyon 2.4'te görüldüğü gibi yürümektedir.



Ergimiş tuz elektrolizi ile bor üretiminde %99 saflıklarda elementer bor üretilebilmektedir. Bor tuzları belirlenen sıcaklık aralıklarında ergitilir ve ergimiş tuz banyosu oluşturulur. 300-1.000 °C sıcaklıklarda bor içeren bileşik alkali metal klorür veya florür beraber ergitilir. Bu banyoya uygulanan elektroliz işlemi sonunda, elementer bor kullanılan metal ya da karbon katot malzemesi üzerine birikir. Başlangıç tuzu olarak B_2O_3 'ün kullanılması durumunda, katot reaksiyonu Reaksiyon 2.5'te belirtildiği gibi yürür.



Mekanokimyasal sentezleme ile üretimde %90-95 saflıkta elementer bor üretilmektedir. Bu yöntemde bir değirmen ya da öğütücüyle, bilye varlığında istenilen malzemeler, mikro tane boyutuna getirilir. Öğütme sırasında kimyasal ya da redükleme reaksiyonları ile istenen ürün elde edilir. Elde edilen ürünü saflaştırmak için kimyasal çözömlendirme işlemleri gerçekleştirilir.

Gaz fazdan redüksiyon ile üretim ile üretilen bor tozlarının safiyeti %99,99'a kadar ulaşmaktadır. Bu yöntemde, bor içeren gaz bileşikler, redükleyici bir gaz ile karıştırılarak elektriksel olarak ısıtılmış altlık yüzeyine gönderilir. Yöntemin prensibi, bor içerikli gazın redükleyici gaz yardımıyla kızgın yüzeyde termal olarak ayrıştırılmasına dayanmaktadır.

Bor bileşiği olarak BCl_3 'ün ve redükleyici gaz olarak H_2 'nin kullanılması durumunda redüksiyon Reaksiyon 2.6'daki gibi gerçekleşmektedir (URL8).



Çinko Borat: çinko borat beyaz renkte, nem tutmayan, tamamı kristalin veya amorf, viskoz toz şekilde inorganik bir maddedir (Olgun,2021). En yaygın olarak kullanılan Çinko Borat

bileşiğı $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ olup ticari adı Firebrake ZB'dir. Ana üretici US Borax'tır. Bunun dışında diğér bileşikler $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZB 112), $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZB 237), $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ (ZB 325) vb.'dir (URL8).

Çinko borat, çoğunlukla alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (Olgun,2021). Alev geciktirici çalışmalar dışında yalıtım malzemesi olarak kullanılabilmekte, PVC kaplamaları, mdf, EVA ürünlerini de daha dayanıklı bir hale getirilmesinde, tekstil ve polimer sektöründe yapısıyla birçok endüstrisinin sıklıkla kullandığı bir ham maddedir (URL9).

Bor Nitrür: Bor nitrürün en avantajlı özellikleri kimyasal, elektriksel ve ısı özellikleridir. 3 tür yapısına rastlanır, bunlar hegzagonal (h-BN), wüstitik (w-BN) ve kübik (c-BN) bor nitrür yapılarıdır.

Bor nitrürün kristalin yapısı karbona benzediğinden hegzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir. Doğada saf halde bulunmaz, bor ve azotun yapay olarak bileşik oluşturması ile üretilmektedir. Hegzagonal bor nitrür, sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştüğünde, elmasın tipik özelliklerine benzer özelliklere sahip olabilmektedir.

Bor nitrürün tabakalar arası bağları zayıftır ve bu nedenle birbirine paralel veya dik yönde gelişi güzel dizilmiş olan düzensiz tabakalaşma oluşur. Bu tabakalar arasında boşluklar oluşmaktadır. Boşluk yapısı, düşük elastisite, yüksek ısı iletkenliği ve ısı genleşme özellikleri sebebi nedeni ile ısı şok direnci açısından BN avantajlı bir ürün haline getirmektedir. Bor Nitrür, yüksek sıcaklıklarda yarı iletken özellik göstermektedir. Bu avantajları tüm özellikleri sayesinde, yüksek ısı gereken sistemlerde, elektrik-elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya sanayisinde tercih edilen bir üründür.

Bor nitrürün üretim şekli farklı metotlarla yapılabilir. En sık kullanılan üretim metotları:

- Direk redüksiyon ve azotlama,
- Karbotermal redüksiyon,

- Bor bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonu,
- Bor oksit'in moleküler azot ve hidrojenle reaksiyonu,
- Azot içeren bileşiklerin bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyonu,
- Alkali element içeren sistemlerden bor nitrür eldesi ve
- Amonyaklı bileşiklerden bor nitrür eldesi şeklindedir (Aydın, 2018).

Boranlar: Bor hidrürlerin genel adına boran denir ve B_nH_{n+4} formülü ile gösterilmektedir. Genelde enerji hammaddesi olarak ve buna dayalı teknolojilerde tercih edilmektedir. En önemli bileşikleri n değeri 2, 5 ve 10 iken olan; B_2H_6 diboran (Te -65,5 °C, Tb -92,5°C), B_5H_9 pentaboran (Te -45,8 °C, Tb 58,5 °C) ve $B_{10}H_{14}$ dekaboran (Te 98,8 °C, Tb 213 °C)'dır. Boranların üretim yöntemleri:

- $NaBH_4$ 'ün bor florür ile reaksiyonu ($3NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$),
- $NaBH_4$ 'ün asitlerle (H_2SO_4) etkileşimi,
- BCl_3 'ün H_2 ile 450 °C'de Cu-Al katalizatör üzerinde hidrürleşmesi,
- Boroksidin H_2 ortamında Al/ $AlCl_3$ yardımı ile doğrudan redüksiyonudur.

Diboranların 120-240 °C sıcaklıkları arasında H_2 vererek pirolizi sayesinde termal stabilitesi yüksek boranlar üretilir (URL10).

Floroborik asit: Floroborik asit sentezi 1809 yıllarına kadar dayanmaktadır. Bilinen ilk floroborik asidin sentezini Gay-Lussac ve Thénard gerçekleştirmişlerdir. Tetrafloroborik asitin kimyasal formülü HBF_4 'dür, saf halde kararlı değildir ve sulu çözeltiler halinde bulunmaktadır. Ticari olarak %48- %50 sulu çözeltiler halinde satılmaktadır. Floroborik asitin diğer isimleri hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asittir.

Floroborik asitin tuzları floroboratlara ya da borofloritler olarak adlandırılmaktadır. Genellikle hidroflorik asit (HF) buharlarının oluşmasını önlemek için, az miktarda borik asit içermektedir. Bir hayli aşındırıcı olduğu için özel polimer malzemelerden yapılmış galon ambalajlarda depolanmaktadır. Kuvvetli bir asittir. Sulu çözeltilerinde H_3O^+ ve BF_4^- çözünme iyonları bulunmaktadır (Güngör,2021). Ticari olarak %70 hidroflorik asit ve borik asit, H_3BO_3 'ün doğrudan reaksiyonu sonucu floroborik asit (%48) elde edilir. Reaksiyon ekzotermiktir ve soğutma ile kontrol edilmelidir (Papcun,200). Genel olarak hidroflorik asit

ile borik asidin ekzotermik reaksiyonu çizelge 2.6.'da gösterildiği gibi sonucunda floroborik asit oluşmaktadır (Güngör,2021).



Çizelge 2.6. Floroborik Asitin Fiziksel Özellikleri (Güngör,2021)

Özellik	Değer
Oluşum ısısı kJ/mol Sulu çözelti, 1 molal, 25 °C	-1527
Borik asit ve HF (aq)	123,34
BF ₄ ⁻ , gaz	-1765±42
BF ₄ ⁻ iyonunun entropisi, J/(mol.K)	167 1,32
Özgül Ağırlık %48 lik çözelti	1,37
Özgül Ağırlık %42 lik çözelti	1,32
Özgül Ağırlık %30 luk çözelti	1,20
Yüzey gerilimi, %48 lik çözelti(25 °C), mN/m (=dyn/cm)	65,3
IR absorpsiyon, cm ⁻¹	530-1100

Floroborik asit çözeltileri ve floroboratlara, nitron veya tetrafenilarsonyum klorür kullanılarak gravimetrik olarak analiz edilir.

Borik asit ve %70 hidroflorik asidin oksitler, hidroksitler, karbonatlar, bikarbonatlar, florürler ve biflorürlerin farklı kombinasyonu ile floroborat tuzları ticari olarak hazırlanır (Papcun,2000). Floroborik asit, floroborat yapımında temel malzemedir. Yağ, organik sentez, hafif sanayi, tekstil endüstrisi gibi yaygın olarak sanayide kullanılmaktadır (URL 10).

3. BOYA

Boyaların kullanılmasının amacı yüzeyde dekoratif ve estetik bir görüntü oluşturmaya ek olarak uygulandığı yüzeye korozyon dayanımı, antibakteriyel özellik, küf oluşumunun engellenmesi gibi ek avantajlar sağlamasıdır. Boya viskoz bir malzemedir ve uygulandığı yüzeyde tutunarak ince ve sert bir tabaka oluşturur (Toprakçı,2019). Boya üretiminde genel olarak bağlayıcılar, çözücüler, pigmentler, dolgu maddeleri ve katkı maddeleri kullanılır. Bağlayıcılar uzun zincir polimerlerinden oluşmaktadır ve bağlayıcıların molekül ağırlıkları yüksektir. Bağlayıcıların boyalarda kullanım amacı boyanın içinde bulunan çözücüler, pigmentler, dolgu maddeleri, katkı maddeleri gibi tüm malzemeleri bir arada tutmak ve boyanın uygulandığı yüzeye tutunmasını sağlamaktır. Boya içerisinde çözücüler boyanın yüzeye istenen şekilde sürülebilmesine olanak sağlar ve boyanın içindeki diğer maddelerin bir arada tutulmasına yardımcı olur. Pigmentler, ince toz tanecikleri şeklinde bulunan, boyayı renklendirme, dolgu kazandırma gibi özel amaçlar için kullanılan ve çoğu zamanda inorganik yapıda olan malzemelerdir. Katkı maddelerinin boya içerisindeki yüzdeliği %1 gibi düşük oranlardadır. Boyanın üretiminde, depolanmasında, uygulanması için kullanılan önemli malzemelerdir (Bekircan,2007).

3.1. Boyanın Tarihçesi

Boyanın tarihi 30.000 yıl önceki zamanlara dayanmaktadır. Günümüzde mağaralarda görmüş olduğumuz, mağara adamları tarafından yaşamlarını anlatmak için bıraktıkları resimlerde boya kullanılmıştır (Bekircan,2007). Boyanın ilk oluşumu Antik Mısır tarihine dayanmaktadır. Antik Mısırdaki kazein, tebeşir, karbon siyahı, kurşun beyazı, mangan oksit, demir oksit gibi malzemelerden farklı renklerin elde edildiğini gösteren arkeolojik kazılarla bulunmuştur (Toprakçı,2019).

M.Ö. 3.000-600 yıllarında Mısır halkı sütün içerisinde bulunan kazeini reçine olarak, kireç malzemesini de direncin sağlanması için kullanmışlardır. Kazein dışında yumurtanın da bağlayıcı görevi yerine kullanıldığı bilinmektedir. M.Ö. 600-M.S. 400 yıllarında Yunan ve Roma uygarlığı boyanın görsel bir malzeme olması dışında uygulandığı yüzeyi koruduğunu keşfetmişlerdir (Bekircan,2007). Boya sektöründeki en büyük gelişim sanayi devrimi ile beraber boya üretim hatlarının kurulması ile başlamıştır. İlk boya fabrikası 1700 yılında Thomas Child öncülüğünde Boston'da kurulmuştur. Boyalar ile ilgili ilk patent 1867'de

yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde DR Averill tarafından alınmıştır. Sanayi devrimi ile boya üretimi makineleşme sürecine girmiştir ve boyalar için yeni ve büyük bir pazarın oluşmasına olanak sağlamıştır. Tarihsel süreçte insan ve çevre sağlığı ön plana çıkmaya başlamıştır. II. Dünya savaşından önce bazı boyalarda sağlık sorunları göz önüne alınarak kurşun pigmentlerinin kullanımı kaldırılmıştır. 1950'li yıllarda inşaat boyalarında kullanılan kurşun miktarı azaltılmıştır. 1978 yılında Tüketici Ürün Güvenliği Komisyonu tarafından inşaat boyalarında kurşun kullanımı yasaklanmıştır.

Türkiye'de bilinen ilk boya ticareti 1882 yılında Yorgo Hristidis tarafından başladığı bilinmektedir. Türkiye'de ilk boya üretimi 1923 yılında İshakoğlu kardeşler tarafından İshakzade Biraderler firması adı ile İstanbul'da kurulmuştur. Buna takiben 1927 yılında Durmuş Yaşar tarafından boya ticareti yapılmaya başlanmıştır. Durmuş Yaşar ve oğulları tarafından İzmir'de DYO boyanın kurulması 1950 li yıllara kadar uzanmıştır.

1945 yılında Merkez Boya Fabrikası, 1953 yılında ÇBS Boya Kimya San ve Tic A.Ş., 1954 yılında Marshall Boya ve Vernik San A.Ş., 1958 de Gen boya kurularak boya üretimine başlamışlardır (Işık, 2021).

3.2. Boyayı Oluşturan Malzemeler

Boya üretimi için kullanılan malzemeler; bağlayıcılar, pigmentler, katkı malzemeleri, çözücülerdir.

Boyayı oluşturan ham maddelerin boya içerisinde kullanım oranları ve maliyet olarak boyadaki yüzdesi çizelge 3.1.'te verilmiştir (Tunçgenç,2015).

Çizelge 3.1. Boya hammaddelerinin boya içerisindeki ortalama miktarsal ve maliyet açısından yüzde miktarları

Ham Madde Grubu	Boya İçerisindeki Ortalama Miktarsal Yüzdesi	Boya İçerisindeki Maliyet Açısından Yüzdesi
Bağlayıcılar	%42	%51
Pigmentler ve Dolgular	%31	%26
Katkılar	%6	%9
Çözgenler	%21	%14

3.2.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, boyaya kohezyon, kuruma, sertlik, esneklik, dış etkenlere karşı direnç gibi özellikler kazandıran malzemelerdir. Uygulandığı yüzeyde boya içerisindeki çözücünün uçması ile diğer malzemelerle beraber bir film tabakası oluşmasına yardımcı olur. Bağlayıcılar bir boyanın ana malzemesidir ve kullanılan reçine tipine göre boya isimlendirilir. Boyanın ismi yani reçine tipi bize boyanın hangi özellikte olduğu hakkında bilgi verir (Yetim, 2012).

Endüstride bağlayıcı olarak birçok reçine çeşidi kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları; alkid reçineli boyalar, akrilik reçineli boyalar, epoksi reçineli boyalar ve poliüretan reçineli boyalardır (Toprakçı, 2019). Antifouling boya üretiminde rosin bazlı, epoksi, vinilik, klorine kauçuk içeren ve akrilik reçineler içeren sistemler tercih edilmektedir (Olgun, 2021).

3.2.2. Çözücüler

Çözücüler, boyanın yüzeye uygulandıktan sonra uçan kısmı yani uçucu olan kısmıdır. Boyayı ve bağlayıcıları uygulanması için istenen viskozitelere getirilmek için kullanılan yardımcı malzemelerdir. Boya üretimlerinde çözücüler 2 kez ilave edilir. İlk ilave ediliş bağlayıcıların viskoz hale getirerek kullanılabilir olmasına yardımcı olmak içindir. İkinci kez boyaya çözücünün ilave edilmesinin sebebi boyanın uygulama viskozitesine getirerek boyayı kullanacak kişiye kolaylık sağlamak içindir. Çözücünün boya içerisinde fazla konulması boya kusurlarına neden olacağı için boyanın üretici tarafından tavsiye edilen uygulama viskozitesinde kullanılması önem arz etmektedir. Boya üretirken kullanılacak çözücüyü seçerken çözücünün çözme gücü yani kullanılan malzemelerin çözücü içerisinde çözünebilmesi, buharlaşma hızı, alevlenme noktası, insan sağlığına ve çevreye vereceği zararlar göz önüne alınarak seçilir. Boya üretiminde aseton, metil asetat, etil asetat, metil etil keton, hekzan, dietilen eter, tolüen, metanol, metil izobutil keton, etanol, ksilen, butanol , etil glikol, metil glikol, su, butil glikoldür (Üçüncü,2006).

3.2.3. Pigmentler

Boyaya renk, örtücülük ve kimyasal dayanım vermesi için kullanılan malzemelere pigment denir (Üçüncü,2006).

Pigmentler bağlayıcılar içinde çözünmezler, genelde boya ilk açıldığında karıştırılması gerektiği belirtilmesindeki amaç pigmentin boya içerisinde iyice karışmasını sağlamaktır. Doğada saf halde veya sentetik yollarla elde edilebilirler. Azo bileşikleri, Ftalosiyeninler, Antrakinonlar gibi organik veya titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksit, krom bileşikleri, metal tozları gibi inorganik yapıda olabilirler.

Renk pigmentleri dolgu maddesi olarak da kullanılabilir.

Metal yüzeyi pasivize edip korozyon önleyici pigmentler de bulunmaktadır. Bunlar alkali yapıdadırlar. Bazı özellik göstererek korozyonu hızlandıran asidik özellikteki bileşiklerle reaksiyona girerler (Yetim,2012).

3.2.4. Boyalarda kullanılan katkı maddeleri

Katkı maddeleri boyanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirmek, depolanmasını kolaylaştırmak, boyanın yüzeye uygulanmasını kolaylaştırmak, istenemeyen çevresel etkileri minimize etmek için kullanılmaktadır (Yetim,2012).

Çeşitli katkı maddeleri bulunmaktadır. Bunlardan bazıları:

Dispersantlar

Boya içerisinde birim maliyeti en pahalı hammaddelerin başında dispersantlar gelir. Pigmentin boya içerisinde homojen dağıtılmasına yarar.

Köpük kesiciler

Boya içerisinde bulunan havanın dışarıya atılmasını sağlar. Köpük kesici olarak ketoksimler tercih edilebilmektedir.

Çökme önleyiciler

Bağlayıcı içerisinde çözünerek homojen dağılım göstermeyen pigment ve dolgu maddelerin boya içerisinde çökmesini engelleyen katkı maddeleridir.

Plastifiyanlar

Boyanın yüzeye rahat uygulanmasını ve yumuşaklık sağlayan, boyaya viskoz bir yapı veren katkı maddeleridir.

Antibakteriyeller- Biyositler

Gemi yüzeyinde istenmeyen makro ve mikro yapıdaki organizmaların gemi yüzeyine tutunmasını engelleyen katkı maddeleridir. Metal yüzeyin korozyona dayanımını da artırmaktadır.

Diğer katkı maddeleri

Boyalarda yüzey gerilimini azaltmak için ıslatıcılar tercih edilmektedir. Boyanın akışını düzenlemek için reolojik katkıları kullanılmaktadır. Parlaklık istenmeyen durumlarda matlaştırıcılar tercih edilir. Son kat boyalarda dış ortamda duracak ürünler için UV dayanım istenmektedir. Böyle durumlarda boyaya UV ışıklardan koruyucu eklenerek boyanın uygulanan yüzeyde zamanla sararması engellenir. Genellikle televizyon gibi beyaz eşya üreticilerin tercih etmekte olduğu statik elektriği önlemek için elektrik direnci azaltan katkıları kullanılmaktadır (Yetim,2012).

3.2.5. Biyositler

Resmi gazete de 27 Temmuz 2019 tarihinde yayınlanan gemi boya yönetmeliğine göre; “Biyosit: Organik tutunma önleyici bir sistemde zehirleyici olarak kullanılan maddeyi” tanımlamaktadır (URL1). Biyositler antifouling boyalarda, deniz suyu içerisinde salınarak deniz taşıtı yüzeyinde önce mikro daha sonra makro-organizmaların tutunması engeller. Bu sayede yüzey üzerinde fouling oluşumu engellenmesi amaçlanır. Geçmiş yıllardan şimdiye kadar biyosit amacıyla kullanılan ağır metallerden en önemlisi Tribütülin (TBT) ‘dir. Dayanım performansı uzundur (5yıl) fakat deniz ekosistemine çok büyük zararları vardır. Bu nedenle kullanımı engellenmiştir. Biyosit olarak Tribütülin (TBT) yerini alacak alternatif biyosit arayışları devam etmektedir. Antifouling boyalarda biyosit seçiminde dikkat edilecek özellikler:

- Geniş spektrumlu aktivite,
- Canlılar üzerinde düşük toksisite,
- Suda düşük çözünürlük,
- Besin zinciri üzerinde birikim yapmaması,
- Ortamda kalıcı olmaması,
- Boya hammaddeleri ile uyumlu kullanılabilmesi,
- Uygun fiyat / performans göstermesidir (Olgun, 2021).

3.3. Boyaların Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması

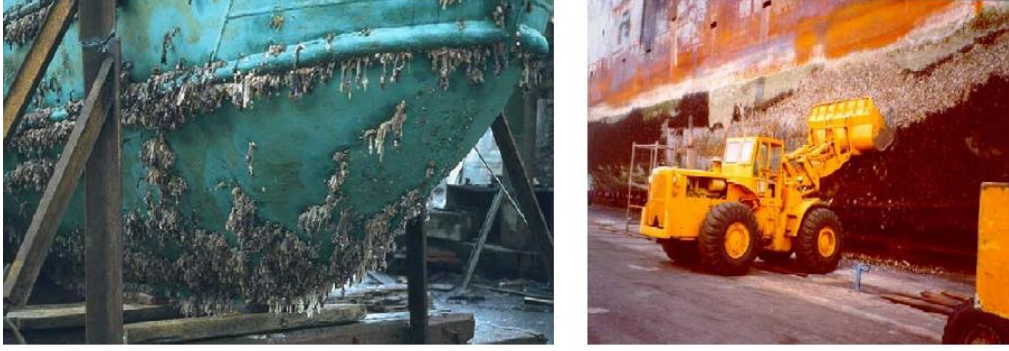
Boyanın uygulanacağı yüzey ve boyadan beklenen dayanımlar farklılık gösterdiği için boyalar kullanılacakları yere göre sınıflandırılmaktadır. Boyalar genel olarak inşaat boyaları, sanayi boyaları, gıda boyaları, ahşap boyaları, deniz boyaları, oto boyaları, uçak boyaları, mürekkep boyaları olarak gruplara ayrılırlar. Boyanın kullanılacağı alan değiştikçe boyanın bağlayıcısı, katkı maddeleri, çözücüsü ve pigmenti değişiklik göstermektedir (Tunçgenç, 2015).

Ürünün maruz kalacağı ve istenmeyen dış etkenlere göre kullanılacağı boya tipi değişmektedir. Uçak boyalarında basınca ve düşük sıcaklıklara dayanım ön planda iken, sanayi boyalarında korozyon ve UV dayanımı daha ön plana çıkmaktadır. Deniz boyalarında beklenen en önemli özelliklerden biri de antifouling özelliğidir.

