



**FENOL VE BOR ESASLI PİGMENT SENTEZİ VE DENİZ
CANLILARINDAN KORUMALI BOYADA KULLANILABİLİRLİĞİ**

Şeyma OLGUN

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2021

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.

Şeyma OLGUN

08/11/2021

FENOL VE BOR ESASLI PİGMENT SENTEZİ VE DENİZ CANLILARINDAN
KORUMALI BOYADA KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Şeyma OLGUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2021

ÖZET

Yüksek teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda her geçen gün özel bor bileşiklerinin önemi artmaktadır. Bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlar özel bor ürünlerinden bazılarıdır ve her biri farklı sektörlerde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Floroboratlar; böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, alev geciktirici olarak, farklı reaksiyonlarda katalizör olarak, kaplama çözeltilerinde, camlarda optik özellik artırıcı olarak ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmanın ilk aşamasında floroboratlardan biri olan fenil floroborat yaş yöntemle sentezlenmiş ve sentez parametreleri belirlenmiştir. Fenil floroboratın yaş yöntem ile sentezinde reaktant olarak fenol ve floroborik asit kullanılmış olup H_2SO_4 katalizör olarak tercih edilmiştir. Reaktant mol oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenerek optimum sentez şartları belirlenmiştir. Fenil floroborat; reaktant mol oranı ($n_{C_6H_5OH}/n_{HBF_4}$), sıcaklık ve reaksiyon süresi sırasıyla 2:1, 35 °C ve 90 dakika olarak ayarlandığında %62 verimle sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen fenil floroborat bir pigment olarak kullanılarak epoksi bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling boyaya dönüştürülmüştür. Türkiye üç tarafı denizlerle çevrili bir ülke olup deniz taşıtlarında kullanılan antifouling boyalar önem kazanmaktadır. Cu_2O_2 içeren antifouling boyaların salınım sınırlamalarında kontrol gerekmekte ve yerine bakır içermeyen çevre dostu antifouling boyaların kullanımı zorunlu hale gelmektedir. Dolayısıyla deniz taşıtlarında kullanılan bor içerikli antifouling boya pigmenti ilk defa milli kaynaklardan sentezlenecek olup geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir. Metal yüzeye uygulanan zehirli boya, uygulanabilirlik açısından başarılı olup boyanın antibakteriyel aktivitesi, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Boya formundaki numune difüzyondan kaynaklı antibakteriyel özellik görünmezken fenil floroborat pigmenti antibakteriyel özellik göstermiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Fenil floroborat, Bor, Antifouling boya
Sayfa Adedi : 81
Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

PHENOL AND BORON BASED PIGMENT SYNTHESIS AND USABILITY IN
PROTECTED PAINT FROM MARINE CREATURES

(M. Sc. Thesis)

Şeyma OLGUN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2021

ABSTRACT

The importance of special boron compounds is increasing day by day in industrial areas that require high technology. Boron hydrides, borates, boranes, elemental boron and fluoroborates are some of the special boron products and each is used for different purposes in different sectors. Fluoroborates are used as pesticides against insects and fungi, as flame retardants, as catalysts in different reactions, in coating solutions, as optical property enhancers in glasses and in many other areas. In the first stage of this study, phenyl fluoroborate, one of the fluoroborates, was synthesized by wet method and the synthesis parameters were determined. Phenol and fluoroboric acid were used as reactants in the synthesis of phenyl fluoroborate by wet method and H_2SO_4 was preferred as catalyst. Optimum synthesis conditions were determined by examining the effects of reactant mole ratio, temperature and reaction time on the reaction yield. Phenyl fluoroborate was synthesized in 62% yield when the reactant molar ratio ($n_{C_6H_5OH}/n_{HBF_4}$), temperature and reaction time were adjusted to 2:1, 35 °C and 90 minutes, respectively. FT-IR and BF_4^- ion selective electrodes were used for characterization studies. In the second part of the study, the synthesized phenyl fluoroborate was used as a pigment and converted into a solvent-based antifouling paint with an epoxy binder. Turkey is a country surrounded by seas on three sides and antifouling paints used in sea vehicles are gaining importance. The emission limitations of Cu_2O_2 containing antifouling paints will need to be controlled and will be replaced by environmentally friendly antifouling paints that do not contain copper. Therefore, the boron-containing antifouling paint pigment used in sea vehicles will be synthesized from national sources for the first time and it is important for its development. Antifouling paint applied to the metal surface was successful in terms of applicability and the antibacterial activity of the paint was investigated using the agar disc diffusion method. While there is no antibacterial property due to diffusion in the sample in the form of paint, phenyl fluoroborate pigment showed antibacterial properties.

Science Code : 91213

Key Words : Phenyl fluoroborate, Boron, Antifouling paint

Page Number : 81

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi ve sonsuz desteği ile bana yol gösteren, yalnız akademik anlamda değil ahlaki anlamda da her daim örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, yardımlarıyla zoru kolaylaştıran değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Duygu YILMAZ AYDIN'a göstermiş olduğu akademik ve manevi desteği için sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmamın başından sonuna desteği ve varlığı ile hep yanımda olan canım arkadaşım Aybüke Ayşe ERTÜRK'e ve çalışmamın boya uygulanabilirliği aşamasında sabrını ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Tolga AKSONGUR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın karakterizasyon analizleri aşamasında Resul BİBEROĞLU'na, antibakteriyel çalışmalar esnasında ise Emine KANGALLI'ya bilgi ve tecrübelerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında arkamda olup desteğini esirgemeyen canım annem ve babam Sibel-Erkan OLGUN'a ve hayatım boyunca bana yol gösteren canım ablam ve meslektaşım Kübra OLGUN'a bütün kalbimle teşekkür ederim.

Çalışmanın gerçekleşmesindeki katkılarından dolayı bursiyerleri olduğum Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumuna ve Kardelen Boya ve Kimya Ltd. Şti.'ne boya uygulama çalışmaları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR	3
2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri.....	3
2.2. Dünya’da Bor	6
2.3. Türkiye’de Bor	7
2.4. Borun Kullanım Alanları.....	8
2.4.1. Cam sanayi	9
2.4.2. Seramik sanayi.....	10
2.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	10
2.4.4. Tarım sektörü.....	11
2.4.5. Nükleer sanayi	11
2.4.6. Alev geciktirici	11
2.4.7. Savunma sanayi	12
2.4.8. Sağlık sanayi.....	12
2.4.10. Metalürji sanayi	13
2.4.11. Bor fiberler	13

	Sayfa
2.4.12. Yakıt sanayi	13
2.4.13. Diğer kullanım alanları	14
2.5. Özel Bor Ürünleri	14
2.5.1. Floroboratlarda	18
3. ANTIFOULING BOYALAR.....	23
3.1. Fouling (Kirlenme) ve Oluşumunun Zararlı Etkileri	23
3.2. Antifouling Boyaların Tarihçesi.....	24
3.3. Antifouling Boyaların Çalışma Prensipleri	26
3.4. Antifouling Boya Çeşitleri ve Özellikleri	27
3.4.1. Toksik Pigmentler	27
3.4.2. Çözünür Matrisli Antifouling Boyalar	28
3.4.3. Çözünmeyen Matrisli Antifouling Boyalar	29
3.4.4. TBT Self-polishing (Kendi yüzeyini cilalayan) Boyalar (TBT-SPC).....	29
3.4.5. TBT içermeyen biyosit içerikli kendinden cilalı boyalar (TF-SPCs).....	30
3.4.6. Kontrollü tükenen kalaysız boyalar (TF-CDP)	31
3.4.7. Hibrid Boyalar	31
3.4.8. Yeni Nesil Antifouling Boyalar.....	31
3.5. Antifouling Boyaların Bileşenleri ve Formülasyonları	32
3.5.1. Bağlayıcılar (Reçineler).....	32
3.5.2. Pigmentler.....	34
3.5.3. Dolgu ve Katkı Malzemeleri	35
3.5.4. Solventler ve İncelticiler.....	35
3.5.5. Biyositler	36
4. DEZENFEKSİYON	37
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	39

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	43
6.1. Yaş Yöntem ile Fenil Floroborat Sentezi	43
6.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum.....	44
6.2.2. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot	47
6.3. Sentezlenen Fenil Floroboratın Boyaya Dönüştürülmesi İçin Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	48
6.3.1. Kullanılan kimyasallar.....	49
6.3.2. Kullanılan ekipmanlar	51
6.4. Antibakteriyel Test.....	53
6.5. Deniz Testleri	54
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
7.1. Yaş Yöntem ile Fenil Floroborat Sentez Sonuçlarının İncelenmesi	55
7.2. Fourier Transform İnfrared Spektrumu (FT-IR) Sonuçlarının İncelenmesi	58
7.3. Sentezlenen Fenil Floroboratın Boyaya Dönüştürülmesi.....	59
7.4. Agar Disk Difüzyon Yöntemi İle Antibakteriyel Aktivite Tespiti.....	62
7.5. Deniz Suyu İçerisindeki Deney Düzenekleri	62
8. MALİYET ANALİZİ.....	63
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	73
EK-1. BF_4^- iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için kullanılan stok çözeltinin hazırlanması	74
EK-2. Fenil floroborat katkılı boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Detaylı tablo)	75
EK-3. Tezden Çıkan Yayınlar - Uluslararası Asya Modern Bilimler Kongresi-V	79
EK-4. Tezden Çıkan Yayınlar – Politeknik Dergisi.....	80

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ	81
----------------	----

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin bazı fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Ticari Açıdan Önemli Bor Mineralleri	5
Çizelge 2.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	7
Çizelge 2.4. Eti Maden Rezerv Miktarları	8
Çizelge 2.5. Floroborik Asitin Fiziksel Özellikleri.....	17
Çizelge 3.1. TBT içerikli antifouling boyaların deniz ekosistemine etkileri	25
Çizelge 6.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri	43
Çizelge 6.2. İyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması	47
Çizelge 6.3. %2 Fenil floroborat esaslı antifouling boyanın kompozisyonu.....	50
Çizelge 7.1. Fenil floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon koşulları.....	55
Çizelge 8.1. Reaktiflerin katalog fiyatları.....	63
Çizelge 8.2. 1 mol fenil floroborat üretmek için stokiyometrik katsayılar	63
Çizelge 8.3. Yaş yöntemle 1 g fenil floroborat üretmek için gerekli maliyet.....	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor elementinin devirselliği	5
Şekil 2.2. Rafine bor ürün üretimi	6
Şekil 2.3. Üreticilere göre dünya bor üretiminin dağılımı	7
Şekil 2.4. Borat havzalarındaki bazı bor minerallerinin dağılımının temsili gösterilişi	8
Şekil 2.5. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı	9
Şekil 2.6. Tetrafloroborat anyonun molekül geometrisi	18
Şekil 3.1. Antifouling uygulamaların zaman çizelgesi	26
Şekil 3.2. Antifouling boyaların aktif bileşenlerinin deniz suyu içerisindeki davranışı	27
Şekil 3.3. Hempel tarafından bir TF-SPC boyası için önerilen mekanizma.....	30
Şekil 3.4. 20. yüzyılın ikinci yarısında çelik gövdelerde kullanılan ana kirlenme önleyici boya türleri.....	32
Şekil 7.1. C_6H_5OH / HBF_4 mol oranının verim üzerine etkisi (50 °C ve 400 rpm).....	56
Şekil 7.2. Sıcaklığın verim üzerine etkisi ((nC_6H_5OH / $nHBF_4$:2/1), 400 rpm)	57
Şekil 7.3. Reaksiyon süresinin floroborat iyon konsantrasyonuna etkisi (($nC_6H_5OH/nHBF_4$): 2/1, 40 °C, 400 rpm)	58
Şekil 7.4. Sentezlenen fenil floroboratın FT-IR spektrumu (($nC_6H_5OH/nHBF_4$): 2/1, 40 °C, 400 rpm).....	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (a) presleme cihazı (b) pres kalıbı.....	46
Resim 6.2. FT-IR spektrometre	46
Resim 6.3. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot	48
Resim 6.4. Gamak AGM80 Karıştırıcı	51
Resim 6.5. Lamy Rheology B-ONE PLUS Viskozimetre	52
Resim 6.6. Metal levha üzerine aplikatör ile boya çekme işlemi (a) aplikatör (b) boya çekme işlemi (c) boya çekilmiş metal levha.....	52
Resim 6.7. SHEEN Ecotest Plus B FN2 Kaplama Kalınlığı Test Cihazı	53
Resim 6.8. Antibakteriyel aktivite testi (a) besi ortamına bakteri ekme işlemi (b) boya numunelerinin diske yerleştirilmesi (c) Agar disk difüzyon yöntemi.....	54
Resim 6.9. Deniz içerisine yerleştirilecek düzenekler	54
Resim 7.1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{HBF}_4$ mol oranı 2/1 ve sıcaklık 40 °C olduğunda oluşan kristaller	57
Resim 7.2. Fenil floroborat içerikli boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonra oluşan görüntüleri	60
Resim 7.3. Antibakteriyel aktivite test sonuçları (a) %2 fenil floroborat içerikli antifouling boya numunesi uygulanan bölge (b) ham fenil floroborat uygulanan bölge	62
Resim 7.4. Tekirdağ – Şarköy deniz suyu içerisindeki deney düzenekleri	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