3.3.1. Antifouling boya

Fouling

Denizlerde geminin suyla temas eden kısmında biyolojik kirlenme meydana gelir ve bu durum genellikle fouling olarak adlandırılır. Deniz suyunda istenmeyen mikroorganizmaların, bitkilerin ve hayvanların yüzeye tutunarak birikmesidir. Resim 3.1’de görüldüğü gibi özellikle gemi yüzeyleri söz konusu olduğunda bu biyolojik kirliliğin etkisi daha da büyümetedir.



Resim 3.1. Biyolojik kirliliğe maruz kalmış gemi yüzeyleri

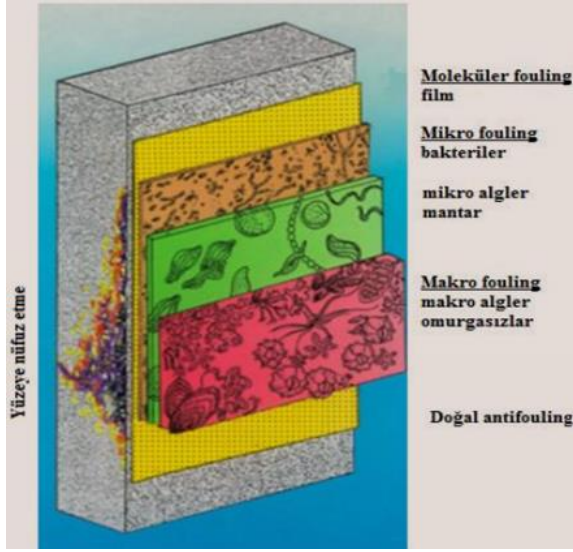
Geni üzerinde oluşan biyolojik kirlilik nedeni ile yüksek sürtünme direnci, gemide ağırlık artışı, geminin hızının azalması, manevra kabiliyetinin düşmesi gibi istenmeyen durumlara yol açmaktadır. Bu durum nedeni ile gemilerin yakıt tüketiminde % 40'lara ve ortalama maliyette %77'ye kadar artmaktadır. Bunlara ek olarak gemi üzerine tutunan yosun ve kabuklu organizmalar gemi yüzeyindeki boyanın bozulmasına ve böylece gemi yüzeyin kolayca korozyona uğramasına, renginin ve elektrik iletkenliğinin değişmesine neden olabilmektedir (Yebra ve arkadaşları, 2003).

Fouling olayı genelde durgun sularda gerçekleşir. Fouling oluşumunun hızı ve yoğunluğu suda bulunan mikroorganizma yoğunluğu, suyun tuzluluk oranı ve sıcaklığı, tekne yüzeyinin güneş ışınına maruz kalma süreleri, geminin limana girdiği mevsim ve limanda geçirdiği zamana bağlı olarak değişmektedir.

Yüzey üzerinde fouling olayı 4 aşamadan gerçekleşmektedir. Şekil 3.1'te fouling oluşumun aşamaları görülmektedir. Çizelge 3.2'de deniz yüzeyinde bulunan malzemeler üzerine deniz organizmalarının tutunma aşamalarını göstermiştir.

Fouling olayının birinci aşaması; Suda çözülmüş olan organik maddeler ve polisakaritler, proteinler gibi moleküller gemi suyun yüzeyine değer değmez gemi yüzeyine birikir ve fouling oluşumunun başlamışdır.

Fouling oluşumunun ikinci aşamasında bakteri ve tek hücreli canlılar birinci aşamanın gerçekleştiği yüzey üzerinde mikrobiyal bir film tabakası oluşturur.



Şekil 3.1. Fouling'in oluşum aşamaları (Demirel, 2012)

Bu aşamaya kaygan çamur tabakası da denmektedir. Yüzey üzerindeki bu canlılar makro fouling'e neden olan canlıların gemi yüzeyine yapışmasına olanak sağlayacak bazı kimyasallar salgılamaktadır.

Yüzey üzerinde mikrobik kolonilerin yapışkan salgıları, pürüzlülüğün artması istenmeyen alg sporları, deniz mantarı ve protozoalar gibi organizmaların daha fazla yüzeye yapışmasına neden olur. Fouling'in üçüncü aşamasını oluşturan bu durumda yüzey üzerindeki mikrobiyal filmde bakteriler, tüketiciler, çok hücreli birincil üreticiler gibi karışık bir mikroorganizma yapısı oluşur.

Fouling oluşumunun son aşamasında makro algler ve deniz canlılarının yüzeye tutunması ve burada büyümesinin oluşturduğu kısımdır. Son aşamada tekne yüzeyinde fouling oluşumu dikkate değer şekilde artmıştır. Bu durum tekne performansını düşürmektedir ve fazla yakıt tüketimine, hava kirliliğine, işgalci türlerin ekosistemi dışında yerlere taşınması gibi birçok olumsuz sonuç ortaya koymaktadır. 6 ay boyunca fouling'e maruz kalmış bir yüzeyde 150 kg/m^2 fouling oluşumu gözlenebilmektedir. Suya temas eden yüzeyin 40.000 m^2 olduğu düşünülürse bu değer 6.000 tonlara çıkmaktadır. Bu durumda geminin yakıt tüketiminde %50 ye varanlarda artışlar gözlenebilmektedir. Yakıt tüketimindeki bu artış atmosfere salınan CO_2 , SO_2 , NO_x gazlarında artışını paralelinde getirmektedir (Demirel, 2012).

Çizelge 3.2. Deniz organizmalarının deniz suyuna batırılmış yüzeylere tutunma aşamaları (Almeida ve arkadaşları, 2007)

İlgili süreçler	Bağlı organizmalar	Oluşan filmin doğası	Yaklaşık Başlatma süresi
1. Aşama Esasen fiziksel kuvvetler elektrostatik etkileşimler Brownian hareketi ve Van der Waals kuvvetleri gibi	Proteinler, polisakkaritler ve proteoglikanlar gibi organik moleküllerin "adhesyon" ve muhtemelen, bazı inorganik moleküller Bakteriler, örneğin <i>Pseudomonas putrefaciens</i>	Şartlandırıcı	1 dak
Aşama 2 Adı geçen türlerin, özellikle fiziksel kuvvetler tarafından geri dönüşümlü "adsorpsiyonu" ve bunların protozoonlar ve rotiferlerle etkileşime giren sonraki adhesyon	<i>Achnantes brevipes</i> , <i>Amphora coffeaeformis</i> , <i>Amphiprora paludosa</i> , <i>Nitzschia pusilla</i> ve <i>Licmophora abbreviata</i> gibi vibrio algınoyiticos ve diatomlar (tek hücreli algler)	mikrobiyal biyofilm	1-24 saat
Aşama 3 Daha büyük mikroorganizmaların düzenlenmesi yarıtcılardan, toksik maddelerden ve çevresel değişiklikler, daha kolay için gerekli besin maddelerini elde diğer mikroorganizmaların bağlanması	<i>Ulothrix</i> ve <i>Enteromorpha intestinalis</i> gibi mikroalg sporları ve <i>Vagiscela</i> sp., <i>Zoodhanium</i> sp. dahil protozoonlar. ve <i>Vorticella</i> sp.	biyofilm	1 hafta
4. Aşama Biyofilmin önceden varlığının ve onu oluşturan düzensiz mikrobiyal kolonilerin yarattığı pürüzlülüğün bir sonucu olarak , deniz makro organizmalarının larvaları gibi daha fazla partikül ve organizmanın yakalanmasında artış	<i>Balanus amphitrite</i> (<i>Crotocra</i>), <i>Laomedio exa</i> (<i>Coelenterata</i>), <i>Electra</i> kabuklular (<i>Brioso</i>), <i>Spirota borealis</i> (<i>Polychania</i>), <i>Mytilus edulis</i> (<i>Mollusca</i>) ve <i>Svela coriacea</i> (<i>Tunicata</i>) gibi makro organizmaların larvaları	deniz omurgasızlarının bağlanması ve gelişimi ve makroalglerin büyümesi	2-3 hafta

Antifouling boya'nın tarihçesi

Gemi yüzeylerini denizin biyokirliliğinden koruma zorunluluğu insanların gemileri bir taşıma aracı kullanması kadar eskidir. Çizelge 3.3 de görüldüğü gibi eski çağlardan beri, 19. Yüzyılın ortalarından önce balmumu, katran ve asfalt gibi doğal ürünler antifouling boya üretiminde kullanılmaktaydı (Almeida ve arkadaşları, 2007).

Çizelge 3.3. Geçmişten 19. Yüzyıla kadar Antifouling Ürünlerin Kullanımı (Almeida ve arkadaşları, 2007)

ULUS	Tahmini Tarih	Antifouling Ürünü
Eski Çağlar	Eski Çağlar	Balmumu, katran ve asfalt
Fenikeliler, Kartacahılar	M.Ö. 700	Zift ve muhtemel bakır kaplama
Fenikeliler	M.Ö. 700 M.Ö.500	Kurşun kaplama, mum yağı Yağ ile karıştırılmış arsenik ve kükürt kaplamaları
Yunanlar	M.Ö.300	Balmumu, katran ve Kurşun kaplama
Romalılar, Yunanlar	M.Ö.200- M.S.45	Bakır çivilerle kurşun kaplama
Vikingler	M.S.10	Mühür katranı
Çeşitli Irklar	1618–1625	Bakır, muhtemelen çimento, demir karışımı ile toz ve bir bakır bileşiği (sülfür) veya arsenik cevher
Çeşitli Irklar	18.y.y.	Bir zift tabakası üzerinde kurbanlık ahşap kaplama ve Hayvan saç Katran, yağ karışımları ile kaplanmış ahşap kaplama, çok sayıda metalik çivi ile kükürt ve zift alanları bir tür oluşturacak şekilde düzenlenmiş metalik kaplama
İngilizler	1758	Bakır kaplama

Çizelge 3.3. (devam) Geçmişten 19. Yüzyıla kadar Antifouling Ürünlerin Kullanımı (Almeida ve arkadaşları, 2007)

İngilizler	1786	Bakır ve çinko çivileri kullanarak bakır kaplama alaşım
İngilizler	19.y.y.	Bakır
Çeşitli Irklar	1758–1816	Çinko, kurşun, nikel, arsenik, galvanizli çelik ve antimon, çinko ve alaşımları, kalay, ardından bakır kaplı ahşap kaplama.
Çeşitli Irklar	1862	Bakır kaplama ile kaplanmış ahşap kaplama
Çeşitli Irklar	19.y.y. ortaları	Toksik madde (Cu, As veya cıva) içeren boyalar, oksit polimerik bir bağlayıcı (keten tohumu yağ, gomalak, kolofoni)

Antifouling boya

Fouling tabakasının oluşumunun önüne geçmek için uygulanan boya tiplerine antifouling boyalar denir. Antifouling boyadan beklenen özellik uygulandığı gemi yüzeyinde minimum sürtünme katsayısı oluşturma, yüzeyi temiz ve pürüzsüz kalmasını sağlamaktır.

Antifouling boyaların reçinesi vinilik, epoksi, akrilik v.b. gibi farklı türlerde olabilirken solvent, biyositler ve katkı malzemeleri çoğu antifouling boya üretiminde kullanılmaktadır. Antifouling boya üretiminde en önemli hammaddeler bağlayıcılar ve biyositlerdir. Antifouling boyanın kalitesi boya içerisinde kullanılan biyositlerin en uzun sürede ve kontrollü bir şekilde yüzeyden ayrılması ile ölçülür Çizelge 3.4.'de bazı antifouling türlerinden bahsedilmiştir (Yetim, 2012).

Çizelge 3.4. Antifouling boya çeşitleri

Antifouling Boya Çeşidi	İçerik
Toksit Pigmentler	Organometalik Bileşikler
Çözünabilen Matriksli Boyalar	Rosin İçeren Boyalar
Çözünemeyen Matriksli Boyalar ya da Kontakt Boyalar	Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler
Kendini yenileyen boyalar (SPC) - TBT(tri bütül tin) içeren (TBT-SPC) - Tin içermeyen (TF-SPC)	Metakrilat kopolimerleri
Kalaysız-kontrollü tükenen boyalar (TF-CDP)	Rosin ve başka reçineler içeren boyalar
Hibrit boyalar	Mikrofiber, nanokapsül
Biyosit içermeyen boyalar	Sillil akrilatlar, florlu polimerler

Toksit pigmentler

Toksit pigmentlerde bağlayıcı olarak ketentohumu yağı, katran, vernik kullanılırken solvent olarak, nafta, terebentin yağı, benzen v.b. gibi hammaddeler kullanılmış. Antifouling boya yaparken 1990 yılının başlarına kadar biyosit olarak Hg, As, Sn, Pb, Cu ve oksitleri gibi organometalik bileşikler kullanılmıştır. Biyositler polimerik bir ortamda disperse edilerek boya içerisinde kullanılmaktaymış (Yetim, 2012).

Çözünebilen matriksli antifouling boyalar

Çözünebilen matriksli antifouling boyaların bağlayıcıları rosin ve kolofon bağlayıcı türlerinden tercih edilmekteydi. Rosin çam ağacından elde edilen bir malzemedir ve deniz suyunda çözünmektedir. Çoğunlukla abietik, levipomarik, pimarik, dihidroabietik ve dehidroabietik asit şeklinde bulunabilmektedir. Rosin içeren boya ile boyanmış gemi kısa süre içerisinde denize indirildiğinde zamanla yüzeyde oluşacak oksitlenmeyi önlemektedir.

Rosin reçineler zamanla boyalı yüzeyden kontrollü bir şekilde ayrılmaya başlar. Su içerisindeki çözünme hızının ve kırılma gücünün önüne geçmek için plastikleştirici ve yardımcı bağlayıcılar kullanılır. Biyosit olarak da Cu, Fe, Zn oksit gibi zehirli pigmentler bu tip boyalarda kullanılır. Bu boya türleri 10-12 ay gibi çok uzun olamayan dayanım göstermektedir (Almeida ve arkadaşları, 2007; Yebra, Kiil, Dam-Johansen, 2004).

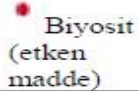
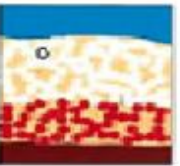
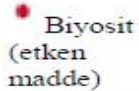
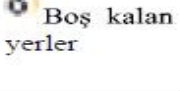
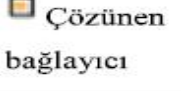
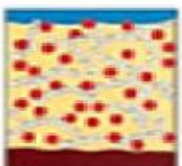
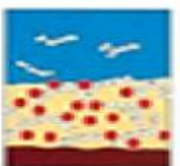
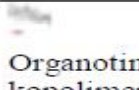
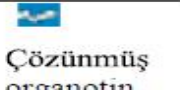
Çözünmeyen matriksli ya da kontakt antifouling boyalar

Çözünmeyen matriksli ya da kontakt antifouling boyaların bağlayıcı türleri akrilik, viniller ya da klorlu kauçuk polimerlerdir. Bu polimerlerin özellikleri molekül ağırlıkları büyüktür, deniz suyu ile temas ettiğinde erozyona uğramaz ve çözünmeyen polimerlerdir. Gemi deniz suyuna indirildiğinde boya içerisinde bulunan ve suda çözünen pigmentler çözünerek suya karışır. Reçineleri suda çözünmediği için reçinede bir deformasyon söz konusu olmaz. Bu tip boyaların ömürleri yaklaşık 12-18 ay gibi çok uzun olamayan dayanım süreleridir (Almeida ve arkadaşları,2007)..

Kendini yenileyen antifouling boyalar (SPC)

Bu tip boyaların bağlayıcıları, metil ile metakrilat polimerleri ve Tin içeren, içermeyen ile metakrilatların reaksiyonu sonucu oluşur. Antifouling boyaların çalışma prensipleri genel olarak çizelge 3.5.' de gösterilmektedir (Almeida ve arkadaşları, 2007).

Çizelge 3.5. Antifouling boyaların çalışma prensibi

Boya tipi	Ana bileşen		Yarılanma ömrü başlangıcı	Yarılanma ömrü	Yarılanma ömrü sonu
	Bağlayıcı	Pigment/ Biyosit			
Çözünebilen matriksli boyalar	Kolofon reçine ve diğerleri	Bakır, arsenik, çinko, civa yada demir oksitler			
					
Çözünmeyen matriksli yada kontakt boyalar	Akrilik reçineler, vinilik reçineler yada klorlu kauçuk polimerler	Organo metalik bileşen içeren yada içermeyen bakır ve çinko oksitler			
					
Self-polishing boyalar (TBT-içeren)	TBT grupları akrilik ana zincirine bağlı gruplar	Çinko oksit ve çözünmeyen pigmentler yada bakır oksit tri organotin ve ko-biyositler			
					

TBT(tri bütül tin) içeren kendini yenileyen antifouling boyalar (TBT-SPC)

Metil metakrilat polimerlerinin TBT metakrilat polimerlerinde ester bağlarıyla bağlanması ile oluşan kopolimerlerdir (Tunçgenç,2015).

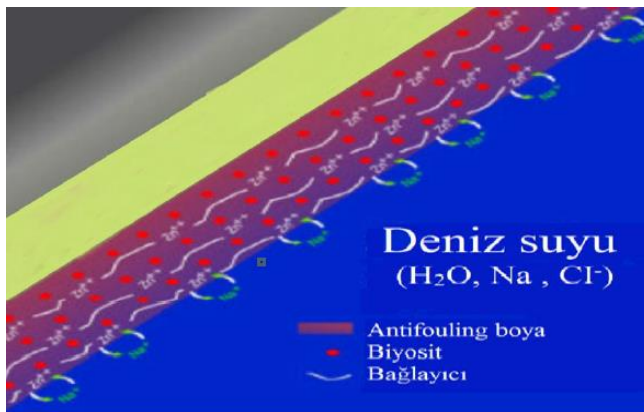
Antifouling boya ile boyanmış gemi yüzeyi deniz suyu ile temasa geçmeye başladığında boya içerisinde disperse olmuş çözünebilir pigmentler deniz suyuna geçmeye başlar. TBT metakrilat ve metil metakrilat kopolimerleri hidrofobik olduğu için boyalı gemi yüzeyi kısmı korunarak boya yenilenmiş olur. Bu tip boyaların incelme oranları 5-20 mikron mertebelerindedir (Tunçgenç,2015).

TBT SPC boyalar ömürleri 5 yıl veya daha fazla olabilmesi, yeniden boyanabilmesi avantajları, aktif yüzeyin sürekli yenilenmesi, kendi kendini parlatması gibi avantajları mevcuttur (Demirel, 2012).

Kendini yenileyen ve tin içermeyen antifouling boyalar (TF-SPC)

Bu tip boyaların bağlayıcıları akrilik ana zincire akrilat gruplarının yan grup olarak bağlanması ile elde edilen kopolimerlerdir. TF SPC boyaların bağlayıcılarının akrilat çözünürlüğüne göre 2-3 yıl arasında performans gösterebilmektedir.

Bu tip boyaların reçinelerinde ilk olarak kimyasal reaksiyon hidroliz ya da iyon değişimi, sonraki adımda fiziksel çözünme veya hidrotasyon gerçekleşir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi antifouling boya içerisindeki çözülebilen pigmentler ve biyositler deniz suyuna, deniz suyundaki iyonlarda boyaya geçiş yapar. Bağlayıcılar zamanla fiziksel erozyona uğrayarak incelmeye başlar (Tunçgenç,2015).



Şekil 3.4. Boya içerisindeki biyositlerin deniz suyuna geçişi

Kontrollü tüketimli polimerler (CDP)

1980'li yılların sonlarına doğru kalay içermeyen antifouling boyalar ticari olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Biyosit salınımında bağlayıcı veya türevleri kullanılmıştır (Demirel,2012). Çözünebilen matriksli boyaların bağlayıcıları zamanla çözünme oranı kontrol edilerek geliştirilmiştir (Tunçgenç,2015). Bu tip boyalardaki solvent içeriği %60lara kadar çıkabilmektedir. Bu tip boyalarda çözünme fiziksel olarak gerçekleşir (Demirel,2012). Biyosit olarak Cu, Fe, Zn oksit gibi zehirli pigmentler kullanılır (Tunçgenç,2015). Boya yüzeyi zamanla incelmekte ve yüzey pürüzlülüğü 75 mikrona kadar artmaktadır. Bu boyalar düşük fouling oranı olan bölgelerde kullanım için uygundur (Demirel,2012).

Hibrit boyalar

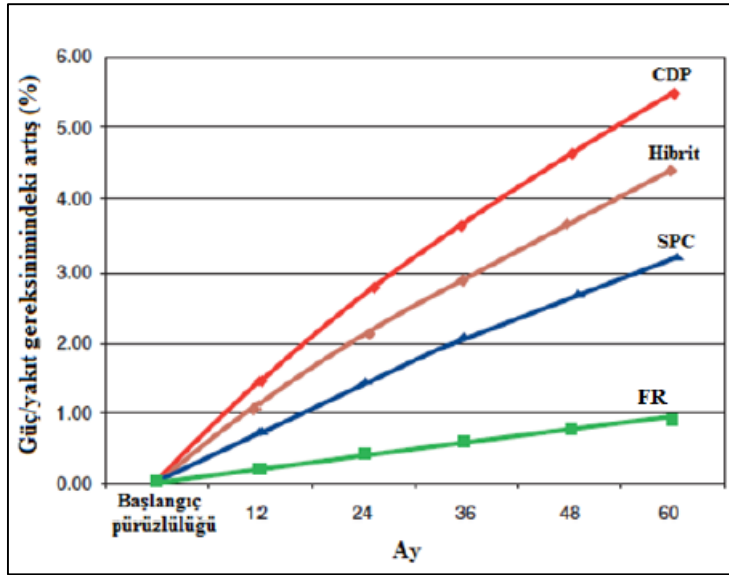
Reçinelerinde boyayı homojen yapan nano boyutlarda akrilat kapsüller, mikrofiberler gibi maliyetli hammaddeler kullanılır. Bu ürünler den yüksek performans beklenir. Kullanılan teknolojik hammaddeler nedeni ile de pahalı boyalardandır (Tunçgenç,2015). Bu tür boyalar VOC (Volatile Organic Compound) katı madde miktarları fazladır içermektedir. Performans olarak 3-5 yıl arasında kullanım süreleri mevcuttur (Demirel,2012).

Biyosit içermeyen boyalar

Son yıllarda çevreyi korumak amacı ile biyosit içermeyen ve toksik olmayan antifouling boya geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır (Demirel,2012). Bu tür boyalarda performansı iyi olan, ileri teknolojik, düşük yüzey enerjili, gözeneksiz polimerler kullanılır. Tercih edilen polimerler arasında sillil akrilat, florlu polimerler mevcuttur. Uygulandığı yerde pürüzsüz bir yüzey oluşturur ve yüzeyde kayganlık özelliği sağlar. Genellikle yüksek hız ve performans beklenen yüzeylere uygulanır. Bu boyaların maliyetleri çok yüksektir (Tunçgenç,2015).

Fouling giderici (FR) boyalar biyosit içermeyen boya türü olarak en çok bilinen türüdür. Bu boyaların amacı yüzeye yapışacak istenmeyen organizmaların yapışma kuvvetlerini azaltarak geminin hareketi ile beraber tekne yüzeyinden ayrılmasını sağlamaktır. Sentetik polimerler *fouling* giderici boyalarda çok sık kullanılır. Son yıllarda sentetik polimerlerle beraber silikon polimerlerde kullanılmaktadır.