ml

°C

g

min

Açıklamalar

Mililitre

Sıcaklık, Celcius

Gram

Dakika

Kısaltmalar

BF₄⁻

C₆H₅BF₄

C₆H₅OH

EPA

FT-IR

HBF₄

IMO

ppm

SPC

TBT-free SPC

TBT-SPC

TF

Açıklamalar

Floroborat iyonu

Fenil floroborat

Fenol

Çevre Koruma Ajansı

Fourier transform infrared spektrumu

Floroborik asit

Uluslararası Denizcilik Örgütü

Parts per million

(Self polishing copolymer) Kendini yenileyen

Tribütiltin içermeyen self-polishing boya

Tribütiltin içeren self-polishing boya

(Tin free) Kalaysız

1. GİRİŞ

Bor madenleri, geniş kullanım alanları ve yüksek cevher kalitesi ile tarih boyunca farklı alanlarda kullanılan önemli bir maden kaynağıdır. Bilimsel ve teknolojik gelişmeler ile sanayinin tuzu olarak tanımlanan bor ürünleri cam, seramik ve tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Türkiye, dünya bor rezervinin %73'ünü bünyesinde bulundurarak bor rezervi açısından dünyada birinci sıradadır. Gelişmiş birçok ülke sanayilerinde hammadde olarak kullandıkları bor bakımından Türkiye'ye bağımlıdır. Ülkemizin sahip olduğu bu zenginlik büyük önem taşımakta ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Hammadde ihracatı ile sınırlı kalmayıp bu ulusal avantajın değerlendirilmesi ve dünya çapında rekabet gücü kazanılması oldukça önemlidir. Ürün çeşidinin artırılması ve katma değeri yüksek bor uç ürünleri üreten teknolojiler geliştirmek; katma değeri düşük cevher satmak yerine katma değeri yüksek bor uç ürünleri üretilip ihracat gelirini artırmasına fayda sağlayacaktır.

Yüksek katma değere sahip bor uç ürünlerinin en önemlilerinden biri floroboratlardır. Floroboratlara; böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, alev geciktirici olarak, polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezlerde katalizör olarak, kaplama solüsyonlarında, camlarda ve daha pek çok alanda kullanılmaktadır.

Fouling (kirlenme), deniz organizmalarının su içerisinde kalan gemi yüzeylerine yapışarak bir tabaka oluşturması olarak tanımlanmaktadır ve bu olay biyo-kirlenmeye yol açmaktadır. Gemilerde oluşan biyo-kirlenme; su direncine bağlı olarak yakıt tüketiminin artmasına, bununla birlikte hava kirliliğinin artmasına, işgalci türlerin taşınımına ve taşıt yüzeyinde tahribatların artmasına sebep olmaktadır. Kirlenme yapan organizmaların yapışmasını önlemek için antifouling (zehirli) boyalar kullanılmakta olup en çok bilinenleri Tribüttilin (TBT) ve türevleri ile arsenik ve cıva gibi toksik bileşikler içerenleridir. Bu bileşikler çevreye zararlı olması bakımından Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) tarafından kısıtlanmış veya yasaklanmıştır. Günümüzde ticari olarak Cu_2O_2 ve antimon oksit (Sb_2O_3) kullanılmakta olup EPA tarafından yasaklanma çalışmaları vardır.

Bu çalışmada ülkemizde üretimi henüz gerçekleşmeyen bor uç ürünlerinden biri olan fenil floroborat pigmenti sentezlenip uygun bir bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling (zehirli) boya haline dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Fenil floroborat pigmenti, yaş yöntem ile sentezlenip karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen madde boya haline dnştrlp uygulanabilirliği ve antibakteriyel aktivitesi test edilmiştir.

2. BOR

2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri

Bor ilk kez Babilliler tarafından altın elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Bor isminin ise Farsça *Burah* veya Arapça *Buraq* kelimelerinden geldiği düşünülmektedir. Arap doktorlar tarafından ilaç olarak, Eski Roma ile Yunan uygarlıkları tarafından temizleme amacıyla kullanılmıştır. 18. yüzyılda borik asit, 19. yüzyıl başlarında elementer bor bulunmuştur (Yiğitbaşıoğlu, 2004). Elementer bor, 1808'de Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ile Baron L.J. Thenard ve İngiliz kimyager H. Davy tarafından bulunmuştur (URL1).

Bor içerikli doğal minerallere genellikle boratlar denilmektedir ve insanlar uzun yıllardır boratları kullanmaktadır. Türkiye’de bulunan boratlar 13. yüzyıldan itibaren biliniyor olmasına karşın son dönemlere kadar oldukça az miktarda kullanılmıştır (Özkan, Çebi, Delice, Doğan, 1997). Türkiye’deki bor madenciliği ise 1865’te Susurluk ilçesinin Aziziye köyünde bulunan yatakta başlamıştır. 1956’da Emet civarlarında kolemanit yatakları işletilmeye başlanmış ve 1971-1978’de bor madenciliği devletleştirilmesine kadar yerli veya yabancı şirketler tarafından işletilmiştir. Katma değer elde edilmeksizin hammadde olarak ihraç edilmiştir (URL2).

1772’de İtalya’daki Tuscany’de sıcak su kaynaklarında doğal borik asitlerden “sasolit” minerali keşfedilmiştir. A.B.D.’de ise 1864 yılında California ile Nevada eyaletlerinde bor maden yatakları bulunmuştur (Özkan ve diğ., 1997).

Periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan bor, B sembolü ile gösterilir. Atom numarası 5, atom kütlesi ise 10,81’dir. Yarı iletken ve yarı metal özelliğe sahiptir. Element olarak doğada ^{10}B ve ^{11}B olarak isimlendirilen iki ayrı izotopu vardır. ^{10}B izotopu doğada %19,1-20,3 oranında bulunur. ^{11}B izotopunun doğada bulunma oranı ise %79,7-80,9’dur. Kristal bor, görünümü ve optik özellikleri bakımından elmasa benzemesinin yanında elmas kadar serttir (URL1). Bor elementinin amorf toz halindeki rengi kahverengidir ve oldukça gevrekler. Monoklinik kristal hali sert yapılı ve sarı-kahverengindedir. Bor, yer kabuğunda bulunan yüzdesi açısından 51. yaygın element olarak boratlar ve borosilikatlar olarak mevcuttur (Tombal, Özkan, Ünver, Osmanlıoğlu, 2016). Çizelge 2.1’de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin bazı fiziksel özellikleri (Tombal ve diğ., 2016)

Özellik	Değeri
Fiziksel Durumu	Katı (20 °C & 1atm’de)
Atomik Ağırlığı	10,811 (g/mol)
Kaynama Noktası	3727 °C
Termal Genleşme Katsayısı	8,3 $\mu\text{m}/(\text{m.K})$, (0 °C’de)
Yoğunluğu	2,34g/cm ³ (25 °C’de)
Görünümü	Sarımsı-Kahverengi ametal kristal
Mohs Sertliği	9,3
Vickers Sertliği	49 000 MN.m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489,7 kJ/mol
Ergime Noktası	2075 °C
Molar Hacmi	4,68 cm ³ /mol
Spesifik Isısı	1,02 J/g.K
Buhar Basıncı	0,348 Pa (300 °C’de)

Bor toprak içerisinde yaklaşık 10-20 ppm civarında ABD’nin batısı ve Akdeniz’den Kazakistan’a kadarki bölgede daha fazla derişimlerde bulunmaktadır. Tatlı sularda 0,01-1,5 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm aralığındadır. Yüksek yoğunlukta ve ekonomik açıdan önemli bor yatakları Türkiye ve ABD’nin hidrotermal, susuz ve volkanik aktivitesinin yoğun olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

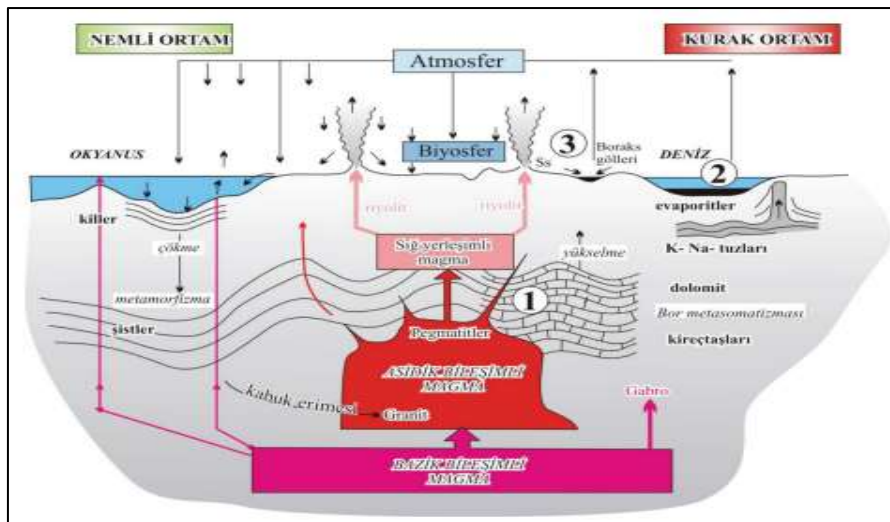
Bor elementi, oksijene olan güçlü ilgisinden dolayı yer kabuğunda serbest halde bulunmaz (Özkan ve diğ., 1997). Yapılarında değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren ve doğal bir bileşik olan bor minerallerinin doğada 230’un üzerinde çeşidi bulunmaktadır. Tinkal, kolemanit, kernit ve üleksit ticari yönden en bilinen bor minerallerindendir. Sodyum içerikli tinkal, kalsiyum içeren kolemanit ve sodyum ile kalsiyum içerikli üleksit Türkiye’de yaygın olarak bulunan bor mineralleridir. Çizelge 2.2’de bazı bor minerallerinin kimyasal formülleri ve B₂O₃ içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Ticari Açıdan Önemli Bor Mineralleri (Eti Maden, 2020)

MİNERAL	FORMÜL	B ₂ O ₃ İçeriği (ağırlık olarak %)
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Kernit	Na ₂ B ₁₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0
Pandemit	Ca ₄ B ₁₀ O ₉ .7H ₂ O	49,8
Hidroborsit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5

Bor mineralleri, yer kabuğunda çoğunlukla senozoik yaşlı sedimanter tabakalar arasında oluşmakta ve borlu yerlerde volkanik kayalar (andezit ve dasit) gözlemlenmiştir. Na⁺, Ca⁺⁺ ve Mg⁺⁺ gibi bir alkali katyonla birleşmiş sulu boratlar olan bor minerallerinin çoğu bileşim olarak birbirlerine çok benzerdir ancak yapılarındaki kristal su oranlarının farklı olmasından kaynaklı değişim gösterirler (Tombal ve diğ., 2016).

Farklı jeolojik ortamlarda 250 civarında mineralin bor içermiş olduğu bilinmektedir. Bor mineralleri oluşum alanları, kökenlerine ve jeolojik oluşumlarına göre silikat ve demir oksitlerden meydana gelen ve girişimlerle ilişkili skarn mineralleri, denizel tortullar ile bağdaştırılmış magnezyum oksitler, karasal tortullar ve volkanizma ile ilişkili sulu sodyum ve kalsiyum boratlar olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Bor elementinin devirselliği Şekil 2.1’de verilmiştir (Helvacı, 2015).



Şekil 2.1. Bor elementinin devirselliği (Helvacı, 2015)

Bor yataklarını meydana getiren playa-gölleri hidrotermal ergiyikler, sıcak su kaynakları ve yüzey suları tarafından beslenmişlerdir. Kurak dönemlerde oluşan bor mineralleri fazla buharlaşmadan kaynaklı su miktarları azalarak playalar oluşmuştur. Sedimentasyon hızı ise en düşük seviyeye düşmüştür. Bor çökeliminin olduğu zamanlarda, playalardaki su miktarı yükselerek kalın kil, marn ve kireçtaşı oluşmasına sebep olmuştur (Helvacı, 2015).

Farklı madencilik yöntemleri ile elde edilen bor mineralleri, fiziksel işlemlerle zenginleştirilir. Konsantre bor olarak isimlendirilen ürünler, kimyasal süreçlere maruz bırakılarak rafine edilir ve farklı rafine bor ürünleri üretilir. Şekil 2.2’de bor mineralleri ve rafine bor ürünleri arasındaki üretim ilişkisi gösterilmektedir (Eti Maden, 2020).



Şekil 2.2. Rafine bor ürün üretimi (Eti Maden, 2020)

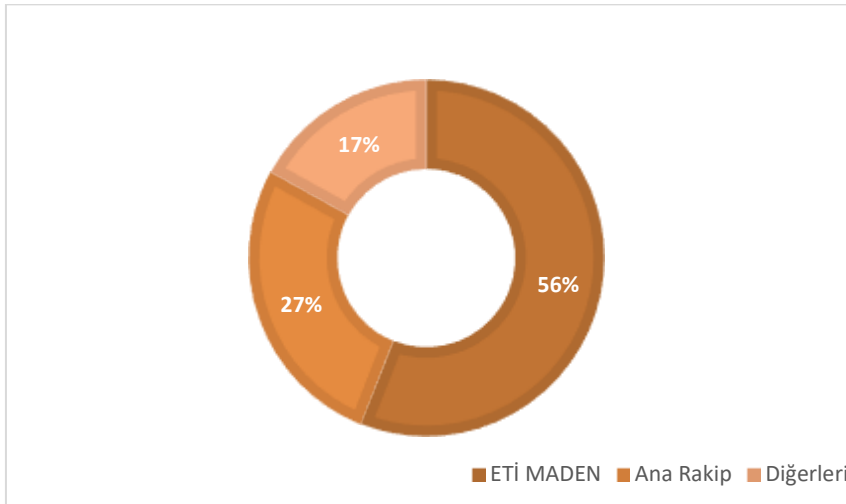
2.2. Dünya’da Bor

Türkiye, ABD, Rusya ve Güney Amerika bor rezervlerinin yoğunlaştığı 4 ana bölgedir. Ve bor sektörü oligopol yani az sayıda satıcı ile belirli bir sektörün hizmet talebini karşılayan bir yapıya sahiptir. Sektör ana iki üretici olan Eti Maden ve merkezi Amerika olan bir firma tarafından yönetilmektedir (Eti Maden, 2019). Çizelge 2.3’te Dünyadaki bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı verilmektedir.

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
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

2020 yılı ile birlikte dünyadaki bor imal kapasitesinin 5,4 milyon ton olduğu ve dünya fiili bor imali ise yaklaşık 3,07 milyon ton olduğu varsayılmaktadır. %56 payla birinci sırada olan Türkiye'nin ana rakibi ABD ise %27 ve diğerlerinin %17 payla takip ettiği fiili bor üretimi Şekil 2.3'te görülmektedir (Eti Maden, 2020).

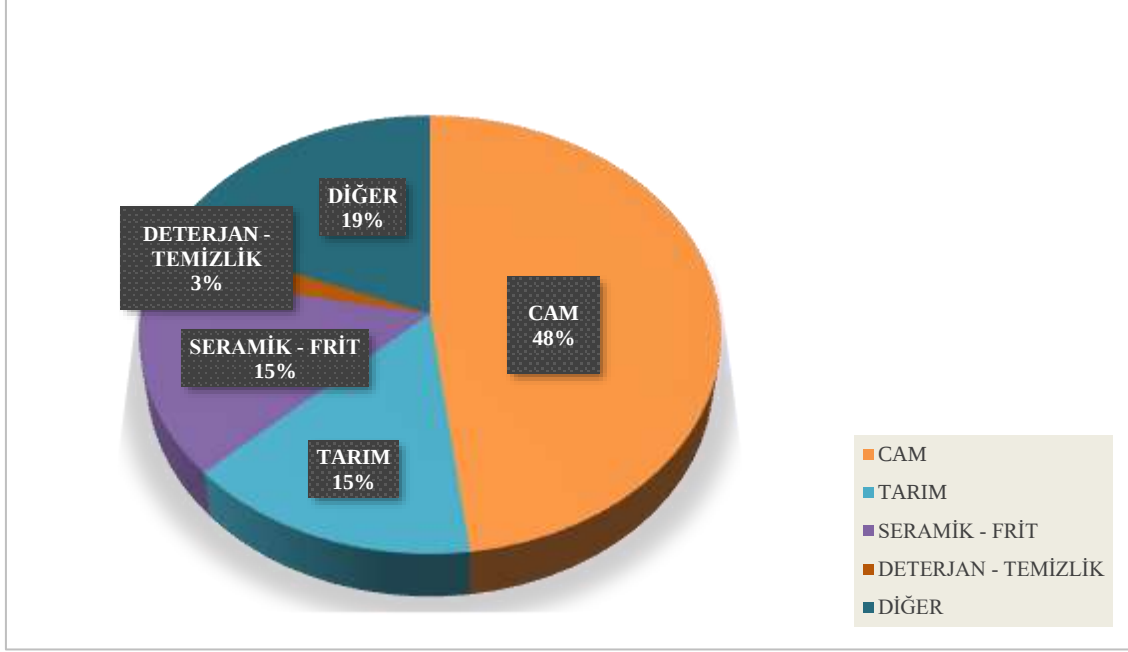


Şekil 2.3. Üreticilere göre dünya bor üretiminin dağılımı (ton bazında, %)

2.3. Türkiye'de Bor

Bigadiç/Balıkesir, Kırka/Eskişehir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya Türkiye'deki bor yataklarıdır. Tinkal ve kolemanit Türkiye'de en yoğun rezervi bulunan bor mineralleridir. Mineral bazında rezerv miktarları Çizelge 2.4.'te verilmektedir.

%81’lik kısmı bu alanlardan oluşmaktadır. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı Şekil 2.5’te verilmiştir (Eti Maden, 2020).



Şekil 2.5. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (2020)

2.4.1. Cam sanayi

Borun ana kullanım sektörü olan cam endüstrisi, tüm dünyada bor kullanımının %42’si kadardır. Borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında bor oksit önemli bir ölçüde tercih edilmektedir. Cam endüstrisinde bor bileşiklerinin ana tüketimini bu üç ürün kaplamaktadır. Bor oksit, susuz boraks, borik asit gibi bor bileşikleri halinde cama katıldığı gibi boraks, kolemanit gibi mineraller formunda da cama katılabilir. Bor oksit, oldukça kuvvetli bir cam yapıcıdır, kristallenmeyi önler ve genleşmeyi azalttığından ısıl şoklara dayanımı artırır (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne eklendiğinde onun viskozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli olduğu cam ürünlerine katılmaktadır. Bor içerikli camlar; sıvı kristal göstergelerinde, özel yapım fırın kaplarında, laboratuvar ekipmanlarında, arabaların far-sinyal camlarında, cam yününde, tekstil tipi cam elyafında kullanılırlar. Bazı özel borlu camlar; optik (fiber optikler), uzay sanayi, elektronik sanayinde ve nükleer tip reaktörlerde kullanılır (Durğun, 2010).

2.4.2. Seramik sanayi

Seramikler, borlar için cam sanayinden sonra gelen ikinci büyük pazarı oluşturmaktadır ve 2020'de dünya bor tüketiminin %15'inin seramik sanayinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Borlar seramik sanayinde ilk olarak seramik sırları ve porselen emayelerde kullanılmaktadır. Seramik karo gövde kompozisyonlarında daha az miktarlarda kullanılmaktadır. Sır ve emayelere bor eklenmesinin ana sebepleri şu şekildedir:

- Erimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu önlemek,
- Renk verici maddelerin çözünmesine uygun ortam hazırlamak ve pişirme süresini azaltmak,
- Camın akışkanlığını ve yüzey gerilimini azaltarak sır veya emayın hızlıca oluşmasını ve kusursuz bir yüzey oluşturmalarını sağlamak,
- Kaplamanın termal genleşme katsayısını azaltarak sır veya emayın yüzeye iyi derecede yapışmasını sağlamak,
- Ürünün parlaklığını ve sır görünümünü iyileştirmek ve ürünün mukavemetini ve çizilmeye karşı dayanıklılığını artırmaktır.

Kolemanit, üleksit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, susuz boraks bu amaç ile kullanılan borlardır (Eti Maden, 2020).

2.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Dünya bor tüketiminin önemli bir kısmı temizlik ürünlerinin (sabun, deterjan) üretimine yöneliktir. Bor etkili bir ağartıcıdır, lekeleri çözmeye yardımcıdır, pH'ı dengeler, suyun sertliğini azaltır, yağları parçalar, aktif oksijeni dengeler ve antibakteriyel özellik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı kumaşı oldukça az yıpratır ve renklerini soldurmaz. Düşük sıcaklıklarda dahi aktiftir. Çamaşır yıkama süresinin düşmesi tüketilen su miktarının da düşmesini sağlar. Makinalardaki çeliğin yıpranmasını ve matlaşmasını azaltır. Deterjan içeriğinin %20-25'i sodyum perborattan oluşmaktadır (Acarkan, 2002).

2.4.4. Tarım sektörü

Bitkiler için mikro besleyici özellikte olan bor, meyve ve sebzelere mikro besleyici olarak takviye edilir. Bitkilerin gelişimi ile optimum miktar ve kalitede ürün için oldukça önem taşır. Suda çözünürlüğü fazla, borca zengin, farklı boyutlarda bor kristalleri bu sebeple kullanılabilir (Yakıncı ve Kök, 2016). Fakat borun fazla kullanımı bitkiler üzerinde öldürücüdür. Bu özelliğinden faydalanılarak yabancı otlarla başa çıkmada kullanılmaktadır (Aydın, 2015).

2.4.5. Nükleer sanayi

Bor izotopları nükleer reaksiyonların kontrolüne yardımcı olur. Çünkü ^{10}B ve ^{11}B izotopların nötron absorblama tesir kesiti yüksektir. Bazı reaktörlerde yüksek reaktiviteyi engellemek amacıyla soğutma suyunun içerisine borik asit eklenir (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Atom reaktörlerinin yapımında borlu çelikler, bor karbürler ve titan-bor alaşımları tercih edilir ve borlu paslanmaz çelik, nötron absorbanı olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık her bir bor atomunun bir nötron absorbe ettiği kabul edilmektedir. Bu yüzden, atom reaktörlerinin kontrol sistemleriyle soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor (^{10}B) tercih edilmektedir (Durğun, 2010).

2.4.6. Alev geciktirici

Borik asit ve boratlar, selülozik maddelere ateşe karşı dayanıklılık verirler. Tutuşma sıcaklığına varmadan selüloz içerisindeki su moleküllerini uzaklaştırarak oluşan kömürün yüzeyini kaplar ve daha ileri seviyede oluşabilecek bir yanmayı önlerler.

Bor, yanmakta olan ürünün üzerini oksijen ile temasını kesecek şekilde kaplar ve yanmayı söndürür. Boratlar, farklı yangın geciktirici ürünlerde kullanılmaya başlanmışlardır. Alümina trihidrat en çok kullanılan alev geciktiricilerden biridir. Çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroboratlar plastiklerde yanmayı engelleyici olarak kullanımı giderek artan oranlarda kullanılmaya başlanan bor bileşiklerinin başında gelmektedir (Kurt, 2019).

2.4.7. Savunma sanayi

Bor mineralleri, sanayide oldukça fazla alanda kullanılmaktadır. Bor karbür (B_4C) bileşeninin yüksek sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde tercih edilmektedir. Mohs sertlik derecesi 9,5 olup elmaştan sonraki en sert malzemeler arasındadır. Bor tabanlı zırh malzemesi olarak Titan diborür (TiB_2) kullanılmaktadır (URL3).

Dayanımı bor ile artırılan cam malzemelerin, iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği sayesinde radarlara karşı görünmez olmuşlardır. Bu özelliklerinden kaynaklı elde edilen teçhizat, askeri kullanım açısından son derece önemlidir (Ayar, 2007).