Fouling giderici boyalar denize biyosit salınımı yapmaz, kuru havuzlarda toksik madde bırakmaz. Uzun süreli fouling kontrolü sağlar. Performansları iyidir, 5 yıl ömürleri bulunmaktadır. Bakım masrafları azdır. Kimyasal olarak daha dayanıklı boyalardır. Standart antifouling boyalardan daha hafiftir. Şekil 3.5.'de farklı türlerde antifouling boya türleri ile gemi yakıt / güç performansı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi uygulanması en avantaj sağlayacak boyalar *fouling* giderici boyalardır (Demirel,2012).



Şekil 3.5. Antifouling boya tiplerinin geminin güç veya yakıt gereksinimindeki tahmini artış miktarı (Demirel,2012).

Antifouling boyalar ile ilgili yasal düzenlemeler

Antfouling boyalarda kullanılan TBT'nin deniz canlıları üzerindeki zararı 1970 lerde Fransa'daki ıstiridye çiftliklerinde ıstiridye ölümlerinin ve ıstiridye kabuklarındaki deformasyonların görüldüğünde anlaşılmaya başlanmış ve dikkat çekmiştir. Bu sebeple 1982 yılında Fransa'da çıkan yasa ile 25m'den küçük deniz taşıtlarında TBT içerikli boyaların kullanılması yasaklanmıştır (Demirel,2012). TBT'li Antifouling boyalar özellikle gastropoda ve bilvalvia sınıfından canlılar üzerinde hormonal etkileri gözlenmiştir. Ortamdaki TBT miktarı ~1 ng/L olduğu zaman Imposeks yani dişi gastropodlarda erkek üreme organı oluştuğu gözlenmiş ve kısırlık meydana getirmiştir. Imposeks daha sonra bütün dünyada 63 cinsten 118 gastropod türü üzerinde araştırılmış. Türlerin çoğunda geriye dönüşümsüz olarak kısırlık ve cinsiyet değişimi görülmüştür (Kırlı, 2005: 18(3):517-528). Bu olay sonrası 1987'de İngiltere'de, İngiltere'yi takiben 1988'de Amerika Birleşik

Devletleri'nde, 1989'da Kanada'da, Avustralya'da ve Avrupa Birliği'nde de küçük deniz araçlarında TBT kullanımı kısıtlaması getirildi. Tüm çalışmalara rağmen bu yıllarda ticari gemilerde TBT kullanımı kısıtlanamadı.

1988 yılında Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO)'nün Deniz Çevresi Koruma Komitesi'nde antifouling boyalardaki deniz yaşamına zararlı etkisini vurgulamış ve Kasım 2001'de sonuç kararı yayınlanmıştır (Demirel,2012). Uluslararası Denizcilik Örgütü genel Kurul Karar Tutanağında da belirtildiği üzere, Gemilerde Zararlı Kirlenme Önleyici Sistemlerin Kontrolüne İlişkin Uluslararası Sözleşmeyi 2001 yılında kabul etmiştir. Bu kararnamede antifouling sistemlerin kontrolü ile ilgili alınan kararlar;

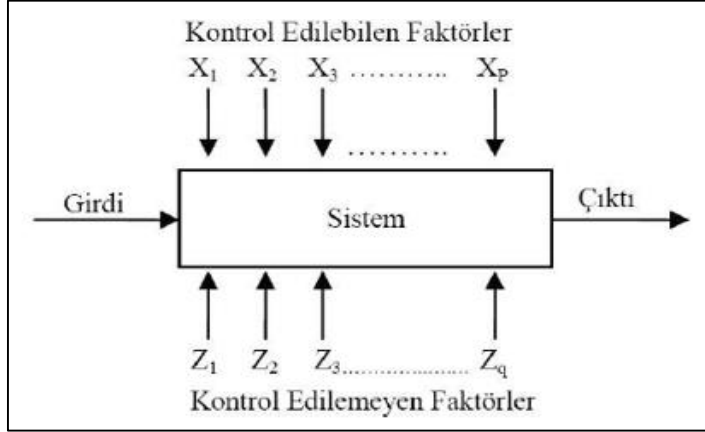
- 1 Ocak 2003 tarihinden itibaren deniz araçlarına uygulanacak boyalarda TBT içerikli antifouling boyaların uygulanması yasaklanmıştır. Bu tarihten itibaren sadece yeni veya tamir amaçlı boya uygulamalarında TBT'li boya kullanımı yasaklanmıştır.
- 1 Ocak 2008 tarihi itibari ile deniz taşıtının yüzeyinde TBT içerikli boyanın bulunması yasaklanmıştır. Bu tarihten itibaren hiçbir deniz taşıtı üzerinde TBT'li boyanın bulunamayacağı, eskiden bulunmakta ise yüzeyden sökülüp yeni TBT'siz antifouling boya uygulanmasına karar verilmiştir (IMO, 2001).

Bu gelişmelere istinaden Avrupa Birliğinde 1 Ocak 2003'ten itibaren Avrupa Birliği bayraklı gemilerde TBT kullanımı yasaklamış, Avrupa birliği kararından 2 ay sonra Mart 2003'te Avustralya da TBT içeren boyalar kullanan gemilerin sicil kayıtları iptal edilmiştir.

Türkiye'de 27 Temmuz 2019 tarihinde Sayı: 30844 sayılı kararname ile resmi gazetede yayınlanan gemi boya yönetmeliğine göre boyu 24 metre ve üzeri veya 400 groston ve üzeri gemilerde Türk veya yabancı bayraklı gemiler üzerindeki AFS boyalarında biyosit olarak kullanılan organotin bileşikli boyaların gemilere uygulanamayacağı kararına bağlanmıştır (URL11).

4. YÜZEY CEVAP METODU

Çoğu sistemlerde girdi(ler), girdileri çıktı haline dönüşmesine sağlayan ekipmanlar ve çıktı(lar) söz konusudur. Şekil 4.1.'de bir sürecin genel gösterimi çizilmiştir.

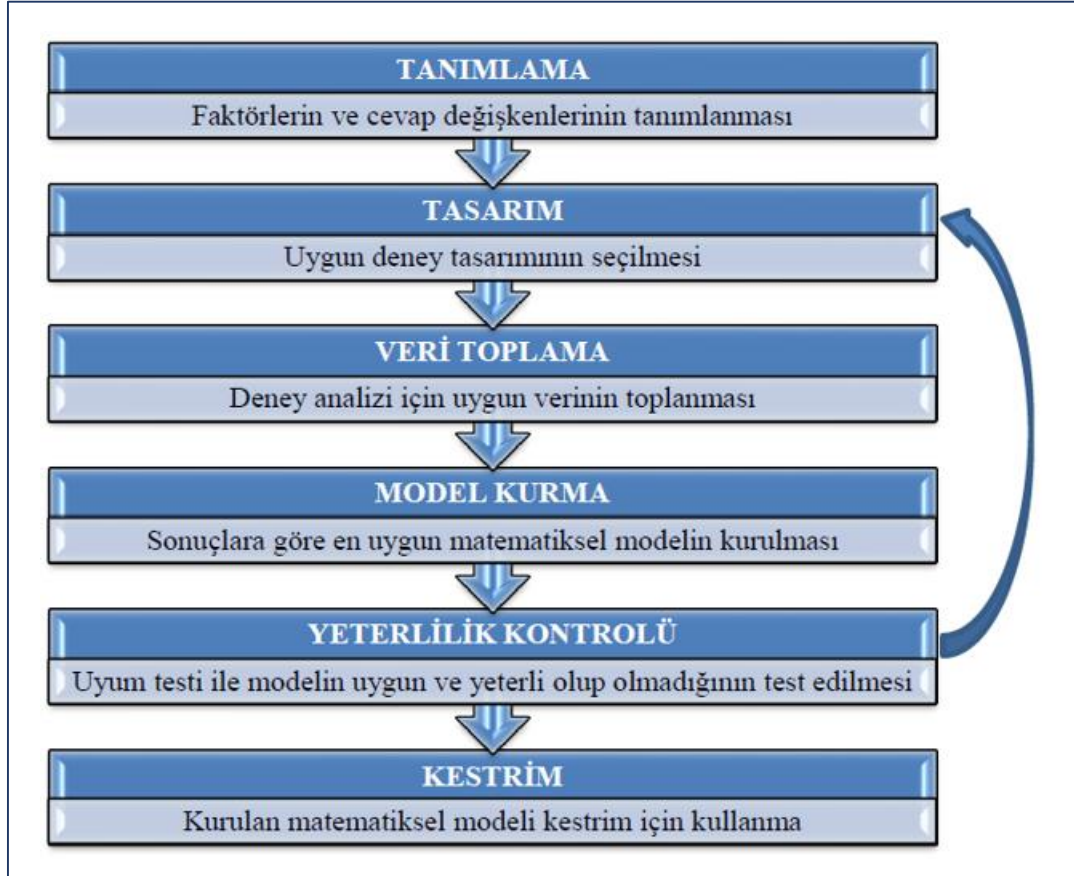


Şekil 4.1. Bir sistem veya sürecin genel gösterimi

Buna ek olarak bu sistemler üzerinde etkisi olan faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerin bazıları kontrol edilebilirken, bazıları kontrol edilememektedir ve sistemin çıktısının üzerinde nitel ve nicel olarak etki etmektedir. Sistemin kontrol edilebilirliği açısından bu faktörlerin çıktı üzerindeki etkisini incelemek ve kontrol edilebilen değişkenlerin (bağımsız değişkenler) çıktı üzerindeki etkisinin optimum seviyeye getirmek için çalışmalar yapılmalıdır. Yüzey cevap metodu, matematiksel ve istatistiksel teknikleri bir arada kullanarak bir sistemde ilgilenilen bir veya daha fazla tepkinin birkaç değişken tarafından etkilendiği ve amacının bu tepkiyi optimize etmek olduğu problemlerin modellenmesini ve analizini yapmaktadır. Yüzey cevap metodu sayesinde kontrol edilebilen bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni veya değişkenleri üzerindeki etkisini bulmak ve faktör değerlerinin kombinasyonları arasından cevap değişkenlerini optimum seviyeye taşıyacak kombinasyonu bulmak hedeflenir (Boyacı,2015).

Yüzey cevap metodunun kullanım amacı hem mevcut ürünün tasarımında hem de yeni ürünlerin formüle edilmesinde istatistiksel ve matematiksel teknikler ile süreçleri geliştirmek, iyileştirmek ve optimize etmektir (Myers ve diğ., 2009).

Yüzey cevap metodunda ilk olarak kontrol edilebilir bağımsız değişkenler belirlenir. Bu adımdan sonra, yüzey cevap metodunda deney tasarımı için uygun bir sistem belirlenir. Bir sonraki adımda regresyon, modelleme ve optimizasyon teknikleri iç içe kullanılır (şekil 4.2).



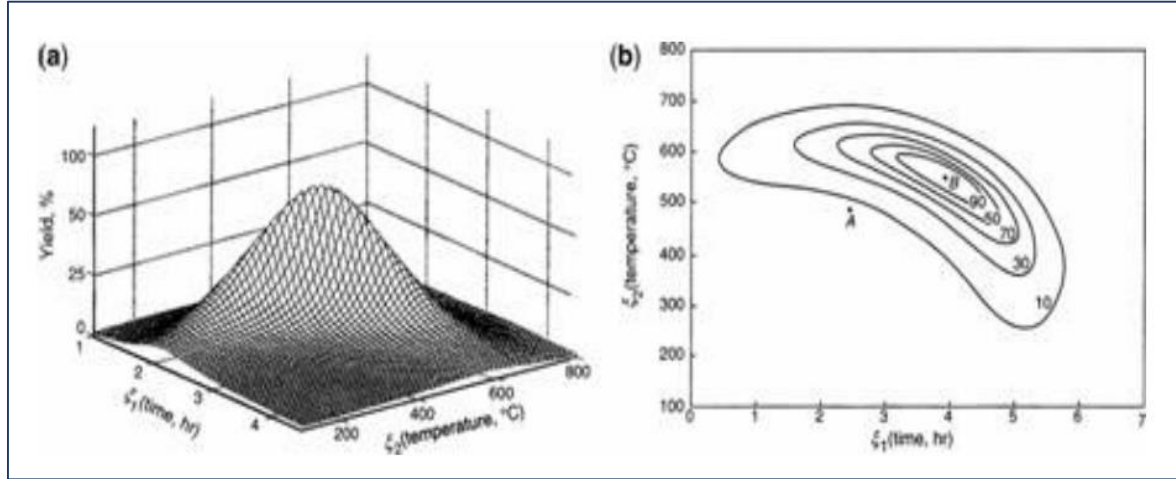
Şekil 4.2. Yüzey cevap metodunun adımları

Yüzey cevap metodun sayesinde seçilen kontrol faktörlerinin yanıt değişkenleri üzerindeki tek tek ve birlikte etkileri görülebilmektedir. Bu metot, deney tasarımlarında kullanılarak deney sayısını azaltarak, optimum çalışma aralığını göstermektedir (Boyacı,2015).

Yüzey cevap metodunun en kapsamlı uygulamaları endüstrilerdir. Bu yöntem, girdi değişkenleri ürünün performansını, sürecin ölçüsünü veya kalite özelliklerini etkilediği için bu ölçüt ve özelliklere yanıt aramaktadır. En gerçek dünya RSM uygulamaları birden fazla yanıt içerecektir. Mühendisler ve bilim adamları tarafından deneylerde veya testlerde giriş değişkenleri bazen bağımsız değişken olarak adlandırılır.

Şekil 4.3 Bir kimyasal işlemde cevap değişkeni verimi (y) ve iki proses değişkeni (veya bağımsız değişkenler) reaksiyonu süre (ξ_1) ve reaksiyon sıcaklığı (ξ_2) arasındaki ilişki

grafiksel olarak gösterimi. Her bir değer için ξ_1 ve ξ_2 değerine karşılık gelen bir y verim değeri vardır. Cevap veriminin bu değerlerini, zaman-sıcaklık düzleminin üzerinde yer alan bir yüzey olarak görebiliriz.



Şekil 4.3. (a) Teorik yüzey cevap, kimyasal bir prosesin verimi ile kimyasal proses değişkenleri reaksiyon süresi (ξ_1) ve reaksiyon sıcaklığı (ξ_2) arasındaki ilişki, (b) Teorik yüzey cevap kontur grafiği

Yüzey cevap metodolojisi alanı keşfetmek için deneysel stratejiden yararlanır. Prosesin veya bağımsız değişkenin (burada değişkenler ξ_1 ve ξ_2), ampirik istatistiksel modelin geliştirilmesi için uygun bir yaklaşım ilişkisi geliştirmek verim ve süreç değişkenleri arasında ve seviyelerini veya değerlerini bulmak için optimizasyon yöntemleri istenen değerleri üreten ξ_1 ve ξ_2 proses değişkenlerini cevaplar (bu durumda verimi en üst düzeye çıkarır) (Myers ve diğ., 2009).

Optimum bir yüzey cevap metodu:

- Hedeflenenlerin açık bir şekilde ifade eder,
- deneyimizi etkileyecek değişkenlerin belirler,
- deneyimizdeki kısıtlamaların dikkate alır,
- a 'dan c' ye kadar verilen tüm algoritmaların bir kombinasyonunu çıkarır (Khuri, 2006).

4.1. Yüzey Cevap Yönteminin Tarihi ve Literatür Araştırması

Yüzey cevap metodu ilk olarak Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir (Koç ve diğ., 2009). Box ve Wilson'dan önceki çalışmalarda yüzey cevap üzerinde durulmamış, cevap eğrileri

üzerinde durularak modelleme çalışmaları yapılmıştır. Cevap eğrilerinin ilk uygulama alanı hayvan ve bitkilerin büyümelerini belirtmek için *büyüme eğrileri* yerine kullanıldığı görülmektedir (Baş, 2010). Yüzey cevap metodu Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ‘Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması’ adı ile tanımlanmıştır (Koç ve diğ., 2009). Box ve Wiloson "Bu yöntemlerin denemenin sıralı olduğu ve hatanın oldukça küçük olduğu alanlarda diğerlerinde değerli olacağına inanıyoruz" demiştir (Khuri, 2006). Bu metod ilk olarak kimya endüstrisine adapte edilmiştir. Box ve Wilsondan sonra bu metot ile Myers ve Montgomery üzerinden çalışmalar yapmış ve yüzey cevap yöntemini, sistemlerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir arada değerlendirildiği bir metot olarak tanımlamıştır (Koç ve diğ., 2009). Box ve Wilson yüzey cevap metodunu endüstriyel deneyler için kullanmışlardır (Boyacı, 2015).

Deney tasarımları Myers ve arkadaşları tarafından yüzey cevap metodu ile birleştirilerek,

- Optimum çalışma değerlerin belirlenmesi ve farklı deneysel çalışmalara ilişkin performans karşılaştırma düşüncesinin sunulması,
- Optimizasyon tekniklerinin yüzey cevap metodunun içine girmesi ve en iyi noktaların bulunmasında en hızlı çıkış yönteminin benimsenmesi,
- Merkezsel bileşik tasarımların istatistik literatürüne kazandırılmasıdır.

Bu çalışmalardan sonraki yıllarda yüzey cevap metodu hızla gelişim göstermiştir. Hill ve Hunter (1966) tarafından ikinci dereceden tasarımlar, dönersel tasarımlar gibi birçok alanda tasarımlar geliştirilmiştir (Baş, 2010)

1985 yılında Hahn, istatistiksel çalışmalar için bilgisayar destekli deney tasarımlarından yararlanılabileceğini belirtmiştir.

Yine aynı yıl (1985) Snee deneysel tasarımlarda bilgisayar kullanımı üzerinde çalışmalar yaparak, öneminden bahsetmiştir. Bu çalışmalarda bilgisayarın avantajlarını;

Sıralanmış ve kodlanmış deneysel tasarımlar kitaplarda saklanması yerine bilgisayar içerisinden sistemli olarak oluşturulup ve saklanabileceğini, bu sayede literatür araştırması yapma zorunluluğu kalkacaktır. Bazı durumlarda tasarımın kullanıcı yerine bilgisayarlar

tarafından yaratılması deney modelinin kalitesini artıracak ve optimum çalışma denklemleri oluşturulmasına yardımcı olacaktır.

1993 yılında Coleman ve Montgomery, endüstriyel deneysel çalışmalarda problemin anlaşılması, deney tasarımının yaratılması, deney değişkenlerinin belirlenmesi, deneyin gerçekleştirilmesi ve tam olarak ifade edilmesi, deneysel verilerin analizi ve sonuçlarının değerlendirilmesi adımlarını tanımlanmıştır. Deneyi planlayan kişinin bilgi ve tecrübesinin yetersizliğinden dolayı birçok endüstriyel çalışmaların planlandığı gibi gitmediği analiz etmiştir.

1997 yılında Tavanai ve arkadaşları yüzey cevap metodu kullanarak çorap fabrikaları için büküm tekstüre prosesinde poliamid 6.6 ipliğe olan etkilerini araştırmıştır.

1999 yılında Montgomery ve Runger, mühendisler ve bilim insanları için önem arz eden üretim proseslerinin geliştirebilmeleri için deney tasarımlarının uygulama alanları için proses karakterizasyonu, optimizasyonu ve ürün tasarımı olduğunu vurgulamıştır.

Yüzey cevap metodu 1990 yıllarından sonra farklı uygulamalarda kullanılmıştır.

- Tıp, kimya ve ilaç sanayisinde kullanılmıştır,
- Gıda sektöründe kullanılmıştır,
- Bilgisayar ve otomotiv sektörlerinde kullanılmıştır (Boyacı, 2015).

Sonraki çalışmalarda Köksoy (2001), Allen ve Yu (2002), Forrester ve arkadaşları (2003), Goos ve Donev (2005), Onn ve Lee (2006), Hanrahan ve Lu (2006) tarafında yüzey cevap metodu geliştirilmiştir (Baş, 2010).

2003 yılında Dutta ve Banerjee, 2004 yılında Gomes ve Awruch, 2006 yılında Baş ve Boyacı çalışmalarında yüzey cevap metodunun yapay sinir ağları gibi diğer yöntemler ile karşılaştırmaları konularında çalışmalar yapmıştır. 2004 yılında Rohani ve Signh yüzey cevap metodunda yerel ve genel optimum noktalar arasındaki ilişkiler incelenmiştir. 2010 yılında Khuri ve Mukhopadhyay metodun gelişme evrelerinden bahsetmiştir (Boyacı, 2015).

4.2. Yüzey Cevap Metodunun Temel Elemanları

Yüzey cevap metodunda; etkenler (faktörler), cevap değişkenleri, cevap fonksiyonu, yüzey cevabı, yüzey cevabın kontur ve grafikleri, deneysel (experimental) ve işlevsel (operational) alanlar önemli yer tutmaktadır. Bu elemanların daha detaylı açıklanması sistemin anlaşılması için önemli yer tutmaktadır (Boyacı, 2015).

4.2.1. Bağımsız değişkenler

Bağımsız değişkenler deneyi yapan kişinin kontrol edebildiği değişkenlerdir (Boyacı, 2015).

Proses üzerinde etki eden değişkenler bağımsız değişkenler, yanıtlar ise bağımlı değişkenler olarak adlandırılmaktadır. Birçok yüzey cevap metodu problemlerinde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki denklemin matematiksel açılımı bilinemediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Prosesin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak uyum sağlıyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yüzey cevabında bir eğrilik varsa, yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır (Koç ve diğ., 2009).

4.2.2. Cevap değişkenleri

Cevap değişkenleri deney prosesinin sonuncunda elde edilen çıktının bir karakteristiğidir. Örneğin ekmek üretim prosesinde cevap değişkenleri olarak ekmeğin kalite karakteristiklerinden ekmeğin şeklinin istenen biçimde olması, gözenek yapısı, tadı, kokusu gibi özellikler tercih edilebilir.

Deneysel çalışmalarda cevap değişkeni bir tane veya birden fazlada olabilir. Cevap değişkeni birden fazla ise buna çok yanıtlı yüzey cevap metodu denmektedir. Bu tür çalışmalarda cevap değişkeninin optimize edebilmek istene bilirlilik fonksiyonu (İF) kullanılabilir (Boyacı, 2015).

4.2.3. Gerçek cevap fonksiyonu

Deneylerde ürün, proses veya sistemi içeren cevabın y 'ye bağlı $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ kontrollü girdi değişkenlerinin ilişkisi:

$$Y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (4.1.)$$

Y cevap değişkeninin gerçek değerini temsil eder. Cevap fonksiyonu olan f bilinmiyordur ve çok karmaşıktaki olabilirken, ε terimi f in içinde kapsamayan ölçüm hataları gibi diğer girdileri temsil eder. Bunlar proses veya sistemin en başında var olanlardır. ε , σ^2 nin bir varyasyonu olarak ele alınır ve değerini istatistiksel bir hata olarak varsayarak sıfır varsayılır.

$$\begin{aligned} E(y) &= \eta = E(f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)) + E(\varepsilon) \\ &= f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \end{aligned} \quad (4.2.)$$

$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ değişkenleri Selsiyus derecesi ($^{\circ}\text{C}$), inç kara başına pound (psi) doğal ölçüm birimlerini ifade ettiği için doğal değişkenler olarak belirtilmektedir.