2.4.8. Sağlık sanayi

Yapılan araştırmalarda borun insan sağlığına büyük ölçüde katkı sağladığı ve insan vücudunda bakır, magnezyum gibi elementlerin emilimini artırarak kemiklerin güçlenmesine fayda sağladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca osteoporoz, alerjik hastalıklar, psikiyatri, kemik gelişimi, iltihaplı romatizma ve menopoz gibi hastalıkların tedavisinde önemli rol oynamaktadır. Borlu Nötron Yakalama yöntemi ile beyin kanserinin tedavisinde de kullanılmaktadır (URL4).

2.4.9. Teknoloji sektörü

Bordan üretilen optik cam elyafı, ışık fotonlarının verimli bir şekilde aktarımını sağlamaktadır. İleri teknolojinin vazgeçilmez ürünü olan fiber optik kablolar, telefondan bilgisayara oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. LCD ekranların üretilmesinde borik asit büyük öneme sahipken, akım levhaları teknolojisinin elzem ham maddesi Türk kolemanitidir. Ve teknolojik bir çok iletişim aracında kullanılmaktadır.

Borun demir ve nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılması %70 enerji tasarrufu sağlamak ve manyetik olarak oldukça güçlü olan bu üründen, bilgisayar disk sürücülerinde, otomobillerdeki motorlarda, elektrikli ev aletlerinde ve taşınabilir güç aletlerinde yararlanılmaktadır (Aydın, 2015).

2.4.10. Metalürji sanayi

Metalürji sanayinde bor:

- Ergime sıcaklığını azaltır.
- Cürufun viskozitesini artırır.
- Çeliğe sertlik verir.
- Fırın tuğlalarının yıpranmasını azaltır.

Bor bileşiklerinden, kaplama sanayinde elektrolit elde edilmesinde de faydalanılmaktadır. Nikel kaplamalarda borik asit; demir dışı metaller için ise floroboratlar ve floroborik asitler elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca bor, çelik gibi alaşımlarda sertlik artırıcı olarak kullanılmaktadır ve çelik imalinde 50 ppm bor eklenmesi çeliğin sertleştirilebilme özelliğini artırmaktadır. Ferro-bor bu konuda oldukça önemli rol oynamaktadır (Acarkan, 2002; Devlet Planlama Teşkilatı, 2001).

2.4.11. Bor fiberler

Bor fiberleri ile desteklenen polimer reçineler, bor fiber kompozitlerini oluşturmaktadır. Hava-uzay araçlarının mamulünde kullanılan ilk gelişmiş kompozit malzeme bor fiber kompozitleridir ancak fazla maliyet kullanımı sınırlamaktadır. Bor fiberleri; balıkçılık, bisiklet gibi spor alanında ve uzay-hava araçları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Durğun, 2010).

2.4.12. Yakıt sanayi

Yakıt katkı maddesi olarak kullanılan sodyum tetraborat, Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranların katı roket yakıtı olarak tüketilmesi amacıyla incelemeler yapılmıştır. Uçaklarda potansiyel yakıt olarak kullanmak için Dibor, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidratlar araştırılmıştır. Boranlar, hidrojenle kıyaslandığında daha yüksek performansla yanmaktadır ancak daha pahalıdır ve toksik oldukları için yakıldıkları zaman meydana gelen bor oksit ekolojik açıdan zararlı olabilmektedir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2001).

2.4.13. Diğer kullanım alanları

İnşaat sanayinde; dayanım ve yalıtım için kullanılan izolasyon malzemelerinde borlu ürünler tercih edilmektedir. Bor içerikli yalıtım malzemeleri hafif ve maliyeti düşük mamullerin yapımında kullanılmaktadır. Otomotiv sanayinde; hava yastıkları ve antifrizde kullanılan bor, çarpma anında hava yastıklarının çabuk şişmesini sağlar. Elementel bor + potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensörle devreye sokulmaktadır. Nanoteknolojide; borlu ürünler, nano kaplamalarda koruyucu ve mukavemeti artırıcı olarak kullanılmaktadır (URL5). Tekstil sanayide yanmayı geciktirmesinden dolayı cam elyafı halinde kullanılır. Ayrıca kumaş boyalarını korur ve aprelemede kullanılmaktadır (Acarkan, 2002). Ahsap ürünlerde kullanılan sodyum oktoborat, malzemenin bozunmadan ve küflenmeden uzun süre kullanılabilmesine yardımcı olur. Sodyum borohidrat, atık sulardaki ağır metallerin (cıva, kurşun, gümüş) temizlenmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Bor ve rafine bor ürünleri; farklı deniz ulaşım araçlarının üretiminde, porselen sanayinde, farklı metal alaşımlarında, akaryakıtta, rafinasyon ve mumyalama işlemlerinde, plastik, kağıt ve gıda gibi yaklaşık 250 üretim sektörü içerisinde kullanılmakta olup teknolojik gelişmelerle yeni kullanım alanları her geçen gün artmaktadır (İpek, 2018).

2.5. Özel Bor Ürünleri

Yüksek teknoloji isteyen yöntemler ile dünyada ticari olarak imal edilen ve farklı tüketim alanlarına sahip olan 175 civarında, sektörde nihai ürün olarak da sınıflandırılan, özel bor uç ürünleri mevcuttur. *Susuz borik asit, Elementel bor, Çinko borat, Borazon, Bor karbür, Bor karbit ve Bor nitrit* en geniş kullanım alanlarına sahip olan özel bor bileşiklerindendir (Güyağüler, 2001).

Elementel Bor: Bor, element olarak doğada bulunmaz, genellikle oksijene bağlı olarak borik asit ya da sodyum ve kalsiyum borat gibi bileşik şeklinde mevcuttur. Elementel bor üretimi için literatürde farklı yöntemler mevcuttur.

Bunlardan bazıları şu şekildedir:

- Bor tuzlarının metallerle indirgenmesi
- Bor bileşiklerinin hidrojenle indirgenmesi

- Bor bileşiklerinin termal bozunması
- Eriyik bor tuzlarının elektrolizle indirgenmesi

Genellikle borik asit, boraks, bor trioksit ve bor halojenürlerinin elektropozitif metaller olan Li, K, Zn, Fe, Al, Be, Mg, Ca ile indirgenme reaksiyonları sonucunda elementel bor elde edilmektedir. Saflık oranı genellikle %95'ten azdır (Yünlü, 2019: 43, 68).

Çinko Borat: Molekül formülü $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz renkte, nem çekmeyen, vizkoz toz bir üründür. Çinko boratların tamamı kristalin veya amorf beyaz maddelerdir. Son zamanlarda çoğu hidrat olan farklı ürünleri geliştirilmiştir ve susuz türevleri de vardır. Çinko borat, çoğunlukla alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (Yünlü, 2019: 245, 246; Aydın, 2015).

Bor Nitrür: $(\text{BN})_x$ formülüne sahip olan bor nitrür, bor ve azotun tepkimesinden elde edilmektedir. Bor elementinin oksijene olan eğilimi azota olan birleşme eğiliminden daha fazla olduğu için doğada bulunmaz. Hegzagonal ve kübik bor nitrür olmak üzere bor nitrürün iki büyük temsilcisi vardır ve endüstriyel ürünlerdir (Yünlü, 2019: 73, 186). Beyaz grafit olarak tanımlanan hegzagonal bor nitrür, oksidasyon direnci olan ve yüksek ısıya dayanıklı bir bor türevidir. Yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Suni elmas olarak tanımlanan kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür. 1320°C 'ye kadar özelliklerini korumaktadır. Farklı tür aşındırıcılarda elmasın yerini almaya başlamıştır (Kılıç, 2004).

Bor Karbür: Bor Karbür, metalürji sanayinde yaygın kullanım alanlarına sahip olan bir bileşiktir. Özkütlesi $2,51 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı 2450°C , çekme dayanımı 155 N/mm^2 (980°C) - 162 N/mm^2 (1425°C), bükülme dayanımı 345 N/mm^2 ve basma dayanımı 2850 N/mm^2 olan bor karbür (B_4C) sadece HF, H_2SO_4 ve HNO_3 karışımlarında çözünebilmektedir. Borun en önemli endüstriyel ürünlerinden biri olmasının yanında dünya çapında endüstriyel ölçekte (tonlarca) üretilebilen tek sert üründür. En yaygın üretim yöntemi olan ve sanayide de kullanılan yöntem, bor trioksitin karbotermik indirgenmesidir (Yünlü, 2019: 73, 186; Tmmob Metalürji Mühendisleri Odası, 2003).



Sodyum Bor Hidrür: Hidrojen depolama ile taşıma ortamı açısından oldukça geniş bir yer tutan sodyum bor hidrür, önemli bor bileşiklerindendir. Özellikle arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma ve atık sulardan ağır metalleri giderme kullanım alanlarından bazılarıdır. Sodyum borhidrür alkali çözeltileri katalitik olarak Eş. 2.2'deki reaksiyon bağıntısına göre hidrojen vermektedir.



Farklı hidrojen taşıma ortamlarına kıyasla sodyum bor hidrürün avantajları şu şekildedir:

- Ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilmektedir.
- Yanıcı ya da patlayıcı değildir.
- Reaksiyonun kontrolü kolaydır, katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden gelirken diğer yarısı ise sudan gelmektedir.

Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı; yakılarak, geri dönüşümü olmayan pil olarak ve de yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilmektedir (URL2).

Boranlar: Boranlar, B_nH_{n+4} yapısındaki bor hidrürlerin genel adıdır ve enerji hammaddesidir. B_2H_6 diboran, B_5H_9 pentaboran ve $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ dekaboran en önemlilerindendir.

Boranların üretim metotları şu şekildedir:

- NaBH_4 'ün bor florür ile tepkimesi.
- NaBH_4 'ün asitlerle etkileşimi.
- BCl_3 'ün H_2 ile 450 °C'de Cu-Al katalizatör ortamında hidrürleşmesi.
- Bor oksidin H_2 ortamında Al/ AlCl_3 yardımıyla doğrudan redüksiyonu.

Diboranların 120-240 °C sıcaklıkları arasında H_2 vererek pirolize uğraması sonucunda termal stabilitesi yüksek olan boranlar üretilmiş olurlar. Aminboranlar, karboranlar ve pek

çok organobor bileşiklerinin çıkış noktası diboranlardır (Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası, 2003).

Floroborik asit: 1809'da Gay-Lussac ve Thénard tarafından ilk defa sentezlenen tetrafloroborik asitin kimyasal formülü HBF_4 olarak yazılır ancak saf ürün olarak kararlı değildir ve sadece su ortamında kullanılmaktadır. %48-50 HBF_4 içerikli su çözeltisi halinde piyasada bulunmaktadır. Hidroflorik asit buharlarının oluşmasını engellemek amacıyla az miktarda borik asit içermekte olup oldukça korozif olduğundan özel plastik konteynerlerde saklanmaktadır. Sulu çözeltilerinde H_3O^+ ve BF_4^- çözünme iyonları bulunduran kuvvetli bir asittir (Yünlü, 2019: 479, 522). Nadiren kullanılan diğer isimleri hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asittir. Asidin tuzları, floroboratlar veya borofloritler olarak adlandırılmaktadır (Papcun, 2000). Floroborik asit genellikle hidroflorik asit ile borik asidin ekzotermik reaksiyonu ile Eş 2.3'deki reaksiyona göre üretilmektedir (Baudis ve Fitchte, 1985).



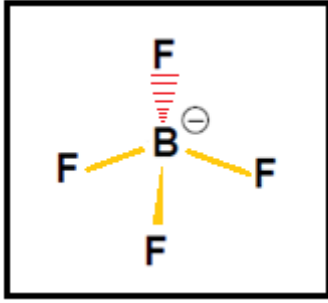
Floroborik asitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Floroborik Asitin Fiziksel Özellikleri (Papcun, 2000)

Özellik	Değer
Oluşum ısısı kJ/mol	-1527
Sulu çözelti, 1 molal, 25 °C	
Borik asit ve HF (aq)	-123,34
BF_4^- , gaz	-1765±42
BF_4^- iyonunun entropisi, J/(mol.K)	167
Özgül Ağırlık	
%48 lik çözelti	1,37
%42 lik çözelti	1,32
%30 luk çözelti	1,20
Yüzey gerilimi, 48% lik çözelti(25 °C), mN/m (=dyn/cm)	65,3
IR absorpsiyon, cm^{-1}	530-1100

2.5.1. Floroboratlar

Floroborik asitin tuzları olan floroboratlar hakkında yapılan ilk bilimsel araştırmalar Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir. Alkali metal floroboratlar ($Y(BF_4)$, $Y = Li, Cs, Rb, Na, K$), amonyum floroborat ($NH_4(BF_4)$) ve geçiş element tetrafloroboratları ($Y(BF_4)$, $Y = Zn, Cu, Co, Fe, Ag, vs$) bu gruptaki bileşiklerdir. Tamamında anyon olarak floroborat molekülü vardır. Tetrafloroborat anyonunun molekül geometrisi dörtyüzlü (tetrahedral) olmasının yanı sıra tetraflormetan (CF_4) veya perklorat anyonu (ClO_4^-) ile izoelektroniktir. F-B-F açısı tüm dörtyüzlü molekül geometrilerinde olduğu gibi 109° 'dir.



Şekil 2.6. Tetrafloroborat anyonun molekül geometrisi

Amonyum ve alkali metal floroboratlar; erime, katı ve ayrışma noktaları neredeyse yüksek olup su ve bazı polar organik çözücülerde çözünebilen ve yüksek konsantrasyonlarda suda hidroliz olmayan ürünlerdir. Amonyum, sodyum ve lityum floroboratlar suda yüksek çözünürlük gösterirken rubidyum, potasyum ve sezyum floroboratlar suda düşük çözünürlük gösterirler. Amonyum ve alkali metal floroboratlar, geçiş metal floroboratların tersine kristal yapılarında su içermezler (lityum floroborat hariç). Lityum floroborat sudan monohidrat ($LiBF_4 \cdot H_2O$) ve trihidrat ($LiBF_4 \cdot 3H_2O$) şeklinde ayrılmaktadır. Kalsiyum, magnezyum, baryum ve stronsiyum floroborat tuzları hidrat olarak kristalleşebilmektedir ve bileşimleri sırasıyla şöyledir: $Ca(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$; $Mg(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Ba(BF_4)_2 \cdot H_2O$; $Sr(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$. Bunlar ve $LiBF_4 \cdot 3H_2O$ dehidrasyonla su moleküllerinin tümünü vererek susuz hallerine geçerler. Yüksek konsantrasyonlu floroborat çözeltileri suda kolayca hidroliz olmazken geçiş metal floroboratlar hidrolize karşı daha dayanıksızdır. Hidroliz için uygun şartlar sağlandığında floroboratların hidroliz şeması aşağıdaki gibidir:



Yukarıdaki denklemlerde de görüldüğü gibi, bor atomuna koordine olmuş florür iyonların yerine hidroksit iyonları gelmiştir. Farklı hidroksifloroboratlara geçerek borik asit oluşmaktadır. Floroborat bileşikleri için farklı sentez metotları vardır. Endüstriyel düzey üretimde, borik asit ve hidroflorik asit karışımları, metallerin hidroksitleri, oksitleri veya karbonatları ile nötrleştirme tepkimesi gerçekleştirilerek amaçlanan ürün oluşturulmaktadır. Örnek verilecek olursa sodyum floroborat üretiminde borik asit/hidroflorik asit tepkimesinden elde edilen floroborik asit, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ile nötrleştirilmektedir:



Geçiş metal tetrafloroboratlara sentezi, genel olarak tetrafloroborik asitin metal oksit, hidroksit veya karbonatlarının tepkimesiyle gerçekleştirilmektedir (Yünlü, 2019: 479, 522).

Bazı önemli floroboratlara özellikleri şu şekildedir:

Amonyum Floroborat

Amonyum floroborat, floroborat bileşikleri içerisinde en geniş kullanım alanına sahip bileşiktir. Beyaz kristal yapıda olup katı haldeki kristal yapısı NH_4BF_4 şeklindedir. Düşük sıcaklıklarda ortorombik kristallenirken, yüksek sıcaklıklarda ise kübik yapıda kristallenmektedir. Suda iyi çözünürken, alkoldeki çözünürlüğü ise oldukça düşüktür.

Endüstrinin pek çok dalında kullanım alanı bulan ve kullanım alanları günden güne artan amonyum floroborat; alev geciktirici malzeme yapımında, organik reaksiyonlarda katalizör olarak, metal işleme ve lehim işlerinde, böcek ve mantar ile mücadelede, gıda endüstrisinde etanolden su ve metanolün ayrılması işleminde, sudaki florür ve siyanür iyonlarının seçici

olarak kompleks oluşumunda kompleksleştirici ajan ve elektrolit destek maddesi olarak kullanılmaktadır (Ceyhan, Bağcı, Baytar, Şahin, 2020).

Potasyum Floroborat

Potasyum floroborat, floroborik asit ve potasyum hidroksit veya potasyum karbonatın reaksiyonu ile meydana gelir. Potasyum floroborat, zımpara taşına ilave edildiğinde çalışma sıcaklığını düşürür (Bryon ve Rolfe, 1970). Soğutma olayının tercih edilmesinin sebebi; titanyum ve paslanmaz çelik gibi ateşe dayanıklı malzemelerin yanmasını azaltmasıdır. Poliüretanlarda alev direncini artırmak için potasyum floroborat kullanılır. Ayrıca yüksek saflıkta elementel bor, potasyum floroboratın elektrolizi ile elde edilir (Cooper, 1951).

Bakır Floroborat

Bakır floroborat mavi kristal yapıda olup normal şartlar altında suda çözünebilir ve alkolde daha az çözünür. Bakır floroborat organik sentezlerde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bakır floroborat açılma reaksiyonları, gem-diasetat dönüşümü ve Thia-Michael reaksiyonu gibi çeşitli dönüşümlerde kullanılan önemli katalizörlerden biridir (Garg, Kumar, Chakraborti 2005).

Sodyum Floroborat

Sodyum floroborat (Sodyum tetrafloroborat); formülü NaBF_4 , çözünürlüğü 108 g/100 mL olan inorganik bir bileşiktir. Organik çözeltilerde oldukça az çözünür. Sodyum floroborat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksitin tetrafloroborik asitle nötralize olması reaksiyonu ile elde edilir. Buna alternatif olarak borik asit, hidroflorik asit ve sodyum karbonattan da sentezlenebilir (Brauer, 1963: 220-222).

Sodyum floroborat katalizör olarak, polikarbonatların hazırlanması için kullanılan transesterifikasyon reaksiyonunda ve etilenoksitten halkalı oligoesterlerin hazırlanması reaksiyonunda görev alır. Ayrıca sodyum floroborat, pamuklu ve suni ipekler için de oldukça etkili bir alev geciktiricidir (Dale ve Daasvatne, 1976; Kasem ve Richard, 1972).

Çinko Floroborat

Çinko floroborat; floroborik asit ve çinko oksidin tepkimesi ile meydana gelen, molekül formülü $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ ve molekül ağırlığı 238,98 g olan bir metal floroborattır. Çinko floroborat suda çözünür ve beyaz kristal bir yapıda bulunur. Ayrıca tekstil endüstrisinde, buruşmazlık apresi reçinelerinde kür kimyasalı olarak ve buruşma geciktirici reçinelerin hazırlanmasında katalizör olarak kullanılmaktadır (İpek, 2018).

3. ANTIFOULING BOYALAR

3.1. Fouling (Kirlenme) ve Oluşumunun Zararlı Etkileri

Fouling (Kirlenme), deniz araçlarının su içerisinde kalan kısımlarına yapışarak gelişen kabuklu, alg, mikroorganizma gibi canlıların oluşturduğu tabakadır (Okay, 2004). Bu tabaka canlı organizmalar tarafından (biyofouling: biyolojik kirlenme) ya da cansız maddelerden (inorganik veya organik) oluşabilmektedir. Zamanla biyofouling gelişerek geniş bir alana yayılmaktadır (Bülbül ve Filik, 2019).

Fouling'in birçok olumsuz etkisi vardır. Bunlardan en göze çarpanları şu şekildedir:

- Yakıt tüketimine etkisi
- Hava kirliliği
- İşgalci türlerin taşınımı
- Taşıt yüzeyinde tahribat

Yakıt tüketimi: Gemi yüzeyindeki oldukça az miktarlardaki fouling (kirlenme) bile yakıt tüketiminde belirgin artışlara sebep olabilmektedir. Örneğin kirlenmeye karşı korumasız olan seyir halindeki gemi yüzeyinde 150 kg/m^2 fouling birikebilir. $40\,000 \text{ m}^2$ sualtı yüzeyi olan bir gemi için düşünüldüğü zaman 6000 ton gibi bir miktara ulaşmakta olup bu durum yakıt tüketiminde %50'ye dayanan artışlara neden olabilmektedir (Okay, 2004).

Hava kirliliği: Kirlenmenin artması ile artan yakıt tüketiminden kaynaklı atmosfere verilen CO_2 , SO_2 , NO_x gazlarının miktarları artmaktadır. Küresel bazda düşünüldüğü zaman böyle bir durum için 22 milyon ton CO_2 ve 0,6 milyon ton SO_2 'nin atmosfere yayıldığı tahmin edilmektedir (Champ ve Seligman, 1996). Ayrıca kirlenmeyi önlemek için kullanılan antifouling boyaların içeriğindeki çözücüler de atmosfere salınarak kirliliğin artmasına sebep olmaktadır.

İşgalci türlerin taşınımı: Bir doğal su ekosisteminden diğerine istenmeden farklı yollarla taşınan organizmalara işgalci türler denmektedir ve bu taşınma yollarından birisi de fouling'dir. İşgalci türler hem ekolojik hem de ekonomik bakımdan büyük tehlike oluşturabilmektedir. Taşındıkları bölgelerde ekonomik açıdan önemli olan türlerin kaybolup

biyolojik çeşitliliğin azalmasına veya hastalıkların taşınarak etki alanlarının genişlemesine yol açabilmektedirler.

Taşıt yüzeyinde tahribat: Deniz taşıtları yüzeyinde oluşan fouling tabakası incelmeye sebep olabilir ve bu da bazı bölgelerin eriyerek zayıf hale gelmesine ve o bölgeden su almasına neden olur. Bu tabakanın temizlenmesi zaman, maliyet ve iş kaybına neden olmaktadır (Ercan, 2016). Şahsi ve ticari gemileri fouling organizmalarından koruma amacıyla kullanılan antifouling kaplamalar için yıllık maliyet yaklaşık olarak 700 milyon dolardır (Öztürk, 2007).

3.2. Antifouling Boyaların Tarihçesi

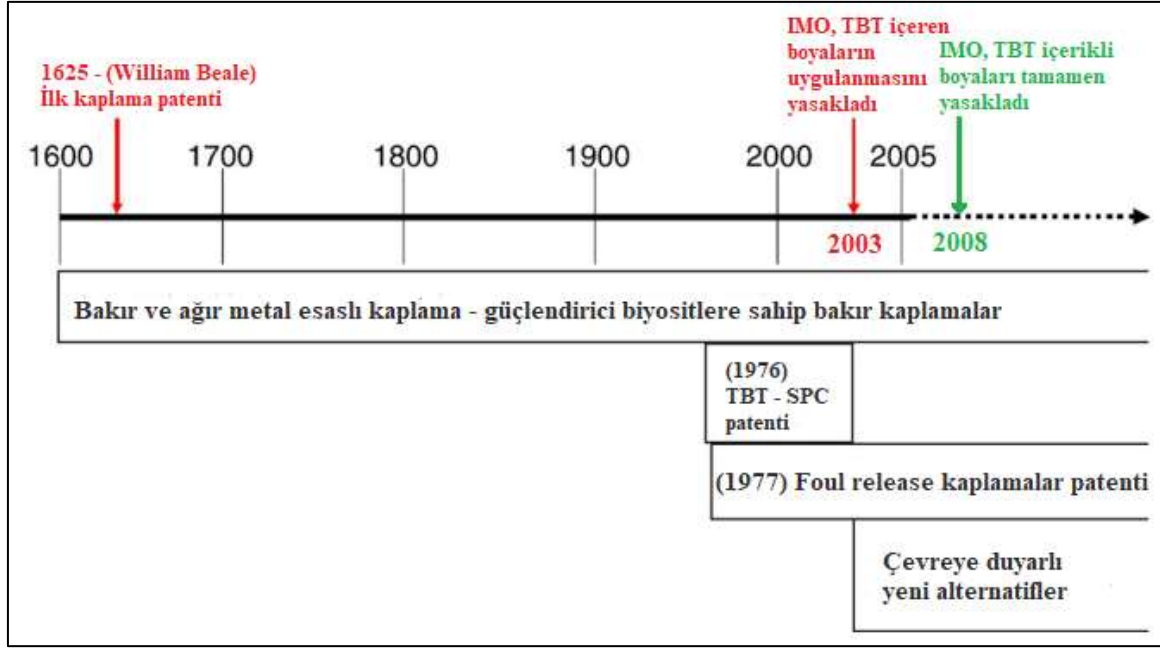
Foulingden (kirlenme) kaynaklanan olumsuzlukları engellemek amacıyla gemi yüzeylerinin su içerisindeki kısımlarına antifouling boyalar uygulanmaktadır. Bu boyalar tanımları gereği organizmaları uzaklaştırır, öldürür ya da büyümelerini engelleyerek kirlenmenin oluşmasını engellemektedirler (Okay, 2004).