Çoğu yüzey cevap metodunda doğal değişkenleri $x_1, x_2, \dots, x_k$ gibi boyutsuz olarak tanımlanan değişkenlere dönüştürülür. Bu nedenlerle gerçek yüzey cevap metodu:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (4.3.)$$

olarak tanımlanır (Myers ve diğ., 2009).

Eşitlik (2.3) teki değerler , $k = 1$ olduğunda bir eğri $k = 2$ olduğunda bir yüzey ve $k > 2$ olduğunda bir hiper yüzey oluşur. Birçok yüzey cevap model çalışmasında, cevap ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmemektedir ve gerçek fonksiyonel ilişki bulunmaktadır. Cevap, girdi değişkenlerinin lineer fonksiyonu ile yeterli miktarda temsil edilebiliyorsa, yaklaşım fonksiyonu birinci derece model oluşur (Özler,1997). Bu iki bağımsız değişken olduğu durumlarda birinci model

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \text{ olarak formüle edilir (Myers ve diğ., 2009).}$$

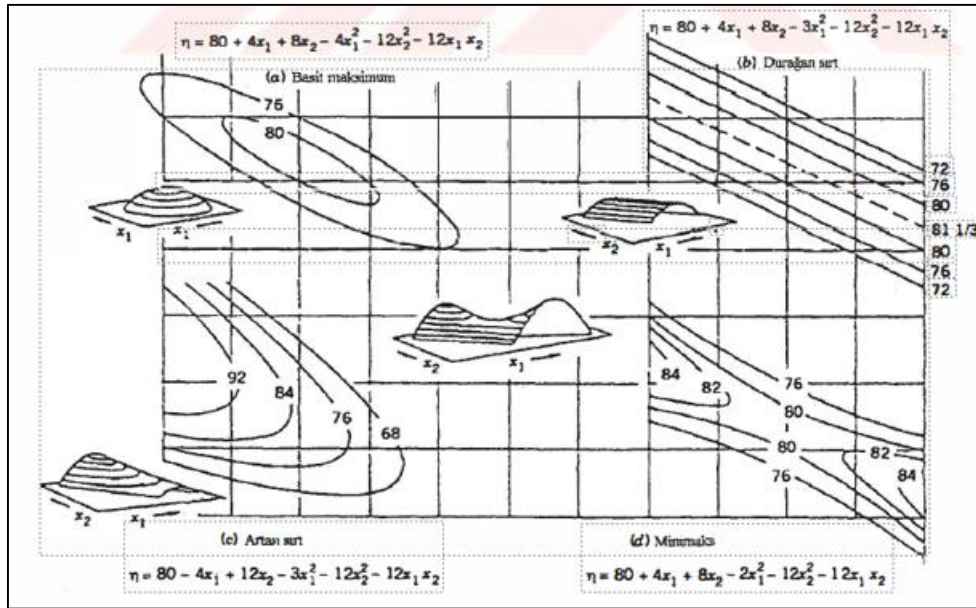
Eğer çalışmada lineer olmayan eğrisel bir bağlantı varsa ikinci derece bir polinomiya gibi daha üst dereceden bir bağlantı kurulması söz konusudur (Özler,1997).

İki bağımsız değişken olduğunda ikinci model

$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$ olarak formüle edilmektedir (Myers ve diğ., 2009).

Yüzey cevap metodunda en sık kullanılan yöntem ikinci dereceden modeldir. Myers ve Montgomery (1995: s. 7) İkinci dereceden modelin en sık kullanılmasının sebebini 3 maddede tanımlamıştır.

- ikinci derece model oldukça esnektir ve değişik tipteki fonksiyonel formları tanımlayabilir. Böylece gerçek cevap yüzeyine yeterli bir yaklaşım sağlanabilmektedir. Şekil 4.4'de ikinci derece model ile türetilen değişik cevap yüzeyleri ve eş yükselti eğrisi verilmiştir.
- İkinci derece modeldeki parametrelerin (B'lar) tahminlenmesi kolaydır. Bu nedenle en küçük kareler metodu kullanılabilmektedir.
- İkinci derece model kullanılmış ve problemlerinin çözümünde başarılı sonuçlar verdiği birçok çalışma bulunmaktadır (Özler, 1997).



Şekil 4.4. İki değişkenli ikinci derece model ile tanımlanan bazı yüzey örnekleri (Özler, 1997)

Bağımsız değişken sayımızın 3 e çıktığı durumlarda birinci yüzey cevap modeli

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon \text{ olarak formülüne edilir.}$$

Eş. 2.1’de;

Y = yanıt değişkeni (bağımlı değişken)

x_i = tahmin edicileri (bağımsız değişkenler)

β_0 = regresyon denklem sabitini

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ = Kısmi regresyon katsayıları (Bilinmeyen parametreler)

(örneklem regresyon denklemiyle kestirimleri elde edilir.)

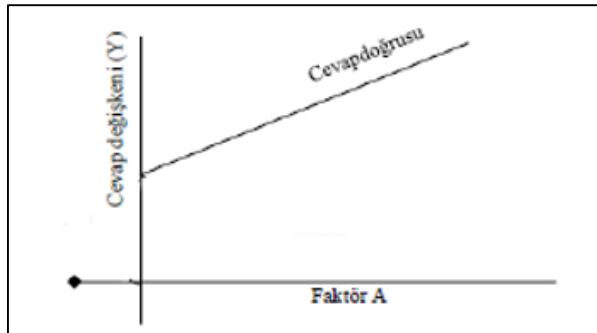
ε =hata

Yanıt değişkenine etkisi olduğu tahmin edilen k tane regresyon tahmincisini içeren çoklu regresyon modeli,

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{olarak formülize edilir (Tekindal,2009).}$$

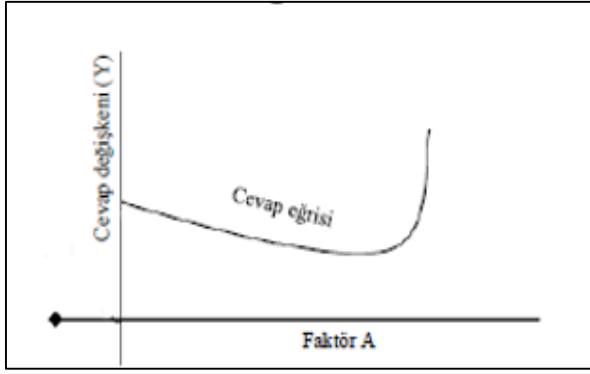
4.2.4. Yüzey cevap grafikleri

Yüzey cevap grafikleri modeldeki fonksiyonları görsel hale getirilmesinde ve daha net anlaşılmasına yardımcı olmak için kullanılır. Tek bir grafik üzerinden birçok veriyi aynı anda görmemizi sağlayarak tüm sistem hakkında bize öngörü sunar. Grafiklerde iki bağımsız değişkenin kullanılması daha kolay anlaşılabilir sonuçlar verir. Eğer kurulan model birinci dereceden ise grafik tek değişken için lineer bir doğru (şekil 4.5), verir.

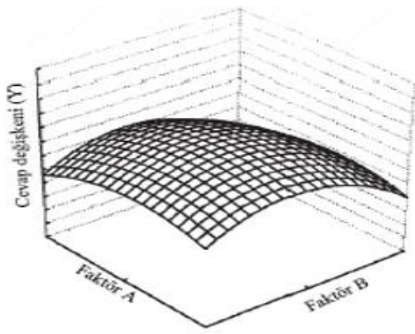


Şekil 4.5. Birinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği

İkinci dereceden modeller için tek değişkenli olduğunda parabolik bir eğri (şekil 4.6), iki değişkene göre çizdiğimizde şekil 4.7’deki gibi bir yüzey elde eder.

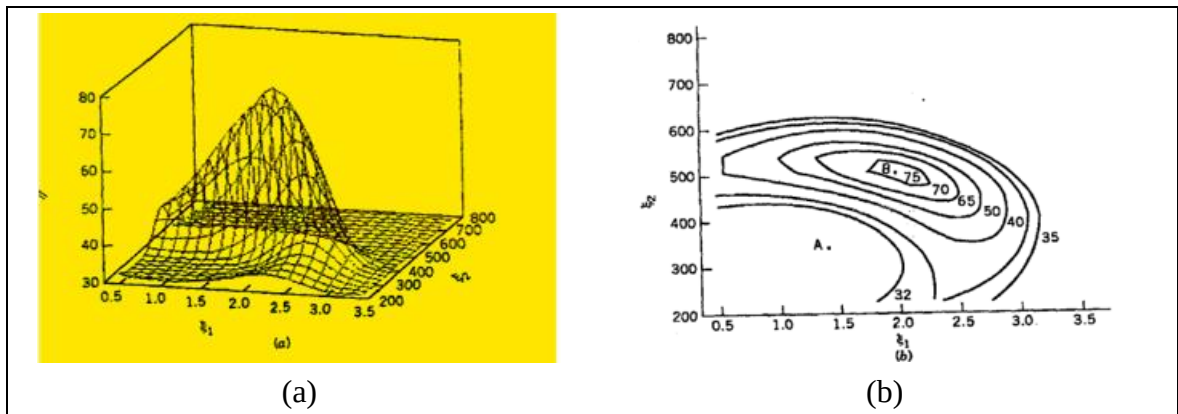


Şekil 4.6. İkinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği



Şekil 4.7. İkinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği (Boyacı, 2015)

İki değişkenli bir proseste ξ_1 , ξ_2 ile cevap değişkeni y arasındaki bağlantı Şekil 4.8 'deki gibi olursa grafik incelenerek girdi değişkenlerin değerleri kolaylıkla bulunabilir (Özler,1997).



Şekil 4.8. a) Bir teorik yüzey cevabı, b) Teorik yüzey cevabının eş yükselti eğrileri (Özler,1997)

4.4. Birinci Derece Yüzey Cevap Modelleri ve Deney Tasarımları

Yüzey cevap modelinin kullanılmasının sebeplerinden biri de bağımsız değişken ile gerçek cevap η arasındaki ilişkinin deney sonuçlarına göre belirlemektir (Baş,2010)

Gerçek cevabı bulmak için genellikle birinci veya ikinci polinomiyal modeller kullanılırken bazen de daha yüksek polinomiyal modeller de tercih edilebilmektedir.

Düşük dereceli polinomiyaillerin tercih edilmesinin en önemli sebebi daha basit formda olmasıdır. İki veya daha yüksek dereceli modeller, gerçek tepki fonksiyonu eğrisel olduğu zaman kullanılmaktadır. Bu durumlarda tepki değişkeni ve bağımsız değişken arasındaki ilişki lineer modellerle açıklanamamaktadır.

Birinci dereceden yüzey cevap modelinin genel formülü;

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{\substack{j=2 \\ i < j}}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

k kontrol değişkeni sayısını ifade etmektedir.

Y gözlemlenebilir cevap değişkeni,

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ bilinmeyen ve tahmin edilmeye çalışılan parametreler,

$X_1, X_2, \dots, X_K$ kontrol değişkenlerini,

ε rasgele dağılan deneysel hatayı göstermektedir.

ε hata teriminin ortalaması sıfır ve varyansı sabit σ^2 olan normal dağılıma sahip olduğu varsayılmaktadır. Bu varsayım altında $E(\varepsilon)=0$ yani deneysel hatanın beklenen değeri sıfır olacaktır. Bu durumda gerçek tepki fonksiyonu;

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{\substack{j=2 \\ i < j}}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

şeklindedir.

Birinci dereceden modelin matris formunda gösterimi;

$$Y = \beta x + \varepsilon$$

şeklinde formüle edilir.

Deney tasarımıdaki toplam deney sayısı N, bağımsız değişken sayısı k ise;

Y : $N \times 1$ boyutlu gözlemler vektörünü,

β : $(k+1) \times 1$ boyutlu katsayılar vektörünü,

X : $N \times (k+1)$ boyutlu faktörler (etkenler) matrisini,

ε : $N \times 1$ boyutlu hatalar vektörünü ifade etmektedir (Boyacı, 2015)

$X = [1: D_X]$ dir. Bu formülde, 1, $N \times 1$ boyutlu tüm elemanları 1'den oluşan sütun vektörü,

$D_X = N \times k$ boyutlu özel bir matris, $u=1,2,\dots,N$ ve $i=1,2,\dots,k$ olmak üzere u. deney noktasında i. etkenin değeri X_{ui} , D_X matrisinin elemanlarını oluşturur. Burada D_X tasarım matrisidir. Rastgele hataların ortalamasının sıfır ve σ^2 ortak varyanslı normal dağıldığı varsayılır.

β 'nın en küçük kareler kestireci olan b en iyi doğrusal yansız kestireci;

$$b = (X'X)^{-1}X'Y \quad (\text{Baş, 2010 ; Boyacı, 2015})$$

4.4.1. Model uygunluğunun test edilmesi

Model bulduktan sonra uygunluğu 2 amaç ile analiz edilir. İlk olarak bulunan modelin gerçek modele ne kadar yakın olduğu incelenir, ikinci olaraksa varsayımlarından herhangi birinin ihlal edilip edilmediğinin test edilmesidir.

Bir modelin uygunluğu bazı yöntemlerle incelenir (Tekindal, 2009).

Artıkların analizleri

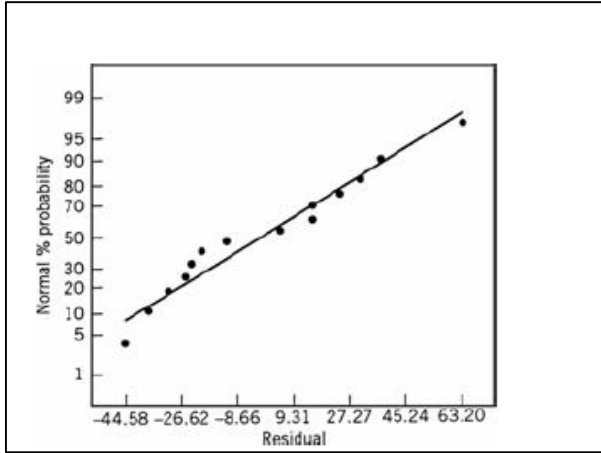
Modelin uygunluğunun analizinde, en önemlisi atıkların analizidir.

Artıkların analizi

$$e_i = y_i - \hat{y}_i, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

Şeklinde ifade edilir.

Analizin normallik varsayımını kontrol ederken artıkların nöral bir olasılık grafiği oluşturulur. Şekildeki gibi artıklar yaklaşık olarak bir çizgi boyunca çizilir. Grafik incelenerek normallik varsayımını karşılayıp karşılamadığı incelenir. Şekildeki gibi lineer bir çizgi oluşturmuş ise normallik varsayımını karşıladığı ve normallikte belirgin bir sorun olmadığını ortaya koyar.

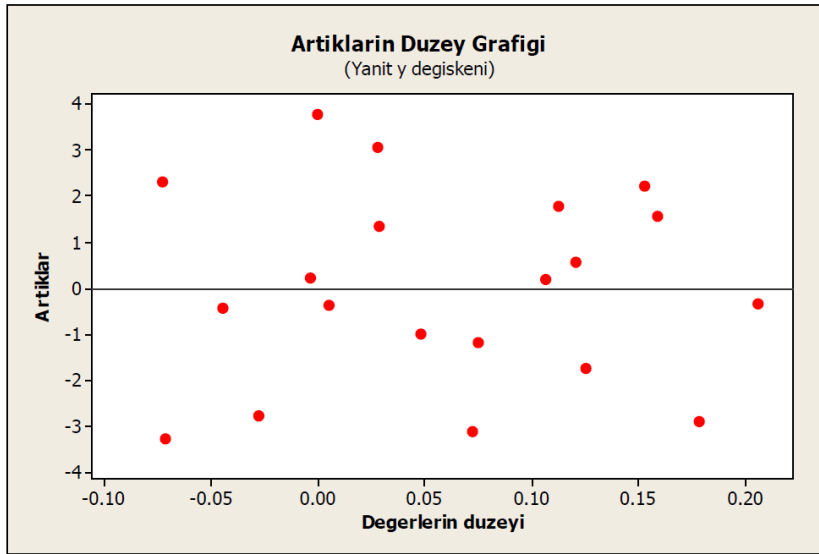


Şekil 4.9. Artıkların normal dağılıma uyum grafiği

Şekil 4.9’da e_i artıklarının bir grafiği gösterilmiştir. Bu grafikte artıklar rastgele dağılmıştır. Bu rastgele dağılım şunu ifade etmektedir: y nin bütün değerleri için orijinal gözlemlerin varyansı herkes için sabittir (Myers ve diğ., 2009).

Bir başka yaygın olarak kullanılan grafik ise artık değerlerine karşın yanıt değişkeninin tahmin değerlerinin ($\hat{y}_i$) grafiğinin çizilmesidir. Bu grafikte ise artık değerlerinin % 95 güven aralığı içinde yer alması beklenir,

Şekil 4.10'deki gibi [17].



Şekil 4.10. Yanıt değişkeninin %95 düzey grafiği (Tekindal, 2009)

4.5. İkinci Derece Modellerin Oluşturulması

Birçok uygulamada yüzey cevap modelinin uygunluğunun kontrolünde ikinci dereceden modeller kullanılır. Örnek olarak verilirse;

Bir araştırmada iki değişkenin kimyasal proses üzerinden etkisini incelenmektedir.

Burada değişkenlerimiz ξ_1 reaksiyon sıcaklığı, ξ_2 reaksiyon konsantrasyonu, kimyasal prosesin yüzdelik dönüşümü y 'dir. Proses mühendisleri bu süreci iyileştirmek için tasarlanmış deneylere dayanan bir yaklaşım uygulamıştır. İlk deney sıcaklık ve konsantrasyon gibi iki önemli değişkeni izole eden bir deneysel çalışmayı içermektedir.

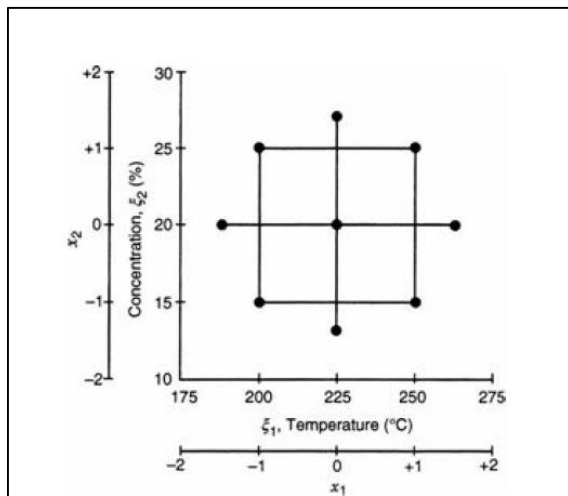
Deneyi tasarlayan kişiler tarafından sıcaklık ve konsantrasyon bakımından ikinci dereceden (kuadratik) model seçilir, çünkü deneyin en ideal çalışma noktasının ikinci dereceden bir model olduğunu düşünmektedirler.

Çizelge 4.1. Kimyasal proses örneği için merkezi kompozit dizaynı

Observation	Run	A		B		y
		Temperature (°C)	Conc. (%)	x_1	x_2	
		ξ_1	ξ_2			
1	4	200	15	-1	-1	43
2	12	250	15	1	-1	78
3	11	200	25	-1	1	69
4	5	250	25	1	1	73
5	6	189.65	20	-1.414	0	48
6	7	260.35	20	1.414	0	78
7	1	225	12.93	0	-1.414	65
8	3	225	27.07	0	1.414	74
9	8	225	20	0	0	76
10	10	225	20	0	0	79
11	9	225	20	0	0	83
12	2	225	20	0	0	81

Çizelge 4.1'de ξ_1 e ξ_2 ölçülen birimleri, Panel B kısmında yer alan x_1 ve x_2 kodlanmış değişkenlerimizi göstermektedir.

Şekil 4.11, Çizelge 4.11'deki deneysel tasarımı grafiksel olarak gösterir. Bu dizayn merkezine kompozit dizayn denir ve bu ikinci dereceden yüzey cevap metodu için uygulanır. Dikkat edilirse bu dizaynda karenin 4 köşesine ek olarak merkezinde dört sıra ve dört eksenden oluşmaktadır. Kodlanmış değişkenler açısından $(x_1, x_2) = (-1, -1), (1, -1), (1, 1), (-1, 1)$ karenin köşeleri; $(x_1, x_2) = (0, 0)$ merkez noktası; $(x_1, x_2) = (-1.414, 0), (1.414, 0), (0, -1.414), (0, 1.414)$ eksenleridir.



Şekil 4.11. kimyasal proses örnekleri için merkezi kompozit dizaynı

İkinci dereceden modele uyacağız:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon$$

Kodlanmış değişkenler kullanılmıştır. Bu modelde X matrisi ve y vektörü

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_2 & x_1^2 & x_2^2 & x_1 x_2 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1.414 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1.414 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1.414 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1.414 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{y} = \begin{bmatrix} 43 \\ 78 \\ 69 \\ 73 \\ 48 \\ 76 \\ 65 \\ 74 \\ 76 \\ 79 \\ 83 \\ 81 \end{bmatrix}$$

Her kolonun X matrisi ile çeşitli ilişkisini göstermektedir.

X'X matrisi ve X'y vektörü

$$\mathbf{X}'\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 12 & 0 & 0 & 8 & 8 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 12 & 4 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 4 & 12 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}, \mathbf{X}'\mathbf{y} = \begin{bmatrix} 845.000 \\ 78.592 \\ 33.726 \\ 511.000 \\ 541.000 \\ -31.000 \end{bmatrix}$$

Bu denklemden $\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} 79.75 \\ 10.18 \\ 4.22 \\ -8.50 \\ -5.25 \\ -7.75 \end{bmatrix}$$

Yüzde dönüşüm için en uygun model:

$$\hat{y}=79,75 + 10,18 x_1 + 4,22 x_2 - 8,50 x_1^2 - 5,25 x_2^2 - 7,75 x_1 x_2$$

Dizayn expert modeli birinci dereceden, ikinci dereceden, kübik gibi bir dizi veri modelleri için uygundur. Öncelikle ek grup şartlarının önemi F testi kullanılarak değerlendirilir. Birçok istatistiksel ve uygunluk testleri her bir model için raporlanır. Güvenilir istatistik modeller için quadratik model ve dizayn expert modelleri seçilir (Myers ve diğ., 2009).

5. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Gemi yüzeylerinde su teması olan bölümlerinde deniz içerisindeki mikro ve makro canlıların gemi yüzeyine yapışmasını, gemi yüzeyinin korozyona uğraması ve boyayı kabartmasından dolayı gemi yüzeylerinde hafif toksik boyalar kullanılmaktadır. EPA tarafından yasaklanan Antimon oksit (Sb_2O_3) ve bakır oksitli boyalar ise salınımı kontrollü olarak kullanımına EPA tarafından izin verilmektedir.