Kirlenmeyi önleyen kaplamalar antik çağlardan beri uygulanmakta olup gemi gövdelerinin onarımıyla ilgili bir çeşit boya kullanıldığına dair en erken kayda, M.Ö. 412 tarihli bir papirüsün Aramice'den çevirisinde rastlanmaktadır. M.Ö. üçüncü yüzyılda, eski Yunanlılar gemi diplerini kaplamak için katran ve balmumu kullanmışlardır. On üçüncü yüzyıldan on beşinci yüzyıla kadar gemileri korumak için zift, yağ, reçine ve don yağı kullanılmıştır (Anderson, 2004). 1960'lar ve öncesinde kireç, arsenik ve cıva bileşikleri kullanılarak fouling oluşumu engellenmeye çalışılmış olup 1960'larda gelişen kimya endüstrisi ile metalik bileşikler kullanılarak düşük maliyetli boyalar geliştirilmiştir. Bu boyalar organokalay bileşik tribütülin (TBT) olarak bilinmektedirler ve 1970'lerde seyreden gemilerde TBT kullanılmaya başlanmıştır. TBT'nin etkili bir şekilde kullanılmasının en önemli nedeni düşük konsantrasyonlarda bile etkili olmasıdır (Ercan, 2016).

Çizelge 3.1. TBT içerikli antifouling boyaların deniz ekosistemine etkileri (Okay, 2004)

Etki Yüzeyleri	Olumsuz Etkileri
Sediment ve Su	TBT su içerisinde fotoliz (ışık) ve mikroorganizmalar aracılığıyla parçalanabilir (birkaç hafta) fakat proses oldukça yavaştır. TBT sedimentte birikir ve uzun sürede parçalanır (birkaç yıl).
Kabuklularda deformasyonlar	TBT istiridye kabuklarında kalsiyum metabolizmasına etki ederek deformasyonlara ve kalınlaşmalara sebep olur.
Cinsiyet farklılaşması	Bilhassa erkek deniz salyongozlarında dişi özellikleri gelişir.
Deniz memelileri	TBT'nin yunuslar, balinalar ve denizaslanlarında var olması besin zincirinde taşındığını kanıtlar.
Enfeksiyona karşı direncin azalması	Özellikle kıyısularda, limanlarda yaşayan balıklarda ve dip balıklarında bulunmuştur.

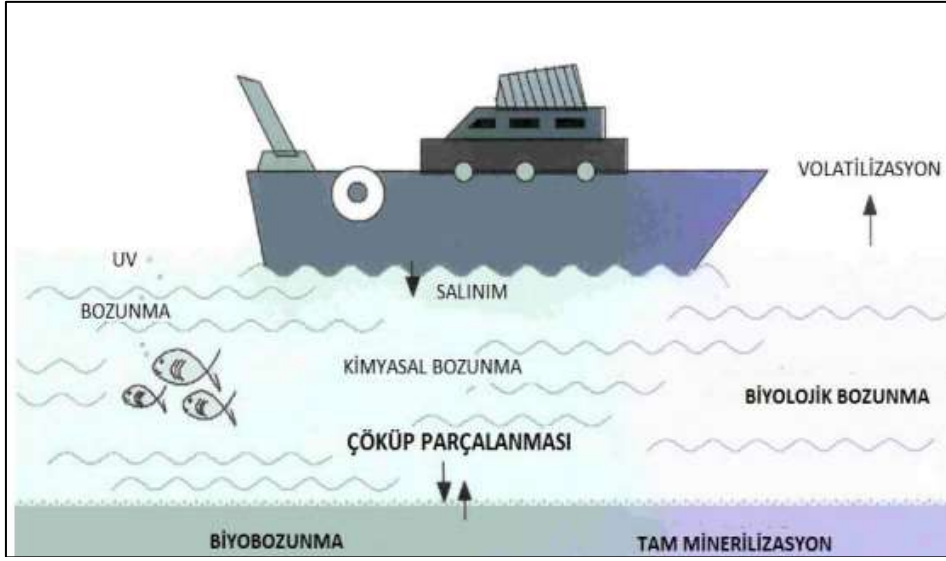
Çizelge 3.1’de TBT içerikli antifouling boyaların deniz ekosistemine etkileri verilmiştir. Deniz canlılarının ölümüne, deniz gıda zincirinin bozulmasına ve deniz canlıları ticaretinin düşmesine neden olmalarından dolayı 1980’lerin sonunda Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) ve Birleşmiş Milletler, TBT kullanımını sınırlayıp zaman içinde tamamen kaldırmak için çalışmalara başlamıştır (URL6). 1999’da IMO, meclis kararıyla tüm dünyada gemilerde kullanılan antifouling sistemlerin olumsuz etkilerini hedef alan bir sistem oluşturma kararı aldı ve bu karar, gemilerdeki antifouling sistemlerde bulunan doğaya zararlı olan TBT kullanımının 1 Ocak 2003’ten itibaren yasaklanması ve 1 Ocak 2008’den itibaren de tamamen yasaklanmasını içermektedir (Okay, 2004).



Şekil 3.1. Antifouling uygulamaların zaman çizelgesi

3.3. Antifouling Boyaların Çalışma Prensibi

Antifouling boyalar, yalnızca fouling oluşumuna sebep olan kabuklu ve yosunumsu türleri hedef alan faydalı canlılara ve besin türlerine zarar vermesi istenmeyen boyalardır. Antifouling boyalarda bu özellik canlı üzerinde kontrol edici etkisi olan “biyosit” denilen aktif maddelerle gerçekleştirilmektedir. Antifouling boyaların birçok çeşidi olup bunlardan birinin çalışma prensibi, içerdiği biyositin uygulanan yüzeyden yavaşça salınım yapması ile yüzeye tutunmak isteyen fouling organizmalarını hedef alarak tutunmalarını önleyecek zararlı maddelerin salınmasıyla koruma sağlanmış olmaktadır. Şekil 3.2’de antifouling boyanın gemi yüzeyine uygulandıktan sonraki sürecini göstermektedir.

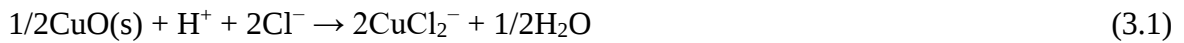


Şekil 3.2. Antifouling boyaların aktif bileşenlerinin deniz suyu içerisindeki davranışı (Ercan, 2016)

3.4. Antifouling Boya Çeşitleri ve Özellikleri

3.4.1. Toksik Pigmentler

İnsanlar uzun zamandır çok sayıda deniz organizması için toksik bir madde olarak bakırın özelliklerinin farkındadır ve tüm geleneksel zehirli boya türlerinde pigment olarak bakır bileşiklerini kullanılmaktadır. Bakır bileşiklerinin salınım şekli aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaktadır.



Reaksiyon (3.1) tersinmezdir, reaksiyon (3.2) ise tersinirdir ve dengede olduğu kabul edilebilir. Deniz suyu oksijenli bir ortam olduğundan, bakır kompleksleri, bakır oksitten kaynaklanan ana biyosidal form olan Cu^{2+} ye hızla oksitlenir. Ayrıca bakır iyonları her tür kirlenici organizmaya karşı eşit derecede etkili değildir ve duyarlılığı mikroorganizmalar, omurgasızlar, algler, çift kabuklular ve makrofitler olmak üzere sırayla azalmaktadır (Almeida, Diamantino, Sousa, 2007).

Ayrıca Hg, As, Sn, Pb ve oksitleri gibi çok sayıda organometalik bileşikler biyosit olarak polimerik bir ortamda disperse edilerek antifouling boya amacıyla kullanılmıştır. Terebentin yağı, nafta, benzen vb. solvent olarak ketentohumu yağı, katran, vernik vb. reçineler ise bağlayıcı olarak bu boyalarda tercih edilmiştir (Yetim, 2012).

İstiridyeler, yumuşakçalar ve kabuklular için oldukça toksik olan tribütülin (TBT) ve türevleri ekonomik olarak avantajlı olmasından dolayı kısa sürede %70 gibi büyük çaplı bir pazar payına ulaşmıştır. Bakır ve TBT türevleri tek başlarına koruma sağlamalarının yanı sıra birlikte de antifouling sistemlerde kullanılabılmışlardır. TBT içerikli boyaların yoğun kullanımları sebebiyle limanlarda ve gemi havuzlarında çevreye yıkıcı etkiler verdikleri görülmeye başlanmıştır ve 1 Ocak 2003'ten itibaren TBT içeren boyaların üretimi, 1 Ocak 2008'den itibaren ise bu boyaların gemi yüzeylerinde bulunması IMO (Uluslararası Denizcilik Örgütü) tarafından tamamen yasaklanmıştır (Kaçar, 2009).

Antifouling bileşiklerin kontrollü salınımı oldukça zordur ve bakır, denizel çevrede doğal olarak bulunmasına rağmen toksik etkileri incelenmektedir. İnsanlar için neredeyse zararsız olmasına rağmen, Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından içme suyu içerisindeki limiti $1000\mu\text{gL}^{-1}$ 'i şart koşulmaktadır ancak $5\text{-}25\mu\text{gL}^{-1}$ gibi düşük değerler bile bazı deniz canlıları için öldürücü olabilmektedir. Öte yandan bakırın zayıf biyolojik birikim eğilimi göstermesi hala antifouling boyalarda kullanılmasının sebebini açıklamaktadır (Almeida ve diğ., 2007; Chambers, Stokes, Walsh, Wood, 2006).

3.4.2. Çözünür Matrisli Antifouling Boyalar

Reçine ve türevlerine dayalı bağlayıcılar içeren bu boyalar önce arsenik ve cıva içerirken daha sonra bakır, demir veya çinko oksitler gibi toksik pigmentler içermişlerdir. Bağlayıcı yapının deniz suyunda çözünür formda olması gerekmektedir ve bağlayıcı olarak rosin ve kolofon reçine türevleri kullanılmaktadır. Rosin, çam ve köknar ağaçlarından elde edilen doğal ve uyumlu bir reçinedir. İki çift bağ ve karboksil grupların bulunduğu resinik asitler, bu doğal reçinede %85-90 oranında bulunmaktadır. Bu konjuge çift bağlar reçinenin kararlılığını etkiler ve havaya maruz kaldığında oksitlenebilirler. Deniz suyuyla temas ettiğinde ise karboksil grupları deniz suyunda bulunan sodyum ve potasyum iyonları ile reaksiyona girerek yüksek çözünürlüklü reçineler oluşturmuştur. Deniz suyunda ortaya çıkan yüksek çözünme oranı ve reçinenin kırılganlığı, onun plastikleştiriciler ve yardımcı

bağlayıcılarla desteklenmesini zorunlu hale getirmiştir. Bu boyaların bir başka dezavantajı ise rosin içeriği belirli bir değerin üzerinde olduğunda, artan gemi hızı ile birlikte boya erozyonu katlanarak artmaktadır ve devamlı yaşanan erozyondan dolayı 12-15 aydan fazla koruma sağlamamaktadırlar (Almeida ve diğ., 2007; Yebra, Kiil, Dam-Johansen, 2004).

3.4.3. Çözünmeyen Matrisli Antifouling Boyalar

Bu tür boyalarda, deniz suyunda çözünmeyen akrilikler, viniller veya klorlu kauçuk gibi yüksek moleküler kütleli bağlayıcılar kullanılmaktadır ve bu bağlayıcılar oldukça iyi mekanik mukavemet özellikleri göstermektedirler. Bağlayıcı deniz suyunda çözünmediği için içerdiği toksik maddeler açığa çıktıkça deniz suyu, boşalan gözeneklerden yayılmakta ve bir sonraki toksik madde partiküllerini çözmeye devam etmektedir. Fakat geriye kalan toksik madde partikülleri boya filminde daha derinde olduğundan, toksik madde salınım hızı zamanla azalarak sağlanan korumanın verimi giderek azalmaktadır. Kaplamada oluşan petek yapısı yüzeyi daha pürüzlü hale getirmekte ve yüzey deniz suyundaki kirleticileri tutmak için daha yatkın hale gelerek toksik maddelerin salınım hızı daha da yavaşlamış olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı bu tür boyalardan elde edilen kaplamaların koruma süresi yaklaşık 12 - 24 ay kadar olmaktadır (Almeida ve diğ., 2007).

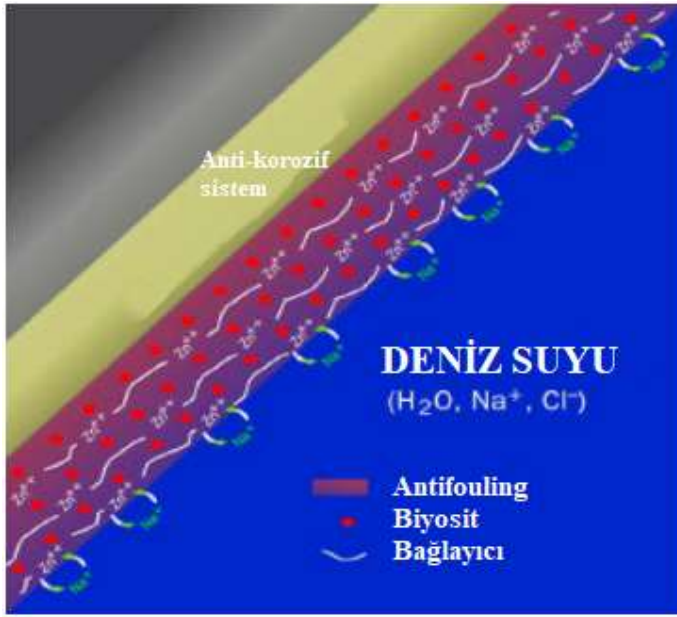
3.4.4. TBT Self-polishing (Kendi yüzeyini cilalayan) Boyalar (TBT-SPC)

Self-polishing (Kendi yüzeyini cilalayan) boyalar, ilk olarak TBT-(meth) akrilat boyalarda kullanılmaya başlamış olup hidrofobik, mekanik olarak güçlü ve ortam şartlarından etkilenmeyen kontrollü cilalama yapan boyalardır (Kiil, Weinell, Pedersen, Dam-Johansen, 2001). Çelik ve alüminyum gövdelerle uyumlu olan bu boyalar, polimerin deniz suyunda çözündüğü ester bağları ile ana polimer zincirine bağlanmış TBT gruplarına sahip bir akrilik kopolimere (normalde metil metakrilat) dayanmaktadır. Çözünme moleküler düzeyde kontrol edilebildiğinden, bu boyalarda iyi bilinen bir self-polishing (kendi kendini cilalama) etkisi elde etmek mümkündür. Bu boyalar, kopolimer içinde reaksiyona giren toksik maddelerin yanı sıra bakır oksit gibi toksik pigmentler içerdiğinden yüksek verimli antifouling boya özellikleri sunmaktadırlar. Suyu daldırdıktan sonra, çözünür pigment parçacıkları deniz suyuyla temas ederek çözünmeye başlamaktadır. Çözünmeyen matris boyaların aksine, TBT metakrilat ve metil metakrilat kopolimerinin hidrofobik olduğu bu boya tipinde suyun filme nüfuz etmesi engellenmiş olur ve böylece boya korunarak

yenilenmiş olmaktadır (Almeida ve diğ., 2007). Ticari TBT-SPC boya ları yılda 5-20µm incelme oranında formüle edilmişlerdir ve kullanım ömürlerinin yaklaşık 5 yıl kadar olması beklenmektedir (Yetim, 2012).

3.4.5. TBT içermeyen biyosit içerikli kendinden cıralı boyalar (TF-SPCs)

Bu tür boyalarda bağlayıcı olarak akrilik ana zincirine kalay kadar etkili olmayan diğ er akrilat grupların eklenmesi ile elde edilen kopolimerler kullanılmaktadır. Seçilen akrilatların deniz suyundaki çözünürlüklerine göre TF-SPC boya ların performansının 2-3 yıl arasında olması beklenmektedir. Bu bağlayıcı sistemlerinde ilk aşama kimyasal reaksiyon hidroliz ya da iyon de ğ iş imi, ikinci aşama ise fiziksel çözünme ya da hidrotasyondur. Ş ekil 3.3'te Hempel firmasının TF-SPC bir ürünün çalış ma prensibi verilmiştir.



Ş ekil 3.3. Hempel tarafından bir TF-SPC boyası için önerilen mekanizma (Almeida ve diğ., 2007)

Suda çözünür bir çinko karboksilat polimer tuzu ile deniz suyundaki sodyum iyonları arasındaki bir iyon de ğ iş im mekanizmasını göstermektedir. Zamanla suda çözünen pigmentler ve biyositler iyonlarla yer de ğ iş tirerek deniz suyuna karış maktadırlar. Bağlayıcı ise zamanla erozyona uğ rayarak incelmektedir (Almeida ve diğ., 2007; Yetim, 2012). Bu boya ların antifouling etkisinin yanı sıra çevre için kabul edilebilir oranda biyosit salınımına sahip olup olmadığı da önem arz etmektedir (Yebra, Kiil, Weinell, Dam-Johansen, 2006).

3.4.6. Kontrollü tükenen kalaysız boyalar (TF-CDP)

Birinci nesil kalay içermeyen antifouling boyları oluşturan bu boyalar, geleneksel çözünür matris boyların çözünmesini kontrol altına almak için daha dayanıklı reçine kullanımı esas alınarak geliştirilmiştir. Çalışma mekanizmasının geleneksel reçine bazlı boyların çalışma mekanizmasına benzer olduğu varsayılmaktadır. Fiziksel süreçlerle yapıda aşınmalar olabilir ve deniz suyu içerisinde biyositler çözünürken bağlayıcı da çözünmektedir. Suyu dalmasından bir süre sonra erozyon süreci de başlar. Boyanın matrisinin kısa bir zamanda boşalması sonucu bu boş matrisin yeniden boyanmadan önce çıkarılması gerekmektedir. Bu mekanizmasından dolayı yüksek bakır ve biyosit içeriğine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum ise çevre açısından avantajlı değildir. Kalay içermeyen ürünler, TBT içerikli kendini yenileyen boyların yerini almada etkin değildir. Daha çok eğlence teknelerinde ve küçük gemilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Almeida ve diğ., 2007).

3.4.7. Hibrid Boyalar

Mekanizmaları oldukça kompleks olan son zamanlarda geliştirilmiş boylardır. Bağlayıcı olarak boyayı oldukça homojen yapan nano boyutlarda akrilat kapsüller, mikrofiberler gibi pahalı teknolojiler kullanılmaktadır. Yüksek performans gösteren pahalı boylardır (Yetim, 2012).

3.4.8. Yeni Nesil Antifouling Boyalar

Uygun fiyatlarda, verimli ve biyosit içermeyen zehirli boyalar geliştirmek çok zor olsa da, çevresel tehlikelerden dolayı çevre dostu ürünlerin kullanılmasına yönelik baskılar, hemen hemen zararsız ürünlerin geliştirilmesine yol açmaktadır. Bu ürünler geleneksel kirlenme önleyici boylardan tamamen farklıdır. Bir bariyer tabakası ile hareket eder ve aynı zamanda çok düşük sürtünme sağlayan ve hidrofobik olan oldukça pürüzsüz yüzeylere sahip olmaları sayesinde deniz organizmaları bunlara yapışamamaktadır (Almeida ve diğ., 2007). Bu boylarda silil akrilatlar, florlu polimerler gibi düşük yüzey enerjili, gözeneksiz polimerler kullanılmaktadır. Deniz suyu ile temas eden yüzeylerin yapışmazlık oranı ve yüzey kayganlığı oldukça yüksektir (Yetim, 2012).

Boya tipi	Tarih	Ana bileşenler		Süreç			Zamanla toksik salınım
		Bağlayıcı	Pigment/ Biyosit	Kullanım ömrünün başlaması	1/2 Kullanım ömrü	Kullanım ömrünün sonu	
Çözünür matrisli boyalar	1950	Kolofon ve diğerleri	Bakır, arsenik, çinko, cıva veya demir oksitler				
Çözünmeyen matrisli ya da kontakt boyalar	1955	Akrilik reçineler, vinil reçineler veya klorlu kauçuk polimerler	Organo-metalik bileşikler içeren veya içermeyen bakır ve çinko oksitler				
Kendinden cilalı boyalar (Self polishing) (TBT içeren)	1974 - 1985	Ana zincire ester bağlayıcılar (kopolimer) ile bağlanmış TBT gruplarına sahip akrilik polimer (normalde metil meta-akrilat)	Çinko oksit ve çözünmeyen pigmentler veya bakır oksit, tri-organo-kalay ve yardımcı biyositler				

Şekil 3.4. 20. yüzyılın ikinci yarısında çelik gövdelerde kullanılan ana kirlenme önleyici boya türleri (Almeida ve diğ., 2007)

3.5. Antifouling Boyaların Bileşenleri ve Formülasyonları

Boya, uygulandığı ahşap, plastik, metal gibi farklı yüzeylere yapışarak yüzeye mekanik ve kimyasal koruma sağlayan ve yüzeye dekoratif bir özellik kazandıran kaplama malzemesidir (URL7). Boyalar çok bileşenli malzemeler olup özellikleri bileşenlerinin niteliklerine doğrudan bağlıdır (URL8). Antifouling boya üretiminde kullanılan kimyasal maddeler beş ana grup altında toplanabilir:

3.5.1. Bağlayıcılar (Reçineler)

Bağlayıcılar, boyanın ana bileşenlerinden biridir. Pigment, dolgu ve katkı maddelerinin içinde homojen olarak dağıtıldığı boya tabakasını meydana getiren maddeleri, boyanın

yapısını ve kalitesini belirler (URL9). Boyalar bileşimlerinde bulunan bağlayıcı reçinenin türüne göre adlandırılırlar (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306). Antifouling boya üretiminde sıklıkla kullanılan bağlayıcılar şunlardır:

Rosin Bazlı Sistemler:

Rosin (kolofon) sarı-turuncu-kahverengi renkli kırılğan bir madde olup çam sakızının damıtılması ile elde edilir (Maiti ve diğ., 1989). Kimyasal açıdan önemli abietik (C30) ve levipomarik (C30) asitlerini içerir. Bu iki asitin molekül yapısı 2 çift bağı ve bir karboksil grubundan oluşur. Bu moleküllerin doymamışlık bölgeleri nedeniyle hava ortamında okside olur ve kırılğanlık özelliği artar. Örneğin, deniz suyunda karbonat sistemi (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) bulunduğu için deniz suyunun pH değeri 8.0–8.3 civarındadır. Deniz suyunda rosin reçinelerin çözünürlüğünü gözetim altında tutmak için, rosin reçineler plastifiyanlar ve başka bağlayıcılar ile birlikte kullanılmaktadır. Genellikle, rosin malzemesi az miktarda kullanıldığında sert boyalar elde edilirken, fazla miktarda kullanıldığında yumuşak boyalar elde edilir (URL8).

Epoksi Sistemleri:

Epoksi reçineler, kimyasal yapıları bakımından bisfenol-A ve epikloridin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu ile meydana gelen polimerlerdir. Epoksi reçinelerin genel yapısına uygun olarak, zincire farklı organik grupların katılması ile farklı özelliklerde epoksi türü boyalar üretilmektedir. Epoksi reçine kökenli boyalar, 1960'lı yıllardan sonra tercih edilmeye başlanılmış olup en çok kullanılanları; epoksi poliamin, epoksi ester, epoksi poliamit ve coal tar epoksi türünde olanlardır. Epoksi boyaların ortak özelliği;

- Yüzeye iyi yapışmaları,
- Her türlü kimyasal etkiye karşı dayanıklı olmalarıdır.