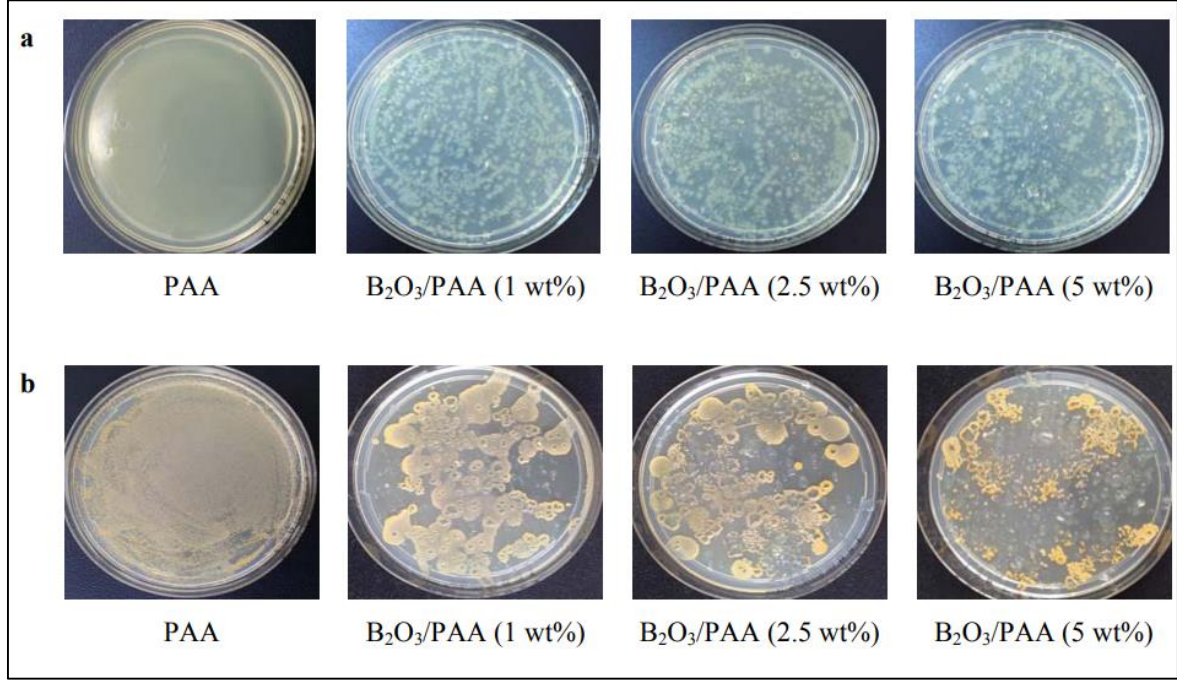
İpek (2018)'in çalışmasında, yaş yöntemde bakır floroborat sentezinde bakır oksit ve floroborik asit mol oranının optimum 1,7 :1, sıcaklığın ve sürenin 120 dakika olduğunda %97 saflıkta ürün elde edilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen bakır floroborat ürünün kumaşlarda LOI değerlerini incelemiştir. LOI değeri %16 olan katkısız kumaşın bakır floroborat katıldığındaki oranın LOI değerinin %55 üzerine çıktığı gözlenmiştir. Burada da bakır floroborat'ın iyi bir alev geciktirici olduğu belirtilmiştir (İpek, 2018).

Aydın vd. (2016) çinko floroborat ile yapılan çalışma da ürünün alev geciktirici özelliği incelemiştir. Herhangi bir ek ürün kullanılmadan kumaşın LOI değeri incelenmiş ve 32 bulunurken; % 70 çinko floroborat içeren çözelti emdirilip kurutulmuş kumaşın LOI değeri 83'lere çıktığı gözlenmiştir. Bu değer diğer bor katkılı alev geciktiricilerin LOI oranından daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Çinko floroborat ile boyanmış tahta yüzey LOI değerlerinin %55 'in üzerinden olduğundan, ürünün iyi bir alev geciktirici olduğu belirtilmiştir. Katkısız tahta yüzeyin LOI değeri %22 iken magnezyum borat ile kaplandığında %39'lara çıktığı gözlenmiştir. Bu veriler ışında magnezyum borat katkısının ürüne yanmazlık özelliği kattığı bulunmuştur (Aydın, Gürü, Ayar, Çakanyıldırım, 2016).

Almeid vd. (2007) Antifouling boya türleri hakkında bilgi verilmiştir. Antifouling boya üreticileri, deniz organizmalarının bağlanmasını önleyen, deniz suyu ile sürtünme yoluyla uzaklaştırılmasını veya basınçlı su jetleri ile yıkanmasını sağlayan biyosit içermeyen ürünler arayışında araştırmalarını yoğunlaştırdığı vurgulanmıştır. Bakır bazlı antifouling boyaların kullanıldığında fouling oluşumunu engelleyici avantajlar sağlayacağını belirtilmiştir.

Beyli vd. (2018) çalışmasında bor katkılı poliakrilik asit (PAA) nanokompozitin E. coli ve S. aureus bakterilerine karşı antibakteriyel özelliklerine bakmışlardır. Bor oksit (B_2O_3) / poliakrilik asit (PAA) nanokompozitin, Resim 5.1'de gösterildiği üzere E. coli ve S. aureus

bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur (Beyli, Dogan, Gunduz, Alkan, Turhan, 2018).

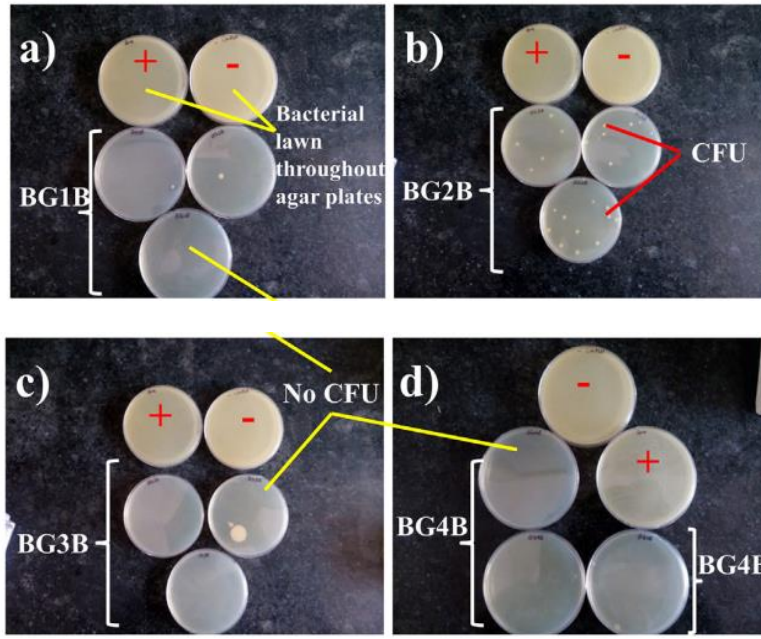


Resim 5.1. PAA 'nın ve nanokompozitlerinin nanokompozitin *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyeliğinin incelenmesi

Prasad vd. (2018) çalışmasında SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ baz biyoaktif cam sisteminde, SiO₂ bileşiği yerine sırasıyla %25, %50, %75, %100 oranlarında B₂O₃ kullanımının antibakteriyel özeliğini irdelemişlerdir.

24 saat inkübe edilmiş B₂O₃ ile yayılan agar plakalarının fotoğrafları cam tozu ilaveli *E. coli* bakteri süspansiyonları (üç kopya) pozitif kontrol (+) ve negatif kontrol (-) ile birlikte gösterilmiştir. Bor oksit ilavesi ile *E. coli* bakterisine karşı artan antibakteriyel etki gözlenmiştir.

Resim 5.2'de Pozitif kontrol ve negatif kontrol için, agar üzerinde bakteriyel çim nedeniyle CFU'nun elde edilmesinin zor olduğu plakalar görölüyordu (Prasad, Dattab, Adarshc, Diwanc, Annapurnab, Kundub, Biswas, 2018).



Resim 5.2. 24 saat inkübe edilmiş cam tozu ve E.coli içeren agar plakalarının görüntüleri pozitif kontrol (+) ve negatif ile birlikte bakteri süspansiyonu (üç kopya) kontrol (-): [a) BG1B, b) BG2B, c) BG3B ve d) BG4B]

Rui vd. (2018) çalışmasında biyo-kirlenme sorununun önüne geçmek için soğuk sprey teknolojisi ile bakır kompozit kaplamalar hazırlamış ve gemilerin denizaltı paravan kaplarına yerleştirmiştir. Püskürtme sırasında, bakır parçacıkların mikro-çekiç etkisi ve kaplamaların sertlik gücü artırılmış. Bakır oksit gözenek boşluğunun %1,56'dan %0,91'e düşürdüğü ve kaplamalarda mikrosertliği HV0:2 155'ten HV0:2 170'e yükselttiği gözlenmiştir. Bakırın salınım hızının su içerisindeki çözülmüş oksijen, tuzluluk, sıcaklık ve akış hızının etkilediği anlaşılmıştır. Bu etkinin sırasıyla akış hızı > tuzluluk > sıcaklık > çözülmüş oksijen şeklinde sıralanmıştır. Kaplamaların antifouling özelliği, yüzeylerindeki bakırca zengin filminden kaynaklı olduğundan anlaşılmıştır. Bu ürünün antifouling özelliğinin kazanılması için yeterli miktarda bakır bulunması gerektiğinden kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. %30 oranında Cu_2O miktarına ulaşıldığında çoğu deniz organizmasının yüzeye tutunmasını engelleyici özellik gösterdiği anlaşılmıştır. Bu mekanizma çoğu bakır bazlı kirlenme önleyici malzeme için uygun olduğu belirtilmiştir.

Okamura vd. (2001) tarafından deniz zehirli boya bileşiklerinin canlılar üzerindeki toksisitesini değerlendirmek için çiftlik balığı olarak üretilen chinook somonu *Oncorhynchus tshawytscha* embriyo hücreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boya içerisindeki test edilen ve Japonya'da organotin bileşikleri için olası ikameler olarak aday

gösterilen bileşikler; Bakır piriton, Diuron, Irgarol 1051, KH101, Sea-Nine 211 ve Çinko piritondur. Bu altı bileşiğin in vitro akut toksisitesi balık hücrelerindeki varlığını araştırmak için Alamar bluee boyası kullanılmıştır ve balıklar üzerindeki toksisitesi incelenmiştir. Kültür balıklarının bu çalışma için uygun olduğu bulunmuştur. Testlerde elde edilen verilere göre toksisitesi en yüksekten en aza doğru bakır piriton, çinko piriton, KH101 P Sea-Nine 211, Diuron, Irgarol 1051 bulunmuştur.

Nakamura vd. (2004) tarafından bor içerikli polimer buluşu yapılmıştır. Bu polimer aşağıdaki gibi R^1 bir asit grubunu, R^2 alkil veya aril grubunu, X bir oksijen veya sülfür atomunu, Y, ikame edilmiş veya edilmemiş bir nitrojen atomu içeren birincil ila üçüncül bir amini veya heterosiklik bir bileşiği temsil eder.



Bor içerikli polimer malzemesini boya içerisinde kullanıldığı durumda boyaya antifouling özelliği kazandırdığı bulunmuştur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Kullanılan Kimyasallar

Bakır floroborat sentezinde kullanılan;

- bakır (II) oksit, %99,9 saflıkta Sigma-Aldrich marka,
- floroborik asit %50 saflıkta Honeywell marka üründür.

Boya tipi olarak su ve solvent bazlı 2 tip boya kullanıldığı için 2 çeşit boyamız aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

Petri kabı içerisine hazırlanan besi ortamı için;

- B.H.I. Adsa micro marka,
- Agar ürünümüz Sigma markadır.

Reçine

Metal yüzey yapışkanlığı, korozyon, tuzlar, alifatik hidrokarbonlar gibi kimyasal dayanımları çok iyi olduğu için epoksi reçine seçilerek solvent bazlı boyada kullanılmıştır.

Solvent bazlı boyada kullanılan epoksi reçine Serkim reçine kimya firmasından, su bazlı boyada kullanılan akrilik reçine Yenipınar kimya iç dış ticaret ve danışmanlık limited şirketinden temin edilmiştir.

Çökme önleyici

İsminden de anlaşıldığı gibi boya içerisindeki reçinede çözünmeyen katkı ve dolgu maddelerinin boya içerisinde çökmesini engellemek için kullanılmaktadır. Boyalar ambalajlanıp, kullanıcıya ulaştığında boyanın altında çöken hammadde tabakasının minimize etmek veya oluşmasını önlemek için kullanılmaktadır.

Çökme önleyiciler Brenntag kimya firmasından temin edilmiştir.

Dispersiyon ajanı & Sertlik giderici

Boya içerisindeki pigment taneciklerinin homojen bir şekilde dağılması için kullanılmaktadır (Olgun,2021).

Dispersiyon ajanının pigment ıslatma özelliği iyi olmalı, pigment partiküllerin stabilizasyonunu sağlamalı, sistem ile uyumluluğu önemlidir. (URL12).

Sertlik giderici ve su bazlı dispersiyon ajanı Yenipınar kimya iç dış ticaret ve danışmanlık limited şirketinden temin edilen ürünler ile yapılmıştır.

Titanyum dioksit (TiO₂)

Boya içerisinde bulunan dolgu malzemeleri içerisinde en fazla oranda bulunan malzemedir. Boya'ya viskozite, yüzeyde pürüzsüzlük, maliyet avantajı ve matlık vermek için kullanılır (Yetim, 2012).

Titanyum dioksit ürünleri Purkem kimya san. Tic. Ltd. şti'den alınan hammadde ile Kardelen boyada yapılmıştır.

Çözücü (Toluen &Su)

Çözücüler boya içerisindeki hammaddeleri bir arada tutarak, boyanın uygulanacak yere kolay uygulanmasını sağlamaktadır. Boya yüzeye uygulandıktan sonra tamamen uçmaktadır. Çözücüler boya içerisindeki polimer zincirlerine bağlanma yüzeylerini ne kadar artabilirlerse zincirler o kadar çok açılır ve bu sayede polimer yüzeye daha iyi bir tutunma sağlar (Bekircan, 2007).

Çözücü Kolsuzlar kimya sanayi ve ticaret A.Ş. şirketinden temin edilen ürünler ile yapılmıştır.

Köpük kesici

Boya içerisindeki parçacıkların içerisine giren hava kabarcıkları dışarı atılamazsa boyada istenmeyen bir durum olan köpük oluşumu başlar. Köpük kesici maddeler, köpüğü oluşturan moleküllerin arasına girer ve yüzey gerilimini azaltarak köpüğün patlayarak dışarı çıkmasını sağlar (Bekircan, 2007).

Su bazlı üründe kullanılan köpük kesici Parkim parfüm plastik ve kimya san. Ltd. şti ‘den temin edilmiştir.

Ph düzenleyici

Ph düzenleyici Hecckem kimyaevi maddeleri ith. İhr. San. Ve tic a.ş. firmasından temin edilen ürünler ile yapılmıştır.

Pigment (Bakır floroborat)

Pigment olarak yüzey cevap metodunun önerdiği mol oranları ve ortam şartlarında oluşturulan bakır floroborat boya içerisinde antifouling etkinlik sağlamak için kullanılmıştır.

%40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı epoksi boyanın antifouling boya içeriği Çizelge 6.1.’de gösterilmiştir.

Tüm çalışmada kullanılmış olan boya hammaddeleri Kardelen Boya’dan temin edilmiştir

Çizelge 6.1. (a). %40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya formülasyonu

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)
Epoksi Reçine	40
Çökme Önleyici	0,05
Dispersiyon Ajanı	0,5
Çözücü	10
Köpük Kesici	0,05
Titanyum dioksit	5
Bakır floroborat	40
Diğer	4,4
Toplam	%100

%40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı epoksi boyanın antifouling boya içeriği Çizelge 6.2.’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. (b). %70 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya formülasyonu

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)
Epoksi Reçine	20
Çökme Önleyici	0,05
Dispersiyon Ajanı	0,4
Çözücü	7
Köpük Kesici	0,05
Titanyum dioksit	1
Bakır floroborat	70
Diğer	1,5
Toplam	%100

Çizelge 6.3. (c). %40 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya formülasyonu

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)
Akrilik Reçine	40
Dispersiyon Ajanı	0,5
Çözücü	10
Su sertlik giderici	0,04
Titanyum dioksit	9,4
Bakır floroborat	40
Ph düzenleyici	0.02
Kıvamlaştırıcı	0,04
Toplam	%100

Çizelge 6.4. (b). %70 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya formülasyonu

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)
Akrilik Reçine	20
Dispersiyon Ajanı	0,5
Çözücü	8
Su sertlik giderici	0,03
Titanyum dioksit	1,42
Bakır floroborat	70
Ph düzenleyici	0.02
Kıvamlaştırıcı	0,03
Toplam	%100

Su ve solvent bazlı boyada kullanılan tüm hammaddeler Kardelen Boya tarafından tedarik edilmiştir.

6.2. Kullanılan Ekipmanlar

Reaktör

Floroborik asit'in cam ve alüminyum yüzeyleri aşındırma özelliği bulunduğundan floroborik asit kullanırken deneysel çalışmalarda teflon reaktörler kullanılmıştır.

Hassas terazi

Resim 6.1'de gösterildiği üzere AS 220 R2 hassas terazi kullanılmıştır.



Resim 6.1. AS 220 R2 hassas terazi

Manyetik karıştırıcı

Deneylerde kullanılan karıştırıcı Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı'dır

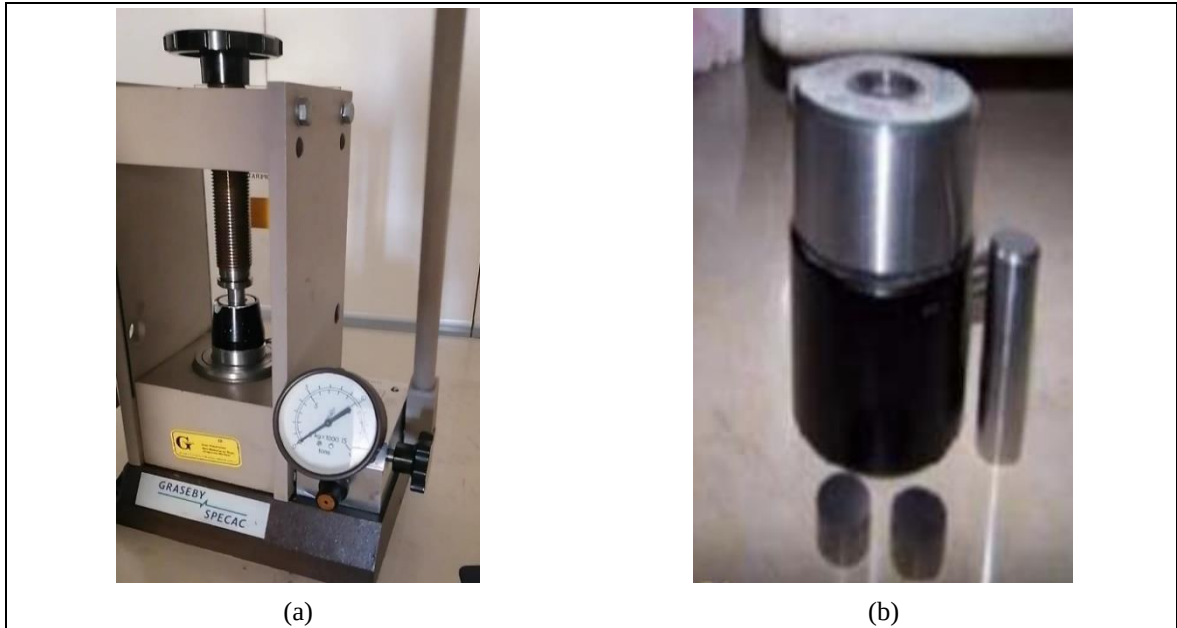


Resim 6.2. Heidolph MR Hei-Standard Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı (URL13)

FT- IR spektrometre

FT-IR analizleri için pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar Resim 6.3’de verilmiştir, FT-IR analizinde Resim 6.4’deki Jasco FT-IR-480⁺ cihazı kullanılmıştır.

Pellet hazırlarken presleme cihazı ve pres kalıbı kullanılmıştır.



Resim 6.3. (a) presleme cihazı, (b) pres kalıbı



Resim 6.4. FT-IR spektrometre

Yüksek hızlı karıştırıcı

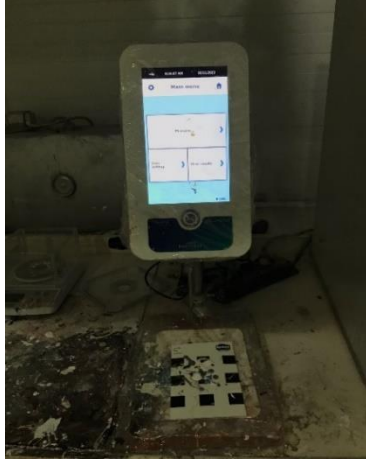
Karıştırıcılarda karışmaya yardımcı bir dağılım bıçağı, bıçağın belli bir rpm ile dönmesini sağlayan motor ve karışımın içerisine konduğu bir kap kullanılmaktadır. Bu kap içerisinde kullanılan hammaddeye göre metal veya kompozitten seçilebilmektedir. Bu çalışmada Resim 6.5’ de gösterilen Gamak marka AGM80 karıştırıcı cihazı kullanılmıştır.



Resim 6.5. Gamak Marka Karıştırıcı

Viskozimetre

Boyanın uygulanabilirliği ve yüzey sorunların çoğu çözümü boyanın doğru viskozitede olmasına bağlıdır. Bu çalışmada Resim 6.6’da gösterilen Lamy Rheology marka B-ONE PLUS model Viskozimetre cihazı kullanılmıştır.



Resim 6.6. Lamy Rheology Marka Viskozimetre cihazı

Aplikator & Zebra kâğıdı

Aplikator sayesinde zebra kâğıdı ve metal levha üzerine boya çekilmiştir. Bakır floroboratl  ürünün örtmesi incelenmiştir.



Resim 6.7. (a) zebra kâğıdı, (b) aplikator

Boya kalınlığı & Yapışma test cihazı

Resim 6.8.'de gösterilen SHEEN Ecotest Plus B FN2 marka boya kalınlık ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Resim 6.8. SHEEN Ecotest Plus B FN2 marka boya kalınlık ölçüm cihazı

Boya yapışma test aparatı



Resim 6.9. Cross Cut (Çapraz Kesme) aplikatörü

Boya yapışmasını ölçmek için yanda gösterilen Cross Cut (Çapraz Kesme) aplikatörü kullanılmıştır.

Sterilizasyon cihazı

Sterilizasyon cihazları mikroorganizmaların üremesinin önüne geçerek yok etmeyi amaçlayan bir cihazdır. Sterilizasyonda kuru hava kullanılmaktadır. Sterilaztörler, çeşitli şekil ve boyutlardaki katı, sıvı ve malzemeleri sterilize edebilir.

Bu çalışmada petri kapları sterilizasyonu için Resim 6.10'da gösterilen Hırayama marka cihaz kullanılmıştır.



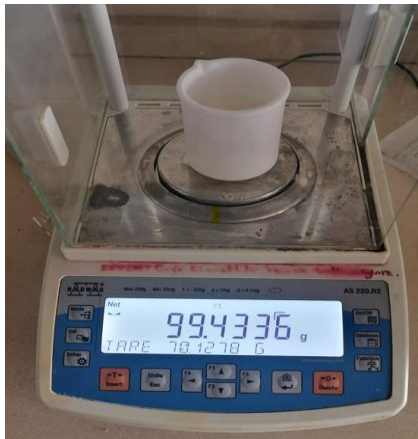
Resim 6.10. Hırayama marka sterilizasyon cihazı

6.2. Yaş Yöntem ile Bakır Floroborat Sentezi

Deneyisel çalışmada bakır floroborat yaş yöntemle üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır floroborat ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$) ürün sentezinde reaktant olarak bakır (II) oksit (CuO) ve floroborik asit (HBF_4) kullanılmıştır. Sentez reaksiyon Eş 6.1 'de gibidir.



Deneyisel çalışmada ilk olarak belirli miktarlarda floroborik asit içeren teflon reaktörler manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir.



Resim 6.11. Teflon reaktörde floroborik asit tartımı

Daha sonra manyetik ısıtıcının sıcaklığı belirlenen değerlere ayarlanmıştır. Karıştırıcının hızı sabit 400 rpm olarak referans alınmıştır. Belirlenen sıcaklığa ulaşan floroborik asitlere bakır oksitler eklenmiş ve reaksiyon süreleri başlatılmıştır. Deney süresi tamamlanmış olarak floroborik asit ve bakır oksit karışımları soğumaya bırakılmıştır.

6.3. Yüzey Cevap Metodu ile Bakır floroborat Sentez Optimizasyonu ve Bakır Floroborat'ın Boyaya Dönüştürülmesi

Yaş yöntemle bakır floroborat sentezinde stokiometrik oran belirlenmesinde yüzey cevap metodundan yararlanılmıştır. Yüzey cevap metodunda mol oranı, sıcaklık ve süre olarak 3 değişken baz alınmıştır.

Bakır oksit ve floroborik asit (CuO/HBF_4) mol oranı 1:1,3; 1:1,7 ve 1:2,1, sıcaklık değeri olarak 60 °C, 80 °C ve 100 °C ve süre olarak 70 dakika, 110 dakika ve 150 dakika lar baz alınarak reaksiyona sokulmuştur.

Katı ve saf halde elde edilmesi için sentezlenen bakır floroboratlar etüvde kurutulmuştur. Daha sonra ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Yüzey cevap metodunun bizlere önerdiği deneysel çalışmaların sırası, mol oranı, sıcaklık ve süre değişkenleri aşağıdaki Çizelge 6.5'deki gibidir. Yüzey cevap metodunda cevap değişkenimiz verimdir.

Çizelge 6.5. Yüzey cevap metodunun önerdiği ve bakır floroborat sentezinde kullanılan tepkime şartları

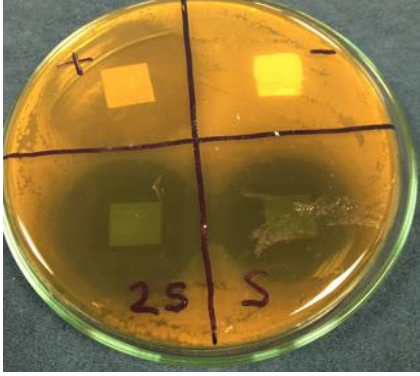
STD	Run	Sıcaklık	Dakika	Mol oranı
6	1	100	70	2,1
10	2	100	110	1,7
12	3	80	150	1,7
11	4	80	70	1,7
4	5	100	150	1,3
2	6	100	70	1,3
17	7	80	110	1,7
9	8	60	110	1,7
13	9	80	110	1,3
3	10	60	150	1,3
19	11	80	110	1,7
7	12	60	150	2,1
5	13	60	70	2,1
15	14	80	110	1,7
8	15	100	150	2,1
16	16	80	110	1,7
1	17	60	70	1,3
20	18	80	110	1,7
14	19	80	110	2,1
18	20	80	110	1,7

Yüzey cevap metodun önermiş olduğu bakır ve floroborat mol oranları, sıcaklık ve süre detayları göz önüne alınarak sentezlenen bakır floroborat pigment olarak solvent ve su bazlı boyaya eklenmiştir. Solvent bazlı boya için solvent bazlı epoksi boya, su bazlı için akrilik su bazlı boya formülasyonu kullanılmıştır. Boyaların formülasyonu Çizelge 6.1, 6.2., 6.3., 6.4 'deki gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan boyaların anti-bakteriyel durumunun incelenmesi için petri kaplarına alınmıştır.

6.4. Antibakteriyel Çalışma

Kirby-Bauer tarafından geliştirilen disk difüzyon yöntemi, laboratuvar çalışmalarında antibiyotiğe karşı hassasiyetin ölçülmesinde en sık tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde antibiyotik kâğıt disklere emdirilir, hassasiyeti araştırılan organizmanın inoküle (aşılama/ekme işlemi) edildiği besi ortamına difüze olması temeline dayanmaktadır. Antibiyotik emdirilmiş diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın ekildiği katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler çözünüp ağara doğru difüze olurken, ekilen organizma da çoğalmaya başlar ve belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlanmış olduğu diskin çevresinde herhangi bir üreme görülmediği durumlarda antibakteriyel özellikten bahsedilmektedir (Olgun, 2021)

Boyanın antibakteriyel özelliği, agar disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada TS ISO 22196 standardı baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Petri kapları üzerinde yer alan (+) ve (-) işaretler sırasıyla, (+)10 µl siprofloksasin etken maddeli antibiyotik damlatılmış süzgeç kâğıdı ve (-) kontrol olarak bakır floroborat içermeyen boya filmi kullanılmıştır. Bu çalışmada bütün petri kapları 4 bölüme ayrılmıştır. Sağ üst köşe (-) kontrol, sol üst köşe (+) kontrol, sağ ve sol alt bölümlerde bakırfloroborat içerikli boyalar kullanılarak antibakteriyel özellik incelenmiştir. Resim 6.12'de petri kabının bölümleri gösterilmiştir.



Resim 6.12. Antibakteriyel analiz için agar disk difüzyon yöntemi ile yapılacak çalışmalar için örnek petri kabı ve bölümleri

Petri kabı içerisine hazırlanan besi ortamı 37 g/L B.H.I. (Beyin kalp infüzyonu) ve 15g/L Agar kullanılarak hazırlanmıştır. B.H.I. Adsa micro markadır. Agar ürünümüz Sigma markadır.

Kültür ortamının hazırlanması için ürünler 50-55 °C de birbirleri içerisinde çözündürüldüler. Petri kapları sterilizasyonu için Hırayama marka Otoklav cihazında 121 °C de 21 dakika tutulmuştur. Petri kaplarına hazırlanmış olan Resim 6.13’de gösterilen besi ortamı üzerine *E. coli* bakterisi ekilmiştir ve kap içerisinde koloni oluşturulmuştur. Ekimden sonra besiyeri, Petri kabına dökülerek katılaşmaya bırakılmıştır. Resim 6.14 (a) ve (b)’de petri kabı içerisine besi ortamının dökülmesi gösterilmiştir.



Resim 6.13. Besi ortamı hazırlanışı



Resim 6.14. (a) ve (b) Petri kabı içerisine besi ortamının dökülmesi

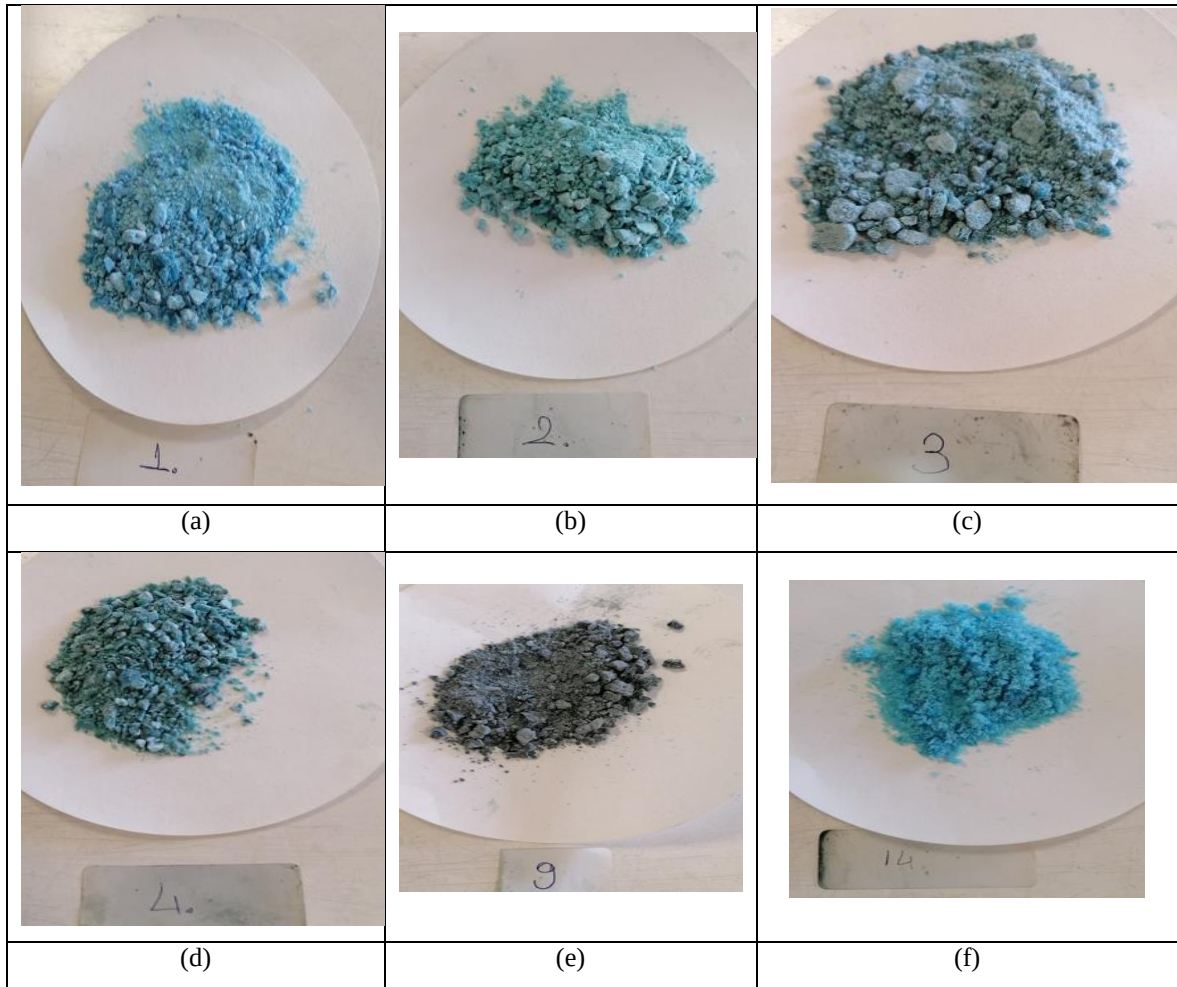
Bir gün sonra ürünlerin antibakteriyel olup olmadığını gözlemlemek için test numuneleri petri kabına şekildeki gibi yerleştirilip, 36°C 'de 18-24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Ardından inhibisyon bölgesi oluşup oluşmadığına dair gözlem yapıp, fotoğrafları alınmıştır. Şekil 6.12’de antibakteriyel analiz için agar disk difüzyon yöntemi ile yapılacak çalışmalar için örnek petri kabı ve bölümleri gösterilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

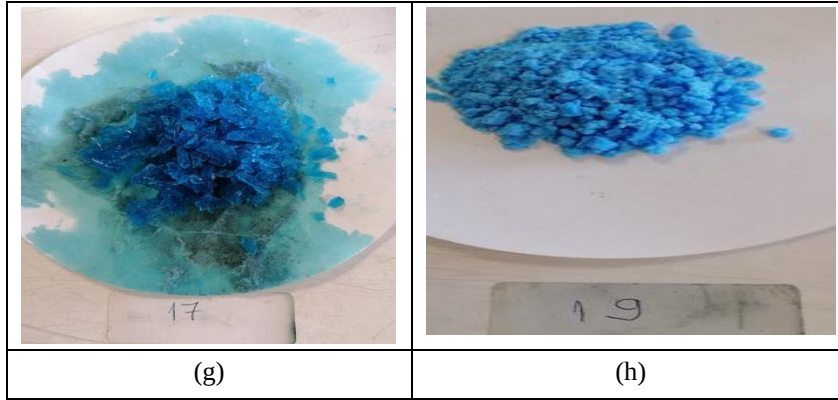
7.1. Yaş Yöntem ile Bakır Floroborat Sentez Sonuçlarının Karakterizasyonu

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında yüzey cevap metodunun önerdiği oranlarda bakır floroborat çizelge 6.2’de gösterilen oranlarda ve şartlarda yaş yöntemle üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır floroborat ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$) ürün sentezinde reaktant olarak bakır (II) oksit (CuO) ve floroborik asit (HBF_4) kullanılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmadaki sentezlenen bazı ürünlerin fotoğrafları Resim 7.1’de gösterilmiştir.



Resim 7.1. Farklı bakır ve floroborat mol oranlarında yaş yöntemle bakır floroborat sentezi



Resim 7.1. (devam) Farklı bakır ve floroborat mol oranlarında yaş yöntemle bakır floroborat sentezi

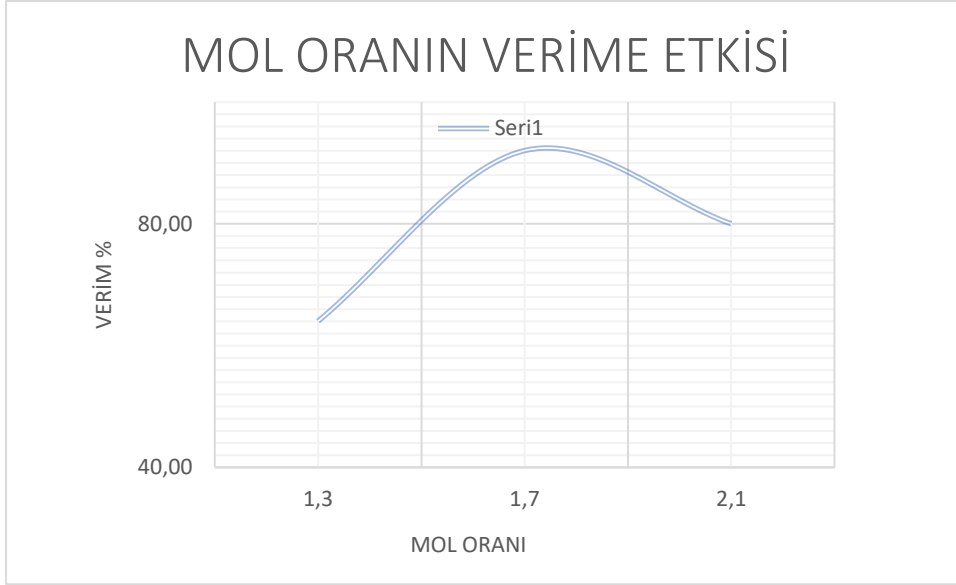
Yapılan sentezler sonunda mol oranın, sıcaklığın ve zamanın etkisi incelendiğinde;

Bakır floroborat sentezi için optimum mol oranını yüzey cevap metodu bize veri olarak vermektedir. 400 rpm hız ile bakır oksit ve floroborik asit (CuO/HBF_4) mol oranı 1:1,3; 1:1,7 ve 1:2,1, sıcaklık değeri olarak 60 °C, 80 °C ve 100 °C ve süre olarak 70 dakika, 110 dakika ve 150 dakika'lar baz alınarak sentezlenen bakır floroborik asitlerin konvansiyonel parametrik çalışmalara göre mol oranın, sıcaklığın ve zamanın, verime etkisi (HBF_4) deneysel değerlerin maksimum olduğu veriler alınarak hazırlanmış ve Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve şekil 7.3'de ki gibi HBF_4/CuO grafikleri lineer olarak gösterilmiştir.

$n\text{HBF}_4/n\text{CuO}$ oranının 1:1,3 sıcaklık 60 °C ve süre 70 dakika olduğu durumda bakır oksitin çökerek, çözeltide kristallerin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Mol oranı $n\text{HBF}_4/n\text{CuO}$ oranının 1:2,1 olduğu durumlarda sentezdeki tüm CuO 'ın kullanılmadığı gözlenmiştir. Bu durumda bakır floroborat ürününün rengini maviden siyah renge doğru dönüştüğü 6.2 (g) 'deki gibi gözlenmiştir. 1,71 mol oranlarında ise oluşması beklenen kristaller elde edilmiştir.

Farklı oranlarda elde edilen kristallerin verimleri Eş 7.1 kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 7.1'deki mol oranı-verim grafiği elde edilmiştir.

$$\%Verim = \frac{\text{Üretilen bakır floroborat miktarı,g}}{\text{Maksimum üretilebilecek bakır floroborat miktarı,g}} * 100 \quad (7.1)$$

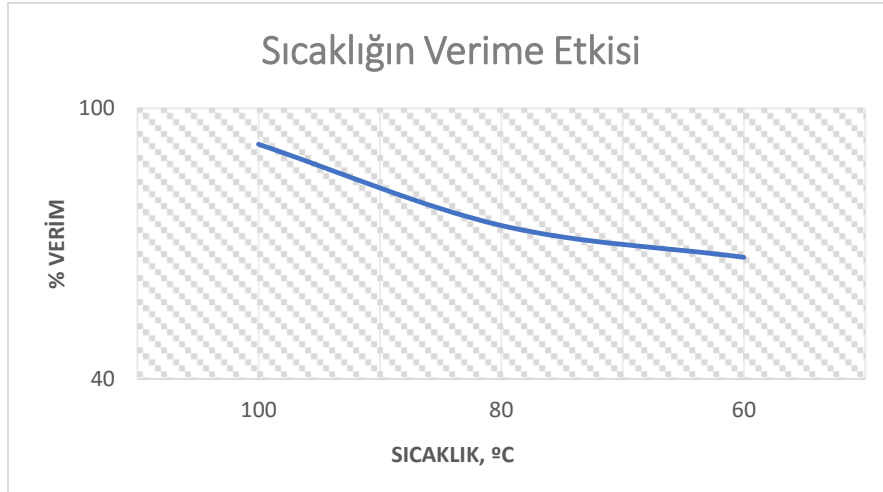


Şekil 7.1. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre mol oranının verime etkisi (HBF_4)

Şekil 7.1’de görüldüğü üzere HBF_4 / CuO mol oranının 1,7’lerden 2,1’lere doğru düşüşe geçtiği gözlenmiştir. Bu grafik baz alınarak HBF_4 / CuO mol oranının 1,7:1 olduğu durumda elde edilen ürünün verimi en yüksek olduğu anlaşılmıştır.

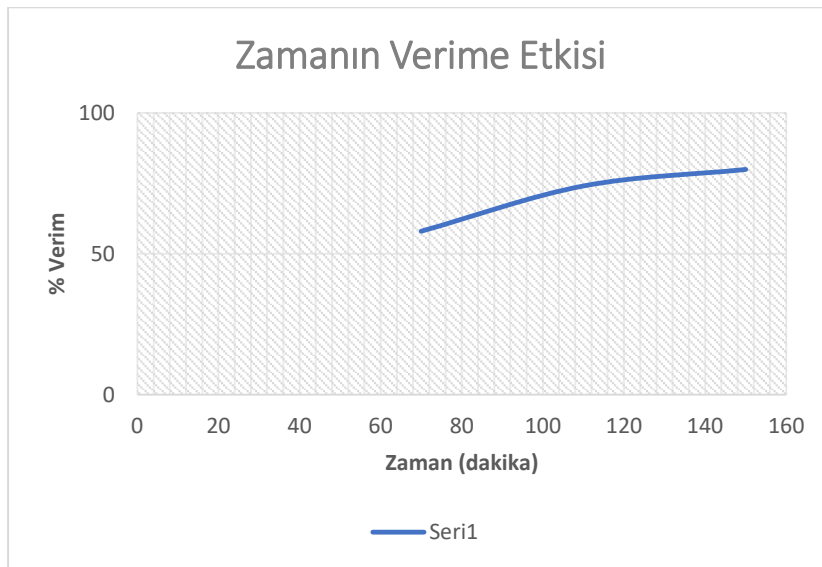
Literatürde benzer çalışmalardan İpek (2018) tarafından yazılan bakır floroborat’ın alev geciktirici olarak kullanılabilirliği tezindeki veriler ile paralellik göstermektedir. İpek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yüzey cevap metodu kullanılmadan bakır floroborat sentezlenmiştir. Optimum sentez mol oranı HBF_4 / CuO 1,7:1 , Sıcaklık arttıkça verimin arttığı belirlenmiştir. Bu veriler çerçevesinde çalışmaların benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.2’deki çalışma baz alınarak verimlerin en yüksek olduğu sıcaklık değerleri alınarak sıcaklık / verim grafiği Şekil 7.2’ deki gibi gösterilmiştir. Sıcaklık artışının verimi olumlu etkilediği anlaşılmıştır.



Şekil 7.2. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre sıcaklığın verime etkisi

Çizelge 6.2' deki çalışmada verim ve zaman değerleri baz alınarak oluşturulan konvansiyonel yöntem ile hazırlanan grafik Şekil 6.3' deki gibi gösterilmiştir.

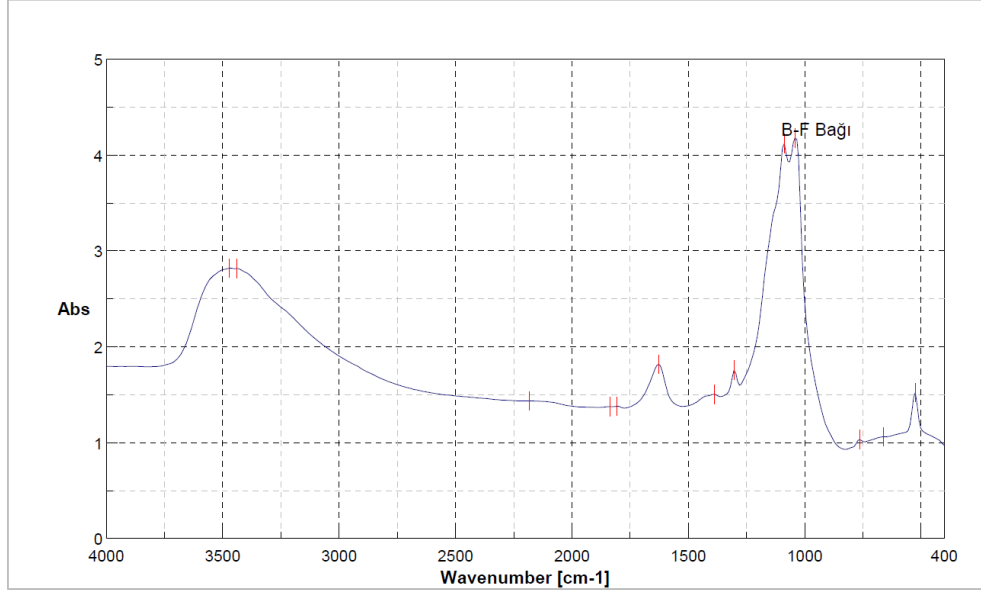


Şekil 7.3. Konvansiyonel parametrik çalışmalara göre zamanın verime etkisi

7.2. Fourier Transform İnfrared Spektrumu (FT-IR) Sonuçlarının Karakterizasyonu

Optimum koşullarda yaş yöntem ile sentezlenen bakır floroborat ((nHBF₄/ nCuO): 1,7:1, 99,55 °C, 146 dakika) FT-IR ile karakterizasyonu yapılmıştır. B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandınının 1000-1100 cm⁻¹ aralığında olduğu literatürden belirlenmiştir (Leoni ve diğ., 1991).

0,02 g bakır floroborat ve 0,48 g KBr kullanılarak toplamda 0,5 g olacak şekilde hazırlanan peller için FT-IR spektrumunda incelenmiştir ve 1000-1100 cm^{-1} arasında B-F piki şekilde 7.4. Deki gibi gözlemlenmiştir.



Şekil 7.4. Sentezlenen 0,02 g bakır floroboratın FT-IR spektrumu

7.3. Yüzey Cevap Metodu ile Bakır Floroborat Sentez Çalışmasının Değerlendirilmesi

Çizelge 6.2’de gösterilen çalışmanın mol oranı, sıcaklığı ve zamanın verime etkisi değerleri yüzey cevap metodu ile incelendiğinde çalışmamız yüzey cevap metodunda çizelge 7.1’de de görüldüğü üzere quadratik modele uygun olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Yüzey cevap metodunun model türüne göre Adjusted R^2 ve Predicted R^2 değerleri

Model Türü	Düzeltilmiş R^2 (Adjusted) R^2	Tahmin edilen R^2 (Predicted) R^2
Lineer Model	0,7971	0,7001
2FI Model	0,8272	0,6583
Quadratik (ikinci dereceden) Model	0,9870	0,9369
Kübik Model	0,9977	0,9029

Çizelge 7.2 ‘de 0,9369 olarak tahmin edilen R^2 değeri ile 0,987 olan düzeltilmiş R^2 değerlerinin arasındaki fark 0,2’den küçük olduğu için bu çalışmanın uyumlu olduğu

anlaşılmıştır. Uygunluk hassasiyetinin değeri 4 ‘den büyük olduğu görülmüştür. Bu modelin tasarım alanında kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 7.2. FİT analizi

R^2	0,9932
Düzeltilmiş (Adjusted) R^2	0,9870
Tahmin edilen (Predicted) R^2	0,9369
Uygunluk Hassasiyeti (Adeq Precision)	48,9109

Güncel faktörler değerlendirilerek final denklem çıkartılmıştır. Bu denklemin değerleri yüzey cevap metodunda çizelge 7.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.3. Güncel faktörler değerlendirilerek final denklem değerleri

Verim	=
-187,61396	
-0,305595 * Sıcaklık	
+0,294294 * süre	
+264,31881 * mol oranı	
-0,001837 * Sıcaklık * süre	
-0,513437 * Sıcaklık * mol oranı	
-0,055937 * süre * mol oranı	
+0,013302 * Sıcaklık ²	
+0,000319 * süre ²	
-64,99432 * mol oranı ²	

Gerçek faktörler açısından denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için yanıt hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilmektedir. Çizelge 7.3 ‘deki veriler kullanılarak Eşitlik 7.2 verisi elde edilmektedir.

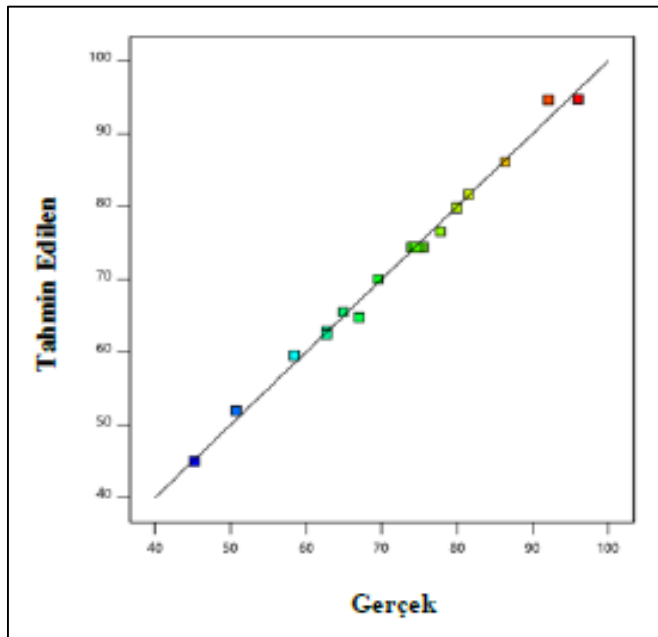
Modelin ön gördüğü şekilde önemli ve önemsiz parametreler seçilerek aşağıdaki 7.2 denklem üretilmiştir. Çizelge 7.4’de belirtilen P değeri 0,05 in altında olanlar önemli kabul edilmiştir.

Çizelge 7.4. Quadratik (ikinci dereceden) model için Anova

Araştırma	P değeri
Model	< 0,001
A-Sıcaklık	< 0,001
B-Süre	< 0,001
C-Mol	< 0,001
AB	0,0160
AC	< 0,001
BC	0,1087
A ²	0,001
B ²	0,5687
C ²	< 0,001

$$\text{Verim} = -187 - 0,3T + 0,29t + 264,3n - 0,0018Tt - 0,51Tn + 0,013T^2 - 64,99n^2 \quad (7.2)$$

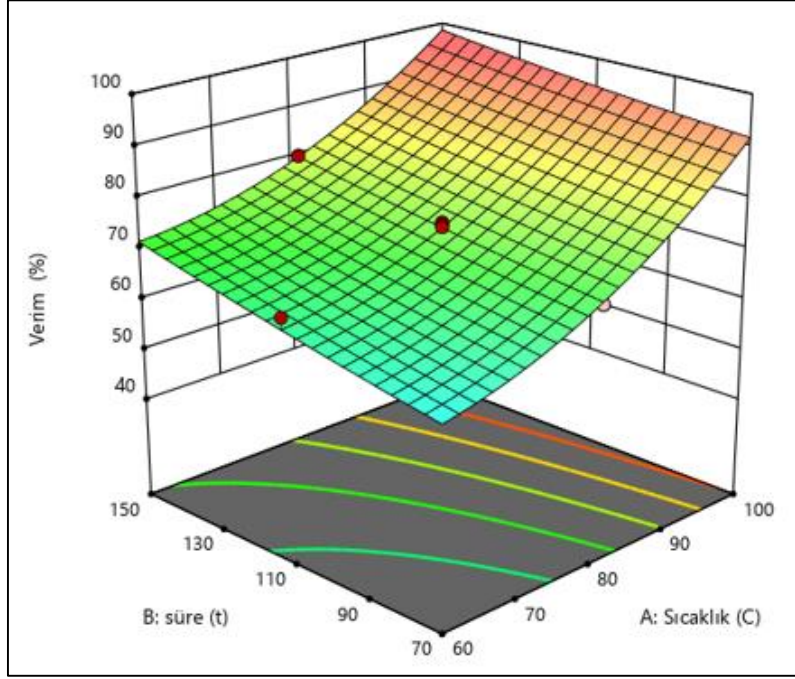
Denklemde T sıcaklık, t değeri süre, n mol sayısını temsil etmektedir.



Şekil 7.5. Deney değerlerinin, modelin öngördüğü denklemle hesaplanan verim sonuçları iki eksen de karşılaştırılması

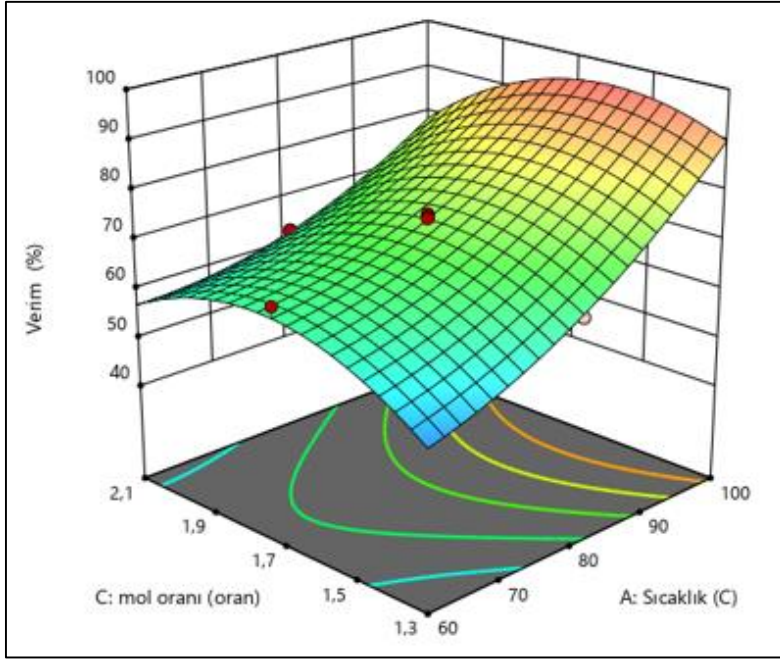
Şekil 7.5’de görüldüğü üzere çizelge 6.2. de yaptığımız çalışmanın deney değerlerinin, modelin öngördüğü denklemle hesaplanan verim sonuçları iki eksen ile verilmiştir. Modele

ait denklem verilerimizle deneysel olarak alınan verilerin örtüşmüş olduğu, R^2 değerinin de 0,9932 olduğu gözlenmektedir.



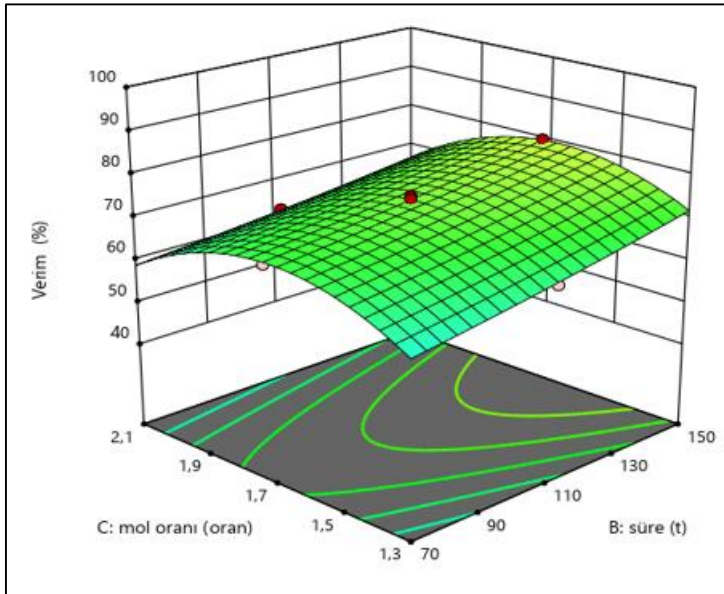
Şekil 7.6. Bağımsız parametrelerden sıcaklık ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Şekil 7.6’da görüldüğü üzere sıcaklık *süre’nin verime etkisini göstermektedir. Tasarımın ön gördüğü sürenin 110 dakika olduğu bölgenin diğer değerlere nazaran daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.7. Bağımsız parametrelerden sıcaklık ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Verime en çok etkisi olan değişken sıcaklık*mol oranı olduğu şekil 7.7'deki gibi görülmektedir. Sıcaklık artıkça, mol oranı 1,71 iken verim max çıkmaktadır.



Şekil 7.8. Bağımsız parametrelerden süre ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Şekilde 7.11'de sarı ve kırmızı bölgelerin olmamasının nedeni, Süre* Mol oranının verime çok fazla etkisi olmadığını göstermektedir.

Tasarımın öngörüsü, mol oranının 1,71 civarı optimum olduğunu göstermektedir. Sürenin mol oranına nazaran etkisi daha azdır.

Çizelge 7.5. En verimli nokta için sıcaklık, süre ve mol oranı değer tablosu

Number	Sıcaklık	süre	mol oranı	Verim	Desirability	
1	99,559	146,744	1,712	97,489	1,000	Selected
2	99,989	116,980	1,577	96,042	1,000	
3	99,217	129,283	1,596	96,282	1,000	
4	99,946	125,358	1,641	96,620	1,000	

Çizelge 7.5 'de görüldüğü üzere 97,48 oranlarında sentezden verim alınabilmektedir. Çalışmada en verimli nokta sıcaklık 99,55 °C, 146 dakika, Bakır oksit ve floroborik asit mol 1: 1,71 iken olduğu bulunmuştur. Bu oranlarda bakır floroborat ürün sentezi yaparak boya içerisinde antifouling özelliği incelenmiştir.

7.4. Sentezlenen Bakır Floroboratın Boya İçerisinde Uygulanması

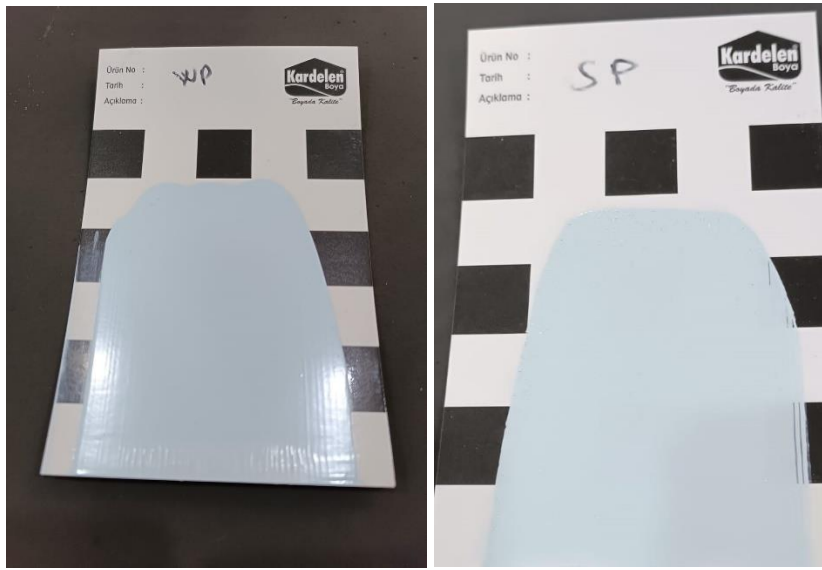
Sentezlenen bakır florobot Kardelen boya laboratuvarlarında solvent ve su bazlı boya içerisinde %70 ve %40 oranında Resim 7.2'deki gibi karıştırılarak, daha sonra uygulanabilirliği incelenmiştir. Mevcut antifouling boyalarda %50 oranlarında CuO içermektedir.



Resim 7.2. Bakır floroboratın boya içerisinde karıştırılması sonucu sertleşmesi

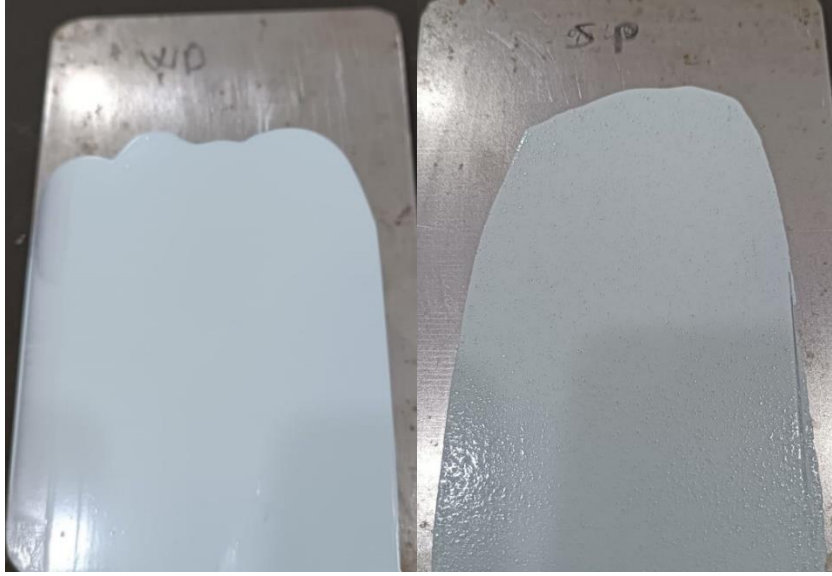
%70 ve %40 oranlarında Bakır floroborat boya formülasyonuna reçineden sonra uygulandığında ve karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Solvent bazlı boyanın PH değerinin ayarlanması için bakır floroborat ürünümüzle beraber boya içerisine PH dengeleyici kullanılmıştır. PH dengeleyici kullanılmadığı durumlarda solvent bazlı boyada kesilmeler görülmüştür.

Boyanın örtücülüğü zebra kâğıtları ile Resim 7.3.de bakılmıştır. Örtücülükler hem su bazlı hemde solvent bazlı boyada uygun bulunmuştur.



Resim 7.3. Boyanın örtücülük analizi

Boyanın kalınlıkları Resim 7.4'teki metal plakalar üzerinden ölçülmüştür. Boya kalınlıkları 120 ± 5 mikron'dur.



Resim 7.4. Su ve solvent bazlı ürünlerde kalınlık ölçümünde kullanılan metal plakalar

%40 ve %70 oranlarında bakır floroborat içeren su ve solvent bazlı boyaların yapışması incelenmiştir. Boyaların yapışması uygun bulunmuştur. Resim 7.5’de %70 oranlarında bakır floroborat içeren solvent bazlı boyanın yapışması gösterilmektedir.



Resim 7.5. %70 oranlarında bakır floroborat içeren solvent bazlı boyanın cross cut plakası

Resim 7.6’da %40 oranında bakır floroborat içeren su bazlı boya plaka üzerine uygulanmış ve 6 ay tuzlu su testinde bekletilmiştir. 6 ay sonunda yapışması kontrol edilmiş ve uygun bulunmuştur.

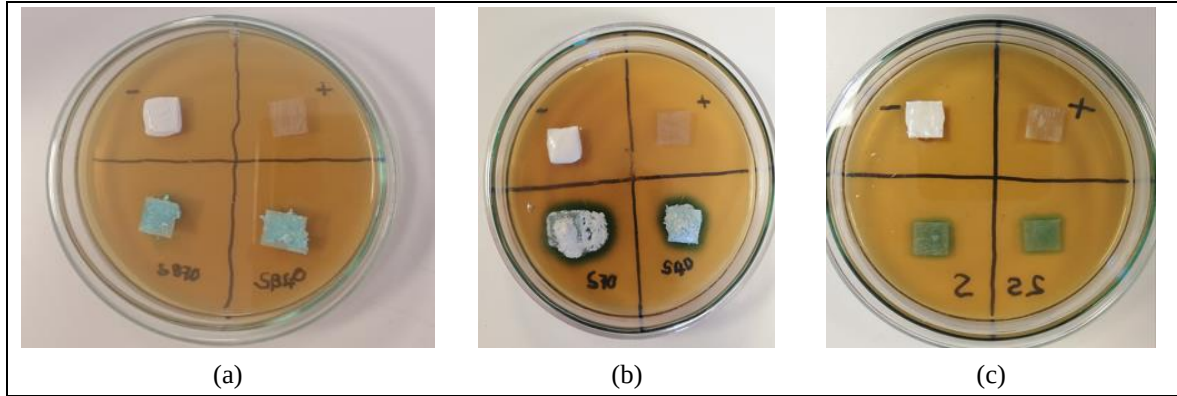


Resim 7.6. %40 oranlarında bakır floroborat içeren su bazlı boyanın yapışma testi

7.5. Antibakteriyel Özellik Sonuçları

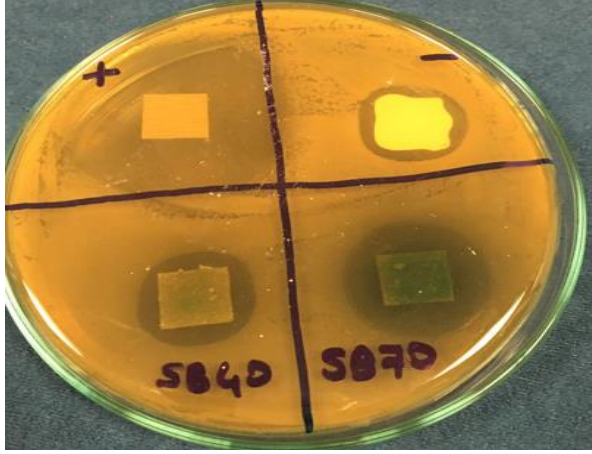
Boya lar hazırlanarak bakır floroboratla %40 ve %70 oranlarında karıştırılıp disk difüzyon yönteminde kullanılan kağıtların üzerine kaplanmıştır.

Test numuneleri hazırlanan saf bakırfloroborat, bakırfloroborat katkılı solvent bazlı boya ve bakırfloroborat katkılı su bazlı boya olarak Resim 7.7’ daki gibi 3 petri kabına konulmuştur.



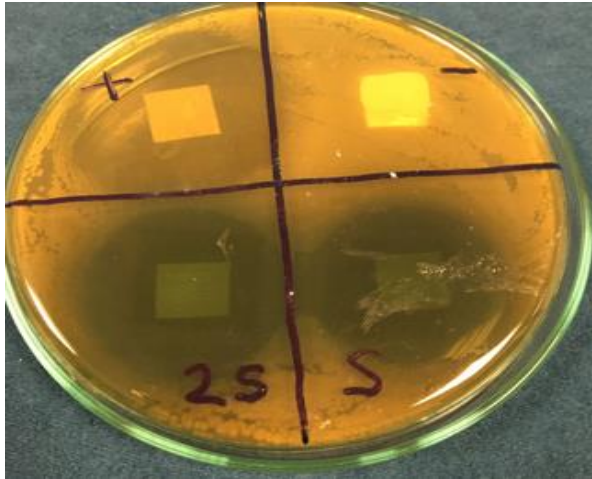
Resim 7.7. (a) %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat katkılı su bazlı boyanın (b)) %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat katkılı solvent bazlı boyanın ve saf bakırfloroborat’ın petri kaplarına yerleştirilmesi

Boya olarak solvent bazlı ve su bazlı boya kullanılmıştır. Su ve solvent bazlı boya ürünlerindeki inhibasyon olan kısımları incelendiğinde saf bakırfloroborat ve bakırfloroborat katkılı solvent bazlı ürünlerdeki inhibasyon oranının bakırfloroborat katkılı su bazlı boyaya göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Boya içerisindeki bakırfloroborat oranı arttıkça ürünün inhibasyon oranı artmaktadır.



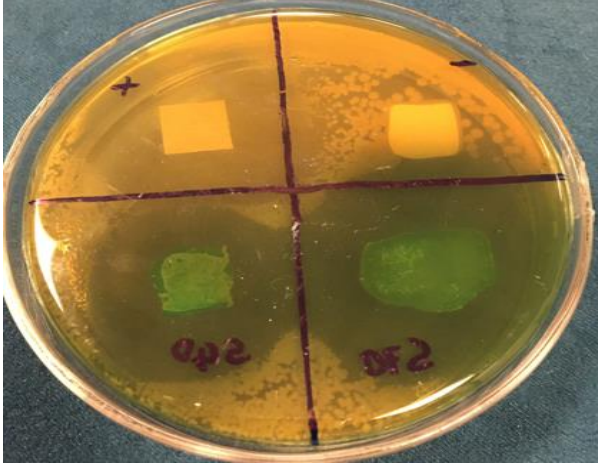
Resim 7.8. Bakır floroborat katkılı su bazlı boyaların 18-24 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol)

Resim 7.8’de %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat kullanılan su bazlı boyalar uygulandığında inhibisyon bölgeleri oluştuğu, antibakteriyel özellik gösterdiği gözlenmiştir. (+) Kontrol inhibisyon zon çapı 34mm, %70 oranlarında bakır floroborat kullanılan su bazlı boyanın inhibisyon zon çapı 21mm, %40 oranlarında bakır floroborat kullanılan su bazlı boyanın inhibisyon zon çapı 19mm olarak ölçülmüştür.



Resim 7.9. Saf bakır floroborat’ın 18-24 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol)

Resim 7.9’da görüldüğü üzere saf haldeki bakır floroborat ürünü antibakteriyel özellik göstermektedir. (+) Kontrol inhibisyon zon çapı 34mm, saf bakır floroborat’ın inhibisyon zon çapı 19mm olarak ölçülmüştür.



Resim 7.10. Bakır floroborat katkılı solvent bazlı boyaların 18-24 saat sonundaki antibakteriyel analiz sonucu ((+): Kontrol, (-): Kontrol)

Resim 7.10'da %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat kullanılan solvent bazlı boyalar uygulandığında inhibisyon bölgeleri oluştuğu, antibakteriyel özellik gösterdiği gözlenmiştir. (+) Kontrol inhibisyon zon çapı 40mm, %70 oranlarında bakır floroborat kullanılan solvent bazlı boyanın inhibisyon zon çapı 40mm, %40 oranlarında bakır floroborat kullanılan solvent bazlı boyanın inhibisyon zon çapı 33mm olarak ölçülmüştür.

8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ, MALİYET ANALİZİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak bakır oksit ve floroborik asit kullanılarak yaş yöntemle bakır floroborat sentezi gerçekleştirilmiş ve sentez parametrelerini bulmak için yüzey cevap metodundan yararlanılmıştır. Yüzey cevap metodunun belirttiği farklı mol oranları ($(n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}) = 1,7:1; 1,3:1; \text{ ve } 2,1:1$), sıcaklıkta (ve 60 °C, 80 °C ve 100 °C) ve sürelerde (70 dakika, 110 dakika, 150 dakika) yaş yöntemle ürün sentezlenmiştir, sentezlenen ürün miktarı baz alınarak çalışma şartları belirlenmiştir. Yaş yöntem ile optimum çalışma noktası olarak $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$ 1,71:1, 99,55 °C ve 146 dakika olarak sentezlenerek %97,48 verim elde edilmiştir. Belirtilen optimum şartlarda sentezlenen bakır floroboratın FT-IR spekturumda analizi yapılmıştır, analizde B-F bağı 1000-1100 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Optimum şartlarda sentezlenen bakır floroborat pigmenti ile %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat içeren epoksi reçineli solvent bazlı ve akrilik reçineli su bazlı boyalar hazırlanmıştır. Solvent bazlı boyada kullanırken pH dengeleyici kullanılmadığı takdirde üründe kesilmeler gözlenmiştir. PH dengeleyici olarak sönmüş kireç kullanılmıştır. Su bazlı boyada solvent bazlıda olduğu gibi ekstradan pH dengeleyiciye ihtiyaç olmamaktadır.

Çalışmanın en son aşamasında ham haldeki bakır floroborat ve %40 ve %70 oranlarında bakır floroborat içeren epoksi reçineli su ve solvent bazlı boyaların antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Antibiyotik duyarlılığının analizi için en çok tercih edilen agar disk difüzyon yönteminden yararlanılmıştır. Ham haldeki bakır floroboratta, %40 ve %70 oranlarında bulunan bakır floroboratlı boyaların tümünde inhibisyon bölgesi oluşmuş, antibakteriyel aktivite göstermiştir. %70 oranında bakır floroborat içeren antifouling boya, inhibisyon çapı en yüksek oranda çıkmıştır.

Ticari olarak kullanılan bakır oksit içerikli antiofuling boyalar %40 oranlarında Cu içermektedir. Bakır oksit yerine antifouling boya içerisinde %40 bakır floroborat kullanıldığında antiofuling boyadaki Cu miktarı %11 ve %70 bakır floroborat kullanıldığında antiofuling boyadaki bakır miktarı %19 olarak bulunmaktadır. Ticari olarak kullanılan CuO esaslı antifouling boyalarda, CuO yerine $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ kullanılması çevreye Cu salınımını azaltacağı öngörülmektedir.

Literatürde bakır floroborat ürünlerinin alev geciktirici özellikleri araştıran çalışmalar bulunmaktadır. Buna ek olarak bakırın veya bor ürünlerinin antibakteriyel özellikleri ile çalışmalar bulunmaktadır fakat bakır floroborat ürünü ile ilgili antifouling özelliğinin incelendiği hiçbir çalışma bulunmamaktadır.

Ticari olarak kullanılan bakır içerikli antifouling boya ürünleri içerisinde %50 oranlarında bakır oksit kullanılabilmektedir. Kullanılan bakır oranı yüksek ürünlerin deniz içerisinde ağır metal birikimini artırmaktadır. Bu çalışmada deniz içerisindeki ağır metal birikimin azaltmak ve EPA'nın belirttiği sınırlar içerisinde kalmak için floroborattan yararlanılmıştır. Bu sebeplerle gemi yüzeylerinde kullanılacak antifouling boyaların bakır floroborat pigmentli üretilmesi hem çevre canlıları açısından hem de milli kaynaklar açısından avantaj sağlayacaktır.

Maliyet bazlı incelendiğinde %40 bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti 4,31 dolar/ kg'dır. %70 bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti 5,04 dolar/ kg'dır. %40 bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti 3,38 dolar/ kg'dır. %70 bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti 4,72 dolar/ kg'dır. En uygun maliyetli boyamız %40 bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boyadır. Bu nedenlerle %40 bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boyanın ticari olarak tercih edileceği öngörülmüştür.

Bu sonuçlar neticesinde, bakır floroboratın yüzey cevap metodu ile sentez parametrelerinin belirlenmesi ve yaş yöntemle sentezlenen ürünün korumalı boyalarda kullanılabilirliği özgün bir çalışma olup, antifouling boya sektörüne ve literatür çalışmalarına büyük katkı sağlayacağı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Almeida, E., Diamantino, T. C., and de Sousa, O. (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 2-20.
- Aydın, H. (2018). Nanoyapılı hegzagonal bor nitrür üretimi ve karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30(2), 269-275.
- Baş, C. (2010). *Cevap yüzeyi tasarımları ve sinir ağları yaklaşımı*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Başkan, M. B. ve Atalay, N. (2014). İçme ve sulama sularında bor kirliliği ve bor giderme yöntemleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(3), 78-84.
- Bekircan, E. A. (2007). *Su bazlı boyalarda süreç koşullarının dağılım kalitesine ve boya özelliklerine etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 5-12.
- Beyli, P. T., Doğan, M., Gündüz, Z., Alkan, M. and Turhan, Y. (2018). Synthesis, characterization and their antimicrobial activities of boron oxide/poly (acrylic acid) nanocomposites: thermal and antimicrobial properties. *Advances in Material Science*, 1(55), 18-28.
- Boyacı, A. İ. (2015). *Çoklu cevap yüzeylerinin optimizasyonu için doğrusal olmayan bir model önerisi ve ekmek üretim sürecine uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-44.
- Demirel, Y. K. (2012). *Yüzey kirliliğinin gemi direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-10.
- Gençoğlu, S. (2006). *Bor Karbür esaslı seramik zırh ve adhesiv aşınma uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9-26.
- Giray, G. (2010). *Sülfonamid esaslı n-metil-d-glukamin fonksiyonlu polimerik sorbentle sulu çözeltilerden bor giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-10.
- Güngör, G. (2021). Floroborik asit reaktifi ile magnezyum ve kalsiyum floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-7.
- Işık, S. (2021). *Türk boya sektöründe yaşanan sorunlar ve işletmelerin finansal performansları üzerine etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Niğde, 5-18.
- İnternet: URL1. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Web: <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi#:~:text=Bor'un%20saf%20elementi%3B%20ilk,Davy%20taraf%C4%B1ndan%20elde%20edilmi%C5%9Ftir>, Son Erişim Tarihi: 19.10.2022.

İnternet: URL2. Bor Mineralleri ve ekonomisi. Web: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/451836>, Son Erişim Tarihi: 19.10.2022.

İnternet: URL3. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Dünyada bor. <https://www.etimaden.gov.tr/dunyada-bor>, Son Erişim Tarihi: 22.10.2022.

İnternet: URL4. Cam ve cam elyaflarında bor. Web: <https://www.borax.com/products/applications/glass-textile-fiberglass>, Son Erişim Tarihi: 09.10.2022.

İnternet: URL5. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Cam. Web: <https://www.etimaden.gov.tr/cam>, Son Erişim Tarihi: 09.10.2022.

İnternet: URL6. Erarslan, K. ve Karakoç, F. Borlu Yakıt Sistemleri-2; Bor Yakıtlı Motorlar. Web: https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/0a32110fff0f26d_ek.pdf, Son Erişim Tarihi: 10.10.2022.

İnternet: URL7. Tübitak Bor Raporu. Web: https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf, Son Erişim Tarihi: 19.10.2022.

İnternet: URL8. Elementer Bor Üretim Proseslerine Genel Bakış. Web: https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi156/d156_1117.pdf, Son Erişim Tarihi: 19.09.2022.

İnternet: URL9. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Web: <https://www.etimaden.gov.tr/cinko-borat>, Son Erişim Tarihi: 13.10.2022.

İnternet: URL10. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Bor Raporu. Web: https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf, Son Erişim Tarihi: 13.10.2022.

İnternet: URL11. T.C. Resmi Gazete. (2019). Gemi Boya Yönetmeliği. Web: <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/07/20190727-3.htm>, Son Erişim Tarihi: 13.10.2022.

İnternet: URL12. Turkchem. Islatıcılar ve Dispersiyon Geometrisi. Web: <https://www.turkchem.net/islaticilar-ve-dispersiyon-geometrisi.html>, Son Erişim Tarihi: 13.10.2022.

İnternet: URL13. Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı. <https://www.labor.com.tr/urun/heidolph-mr-hei-standard-isiticili-manyetik-karistirici-20-300-oc-1400-rpm>, Son Erişim Tarihi: 16.10.2022.

İnternet: Ediz, N. ve Özdağ, H. (2001). Bor mineralleri ve ekonomisi. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, (2), 133-151. Web: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/451836>, Son Erişim Tarihi: 13.10.2022.

- İnternet: IMO. (2001). Adoption of the final act of the conference and any instruments, recommendations and resolutions resulting from the work of the conference. International Convention on The Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. Web: <https://www.gc.noaa.gov/documents/afs-convention.pdf>, Son Erişim Tarihi: 13.09.2022.
- İpek, D. (2018). *Bakır floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-58.
- Kar, Y., Şen, N., and Demirbaş, A. (2006). Boron minerals in Turkey, their application areas and importance for the country's economy. *Minerals and Energy-Raw Materials Report*, 20(3-4), 2-10.
- Khuri, A. I. (2006). *Response surface methodology and related topics*. Amerika Birleşik Devletleri: World Scientific Yayıncılık, 19-44.
- Kırlı, L. (2005). Organotin Pollution in the Marine Environment. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18(3), 517-528.
- Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. (2009). Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 1-8.
- Mastromatteo, E., and Sullivan, F. (1994). Summary: International symposium on the health effects of boron and its compounds. *Environmental Health Perspectives*, 102(7), 139-141.
- Myers, H. R., Montgomery, D. C. and Anderson-Cook, C. M. (2009). *Response surface methodology* (Üçüncü baskı). New Jersey: A. John Wiley & Sons Yayıncılık, 9-133.
- Nakamura, I., Yamamori, N. (2004). *Resin composition, production method of boron-containing polymer and antifouling coating*. U.S. Patent No. 6,753,397 B2.
- Okamura, H., Watanabe, T., Aoyama, I. and Hasobe, M. (2001). Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. *Chemosphere*, 46(2002), 945-951.
- Olgun, Ş. (2021). *Fenol ve bor esaslı pigment sentezi ve deniz canlılarından korumalı boyada kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-36.
- Özenver, D. G. (2018). *Lantanoid katkılı alkali/ toprak alkali yeni borat camlarının hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2-3.
- Özkan, Ş. G., Çebî, H., Delice, S. ve Doğan, M. (1997). *Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği*. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.
- Özler, C. (1997). *Cevap yüzey yöntemlerinin süreç iyileştirme amacı ile kullanılması üzerine bir araştırma*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 7-10.

- Papcun, J. R. (2000). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 1-13. DOI:10.1002/0471238961.0612211516011603.a01
- Prasad, S., Datta, S., Adars, T., Diwan, P., Annapurn, K., Kundu, B., and Biswas, K. (2018). Effect of boron oxide addition on structural, thermal, in vitro bioactivity and antibacterial properties of bioactive glasses in the base S53P4 composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 204–215.
- Rui, D., Li, X., Jia, W., Li, W., Xiao, W., and Gui, T. (2018). Releasing kinetics of dissolved copper and antifouling mechanism of cold sprayed copper composite coatings for submarine screen doors of ships. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 525-537.
- Samuk, T. B., (2015). *Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9.
- Sokmen, N., and Buyukakinci, B. Y., (2018, 21-23 March). *The usage of boron/ boron compounds in the textile industry and its situation in Turkey*. CBU International Conference on Innovations in Science and Education, İstanbul. DOI: 10.12955/cbup.v6.1309
- Tekindal, M. G. (2009). *Yanıt yüzeyi metodu ve bir uygulama*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-19.
- Tombal, T. D., Özkan, Ş. G., Ünver, İ. K. ve Osmanlıoğlu, A. E. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Bor Dergisi*, 1(2), 86 – 95.
- Toprakçı, İ. (2019). *Farklı reçine içerikli metal cıplarının korozyon önleme performansının incelenmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 5-10.
- Tunçgenç, M. (2015). *Türk boya sanayisi*. İzmir: Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, 16-20.
- Üçüncü, E. K. (2006). *Overhole giren gemilerde görülen korozyon hasarları ve bu hasarların giderilme yöntemleri*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 71-74.
- Woods, W. G. (1994). An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry. *Environmental Health Perspectives*, 102(7), 5-11.
- Yebra, D. M., Kiil, S., and Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50(2), 75-104.
- Yetim, F. (2012). *Bağlayıcı olarak bor içeren epoksi reçinesinin kullanılması ile hazırlanan boyanın antifouling etkinliğinin incelenmesi*. Gebze Yüksek Teknolojisi Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 7-22.
- Yiğitbaşoğlu, H. (2004). Türkiye için önemli bir maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13-25.

EKLER



BAKIR TETRAFLOROBORAT'IN SENTEZ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

İlkay Boztaş

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Orcid No: 0000-0003-1568-9819

Prof. Dr. Metin Gürü

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Orcid No:0000-0002-7335-7583

ÖZET

Bor bileşikler gün geçtikçe sanayide artan hammadde ihtiyacı, yeni ve teknolojik ürün beklentilerini karşılamak nedenleri göz önüne alındığında kullanımı vazgeçilmez bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bor bileşiklerini değişik endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemler çok çeşitlilik göstermektedir. Bazı sanayi dalları mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine bor ürünleri kullanır. Bazı durumlarda tüketiciler bulunabilirlik ve fiyata göre mineral konsantrelerle veya rafine borlar arasında tercih yapabilmektedirler. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, bor oksit, zenginleştirilmiş kolemanit ve zenginleştirilmiş üleksit gibi bor ürünleri tüketilen toplam borun yüksek bir oranını oluşturmaktadır. Cam sanayide, seramik sanayide, temizlik ve deterjan sanayide, yanma geciktirici madde olarak kullanımda, nükleer enerji santrallerinde, savunma sanayide, metalürji sanayide, tarımda, fotoğrafçılıkta, ilaç endüstrisinde, dokumacılıkta, döküm ve kaynakçılıkta, kâğıt endüstrisinde, alçı sektöründe, plastik sektöründe, deri sanayisinde, sondaj çamurlarında, lateks endüstrisi gibi birçok sanayi alanında, borun farklı özelliklerinden yararlanılarak bor ürünleri kullanılmaktadır.

Deneyisel çalışmalarda yapılmakta olan deneyin sınırlarını bilmek, bu sınırlar dahilinde deney değişkenlerinin deneye etkilerini anlamak ve analitik olarak optimum sonuca ulaşmak son derece önem taşır. Fakat deneyi etkileyen değişkenler sınırlı kaynaklar nedeni ile optimum çözüme ulaşmaya bilmektedir. Böyle durumlarda değerlendirme ölçütünün deneydeki değişikliklere karşı hassasiyetini gözlemlemek ve deneysel yoldan optimum değerleri elde etmek için “Yanıt Yüzeyi Yöntemi” kullanılır.

Bu çalışmamın ilk aşamasında yaş yöntemiyle bakır tetrafloroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Yaş yöntem ile sentezde bakır oksit ve floroborik asitler reaktantları kullanılmıştır. Reaktantların reaksiyon verimine etkisi, mol oranları ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$)= 1,7:1; 1,3:1; ve 2,1:1), sıcaklık (60 °C, 80 °C ve 100 °C) ve reaksiyon süresi baz alınarak araştırılmıştır.

İkinci aşamada yaş yöntemde elde edilen veriler kullanılmış ve (Optimum mol oranı, sıcaklık, süre ve verim) yanıt yüzey metoduna işlenmiştir. Yanıt yüzey metodunda optimum mol oranı ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$) 1,7 /1 olarak tespit edilmiştir. Optimum sıcaklık yüzey cevap metoduna göre 99°C de 146 sn olarak belirlenmiştir. Bu koşullar çerçevesinde %97 verimde bakır floroborat sentezlenmiştir. Sürenin uzaması reaksiyon sonunda elde edilen yan ürün olan H₂O'nun buharlaşmasında katkısı olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Floroborik asit, bakır oksit bakır tetrafloroborat, yaş yöntem, yüzey cevap metodu, quadratic design model

EK-2. %40 ve %70 oranında bakır floroborat içeren su Bazlı ve solvent bazlı boyaların maliyet analizi

EK-2 'de bahsi geçen tüm maliyet hesaplamalarında 15.11.2022 tarihli TCMB satış kuru baz alınmıştır. Euro 19,3675, Dolar 18,6199 ve parite 1,04 alınmıştır.

%40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)	Birim Fiyat (Dolar)	Toplam Fiyat (Katkı Oranı*Birim fiyat)
Epoksi Reçine	40	\$3,90	\$156,00
Çökme Önleyici	0,05	\$3,50	\$0,18
Dispersiyon Ajanı	0,5	\$3,40	\$1,70
Çözücü	10	\$1,50	\$15,00
Köpük Kesici	0,05	\$15,60	\$0,78
Titanyum dioksit	5	\$3,07	\$15,34
Bakır floroborat	40	\$6,23	\$249,2
Diğer	4,4	\$0,28	\$1,23
Toplam	100%		\$439,44
Sertleştirici	25%	\$4	\$100

%40 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti 4,31 dolar/ kg'dır.

%70 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)	Birim Fiyat (Dolar)	Toplam Fiyat (Katkı Oranı*Birim fiyat)
Epoksi Reçine	20	\$3,90	\$78,00
Çökme Önleyici	0,05	\$3,50	\$0,18
Dispersiyon Ajanı	0,4	\$3,40	\$1,36
Çözücü	7	\$1,50	\$10,50
Köpük Kesici	0,05	\$15,60	\$0,78
Titanyum dioksit	1	\$2,95	\$2,95
Bakır floroborat	70	\$6,23	\$436,1
Diğer	1,5	\$0,28	\$0,42
Toplam	100%		\$530,29
Sertleştirici	25%	\$4	\$100

%70 Bakır floroborat esaslı solvent bazlı antifouling boya maliyeti 5,04 dolar/ kg'dır.

EK-2. (devam) %40 ve %70 oranında bakır floroborat içeren su Bazlı ve solvent bazlı boyaların maliyet analizi

%40 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)	Birim Fiyat (Euro)	Toplam Fiyat (Katkı Oranı*Birim fiyat)
Akrilik Reçine	40	\$1,50	\$60,00
Dispersiyon Ajanı	0,5	\$1,90	\$0,95
Çözücü	10	\$0,02	\$0,2
Su sertlik giderici	0,02	\$2,00	\$0,04
Kıvamlaştırıcı	0,02	\$3,64	\$0,07
Titanyum dioksit	9,13	\$2,95	\$26,93
Ph düzenleyici	0,01	\$1,66	\$0,02
Kalınlaştırıcı	0,03	\$3,64	\$0,11
Köpük kesici	0,3	\$2,08	\$0,62
Bakır floroborat	40	\$6,23	\$249,2
Toplam	100%		\$338,15

%40 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti 3,38 dolar/ kg' dır.

%70 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti

Malzeme Sınıfı	Katkı oranı (%)	Birim Fiyat (Euro)	Toplam Fiyat (Katkı Oranı*Birim fiyat)
Akrilik Reçine	20	\$1,50	\$30,00
Dispersiyon Ajanı	0,5	\$1,90	\$0,95
Çözücü	8	\$0,02	\$0,2
Su sertlik giderici	0,03	\$2,00	\$0,06
Kıvamlaştırıcı	0,03	\$3,64	\$0,11
Titanyum dioksit	1,42	\$2,95	\$4,19
Ph düzenleyici	0,02	\$1,61	\$0,03
Kalınlaştırıcı	0,04	\$3,51	\$0,14
Köpük kesici	0,3	\$2,08	\$0,62
Bakır floroborat	70	\$6,23	\$436,1
Toplam	100%		\$472,4

%70 Bakır floroborat esaslı su bazlı antifouling boya maliyeti 4,72 dolar/ kg' dır.

EK-3. %40, %70 oranında bakır floroborat ve ticari olarak kullanılan %50 oranında CuO içeren antifouling boyadaki bakır oran analizi

%40 oranında bakır floroborat içeren antifouling boyadaki bakır oranı

Tanımlama	Miktar
Cu	63,54 gram
%40 Bakır floroborat esaslı antifouling boyanı toplam gramı	592,92 gram
Cu'nun antifouling boyadaki %	11%

%70 oranında bakır floroborat içeren antifouling boyadaki bakır oranı

Tanımlama	Miktar
Cu	63,54 gram
%70 Bakır floroborat esaslı antifouling boyanı toplam gramı	338,81 gram
Cu'nun antifouling boyadaki %	19%

%50 oranında CuO içeren antifouling boyadaki bakır oranı

Tanımlama	Miktar
Cu	63,54 gram
Ticari antifouling boyanı toplam gramı	159,10 gram
Cu'nun antifouling boyadaki %	40%



Gazili olmak ayrıcalıktır