Epoksi boyalar içinde suya karşı en dayanıklı olan coal tar epoksidir. Ayrıca epoksi boyalar, metaller için olduğu kadar beton yüzeyleri için de uygundur. 15 °C' den düşük sıcaklıklarda oldukça yavaş yürüyen kimyasal reaksiyon sonucunda sertleşirler. Böylece boya tabakasının yapışma gücü azalır (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306).

Vinilik Reçine(ler) İçeren Sistemler:

Vinil grubunun ($-\text{CH} = \text{CH}-$) çift bağı açıldığında polimerleşme meydana gelir ve bunun sonucunda termoplastik reçine olan vinil reçineler elde edilir. En çok tercih edilen vinil reçineler; polivinil klorür (PVC), polivinil asetat (PVA) ve vinil siyanür (akrilonitril) dir. Vinil reçinelerin solvent içerisinde çözüldüğü uygulamalarda, uygulama bitiminde solvent buharlaşır ve geriye kalan reçine bir kabuk meydana getirir. Boya 2-3 dakika içinde kurduğu için vinil boyalar sadece tabanca ile püskürtülerek yüzeye uygulanabilir. Vinil boyaların çelik yüzeylere yapışma gücü zayıftır. Bu nedenle çoğunlukla çinko kromat astar, astar tabakası olarak tercih edilir. Vinil reçine esaslı boyalar kimyasal etkilere, alkalilere ve asitlere karşı oldukça dayanıklıdır. Ayrıca geçirimsizliği ve su absorpsiyonunun az olması, su altı yapılar ile deniz atmosferinde tercih edilme sebebidir. Hidrokarbon türü solventlere karşı dayanıksız olması ise vinil esaslı reçinelerin en önemli dezavantajıdır (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306).

Klorine Kauçuk İçeren Sistemler:

Aromatik solventler içerisinde klorlanmış kauçuk çözülerek klorine kauçuk reçineler elde edilir. Doğal kauçuk klorlandığında elde edilen sert ve kırılkan yapıdaki reçine, boya üretiminde kullanışlı değildir. Bu nedenle endüstride sentetik klor kauçuk boyaların kullanımı tercih edilir. İzopren doğal kauçuğun ana bileşeni olup alkit ile modifiye edildiğinde boyalar güneş ışınları ve buhara karşı dayanıklı hale gelir (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306).

Akrilik Reçine(ler) İçeren Sistemler:

Isı ve kimyasallara karşı yüksek direnç gösteren polibutilakrilat, poliakrilat, polimetilmetakrilat veya akrilik monomerlerin kopolimerleşmesinden elde edilen reçineler önemli akrilik reçineler arasındadır (URL8).

3.5.2. Pigmentler

Pigmentler, partikül büyüklüğü küçük, organik ve inorganik yapıya sahip olan kimyasallardır (URL10). Boyaya estetik bir görüntü kazandırmak için farklı renkte pigment kullanılır. Pigmentler güneş radyasyonunu soğurarak ya da bir miktar yansıtarak, boya

tabakasının kısa sürede çürümesinin önüne geçer. İnhibitör özelliğe sahip pigmentler, metalin yüzeyini pasifleştirir. Galvanik etki gösteren pigmentler, metale katodik koruma sağlar. Boya tabakasının kırılma ve çatlama dayanıklılığını artıran pigmentler, lif ya da yaprak şeklinde taneciklere sahiptir. Bazı pigmentler tiksotropik (Akışkanlarda, zamana bağımlı olarak değişkenlik gösteren) özellik göstererek boyanın depolanması esnasında çökmesini önler. Dolgu maddesi olarak tercih edilen inert pigmentler ise, boyanın hacmini artırır ve boyaya kaplama gücü verir (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306).

3.5.3. Dolgu ve Katkı Malzemeleri

Dolgu malzemeleri, boya formülasyonunda diğer bileşenlere kıyasla yüksek oranda kullanılır. Dolgu malzemeleri içinde bulunduğu ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşurlar. Asıl amacı boya maliyetini düşürmek olduğu gibi boyanın teknik özelliklerinin de iyileşmesine neden olur. Boya bileşiminde kullanılan dolgu malzemelerine;

- Talk (Magnezyum silikat - $\text{SiO}_2\text{:MgO:Fe}_2\text{O}_3$),
- Kalsit (Kalsiyum karbonat - $\text{CaCO}_3\text{:MgCO}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$),
- Barit (Baryum sülfat - $\text{BaSO}_4\text{:SiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$),
- Titanyum dioksit (TiO_2),
- Çinko oksit (ZnO),
- Kaolin (Silikat minerali - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) örnek olarak verilebilir (Yetim, 2012).

3.5.4. Solventler ve İncelticiler

Boya içerisinde var olan reçineyi akıcı hale getirmek, solventlerin esas görevidir. Fakat solvent cinsi, boya tabakası üzerinde oldukça etkilidir. Solvent cinsi; boyanın yüzeye dayanıklı bir şekilde yapışmasını, boya kuruduktan sonra yüzeyin pürüzsüz ve parlak olmasını, boya tabakasında gözenek ve kabarcık gibi kusurların olmamasını da etkiler. Bunlara ek olarak solventler; boyanın kuruma süresi uzunluğunu, boyanın viskozitesini (akıcılığını) ve yüzey üzerine tabanca ya da fırça ile uygulanabilme özelliklerini de etkiler.

Farklı boya cinsleri için farklı solventler kullanılır. Kural gereği, bağlayıcı (reçine) ve solventte benzer yapıda kimyasallar bulunmalıdır.

Boyayı inceltmekte kullanılan tinerler, görevleri nedeniyle solventlerden ayrılır. Tinerler; sadece boya akıcılığını (viskozitesini) azaltmak için kullanılır (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306).

3.5.5. Biyositler

Biyositler canlı üzerinde denetleyici etkisi bulunan maddelerdir. Avrupa Birliği ilgili komisyonunun tanımına göre ise; “Biyosit, insanlar ile hayvanlar üzerinde zararlı etkisi bulunan ya da doğal veya fabrika yapımı malzemelerde zarara neden olan organizmaların, neden olduğu zararların yok edilmesi ya da kontrol altına alınabilmesi için kullanılan kimyasal maddelerdir” (URL11).

Antifouling boyaların etken maddesi olan biyositlerin, deniz suyu içerisinde salınması ile yüzeye önce mikro daha sonra makro-organizmaların tutunması önlenir. Böylece yüzey koruması gerçekleşmiş olur.

Geçmişten günümüze biyosit amacıyla kullanılan ağır metallerden en önemlisi Tribütülin (TBT) kimyasalıdır. Kullanım ömrü tahminen 5 yıla kadardır. Ancak ekosistem üzerindeki zararı onun en büyük dezavantajını oluşturur. Bu nedenle kullanımı engellenmiştir. Biyosit olarak Tribütülin (TBT) kimyasalının yerini alacak ve bununla birlikte çevreye karşı hassas biyositlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Ercan, 2016).

Antifouling sistemlerde kullanılmak üzere iyi bir biyositin sahip olması gereken özellikler:

- Geniş spektrumlu aktivite,
- Memelilere karşı düşük toksisite,
- Suda düşük çözünürlük,
- Besin zincirinde birikim yapmaması,
- Ortamda kalıcı olmaması,
- Boya hammaddeleri ile uyumlu olması,
- Uygun fiyat / performans göstermesi (Qureshi ve Ramaswamy, 2018).

4. DEZENFEKSİYON

Hastalık yapan canlıların imha edilmesi veya zararsız forma getirilmesine dezenfeksiyon denir. Dezenfeksiyon bu yönüyle algler, bakteriler, sistler, sporlar ve virüsler gibi tüm mikroorganizmaların imha edildiği sterilizasyon işleminden ayrılmaktadır. Dezenfeksiyon ile zararsız hale getirilemeyen ve hastalığa sebep olan organizmalar da vardır.

Ciddi manada dezenfeksiyon işlemi ilk olarak 1904'te tifo salgınını önlemek amacıyla sodyum hipoklorür ile klorlama yapılması ile başlamıştır. Bu olaydan sonra dezenfeksiyon uygulamaları hız kazanmıştır.

Sularda bulunan hastalık yapan mikroorganizmaları gidermek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Suyu dezenfekte etmek için katılan madde (dezenfektan) aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Su içerisinde bulunan bütün organizmaları giderebilmelidir.
- Dezenfeksiyonu belirli bir sürede ve içinde bulunduğu şartlarda gerçekleştirebilmelidir.
- Suda zehirli, tadı ve kokuyu bozacak ürünler bırakmamalıdır.
- Ucuz ve kolay olmalıdır.
- Suyun tekrar kirlenmesini önlemek amacıyla, fazlasının su içerisinde bulunması sakınca yaratmamalıdır.

Dezenfektanların Etki Mekanizması

Dezenfektanların organizmaları etkisiz hale getirmeleri temel olarak hücre zarının geçirgenliğinin bozulması, protoplazmanın yapısının değiştirilmesi ve enzim inhibisyonu şeklinde oluşmaktadır. Farklı dezenfektanların etki şekilleri aşağıdaki gibidir:

- Oksitleyici kimyasal maddeler hücrenin bileşenlerini oksitler.
- Deterjanlar ve fenoller hücre zarının geçirgenliğini etkileyerek seçiciliği değiştirir ve azot, fosfor gibi temel elementlerin hücre dışına çıkışını sağlar.
- Asit ve bazların dezenfeksiyon etkisi protoplazmanın koloidal yapısını değiştirmesiyle gerçekleşir. Isı ve radyasyon hücre proteinlerinin pıhtılaşmasına sebep olur.

- Metal iyonları proteinlerin yapısına girerek onları çöktürür.

Dezenfeksiyonun başlıca etkisi, dezenfektan maddelerin canlı hücrelerin metabolik olaylarında önemli rol oynayan enzimlerle tepkimeye girerek, hücrelerin tahrip olması esasına dayanmaktadır.

Dezenfektan maddenin verimi, belirli temas süresi sonucunda yok edilen organizmaların yüzdesi olarak ifade edilmektedir (Gürü ve Yalçın, 2010: 253, 290).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aydın ve diğerleri bu çalışmada, alev geciktiriciler hakkında genel bir inceleme yaparak borlu bileşiklerin alev geciktirici etkisini incelemişlerdir. Çinko borat pigmentli boya ile boyanmış tahta parçasının LOI değerinin %55'ten büyük olduğu görülmüş ve çinko boratın iyi bir alev geciktirici olduğu sonucuna varılmıştır. Bir diğer borat bileşiği olan magnezyum borat katkılı boya kullanılarak LOI değeri %22 olan tahta parçasının, bu boya ile kaplandıktan sonra LOI değeri %39'a yükselmiştir. Magnezyum borat katkılı boyanın yüksek yanmazlık özelliği katmış olduğu sonucuna varılmıştır. Bir diğer borlu bileşik olan çinko floroborat çözeltisi emdirilmiş kumaşlar LOI testine tabi tutulup çinko floroborat içerikli kumaşın LOI değerinin %55'in üzerinde olduğu hesaplamıştır. Bu değer çinko floroboratın etkili bir alev geciktirici olduğunu göstermektedir (Aydın, Gürü, Ayar, Çakanyıldırım, 2016).

İpek yapmış olduğu çalışmada, mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntem ile bakır floroborat sentezlemiştir. Sentezlenen bakır floroborat %95,3 verimde ve %97 saflıkta elde edilmiştir. Daha sonra bakır floroborat içerikli kumaşlar LOI testine tabi tutularak bakır floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Ham kumaşın LOI değeri 16, %60 bakır floroborat çözeltisi içerikli kumaşınki %55'in üzerinde çıkmıştır. Bu sonuç da bakır floroboratın etkin bir alev geciktirici olduğunun göstergesidir (İpek, 2018).

Biberoğlu yaptığı çalışmada, floroboratlardan biri olan kobalt floroboratın, mekanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezini gerçekleştirmiştir. %97 saflıkta ve %91 verimde kobalt floroborat elde edilmiştir. %30 ve %50 kobalt floroborat içerikli çözeltiler kumaşlara emdirilip kurutulduktan sonra LOI değerleri sırasıyla 34 ve 36 olarak bulunmuştur. Bu da kobalt floroboratın iyi bir alev geciktirme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Biberoğlu, 2020).

Gürü ve diğerleri bu çalışmada, kalsiyum floroboratın sentez parametrelerini belirledikten sonra alev geciktirici özelliğini incelemişlerdir. Ayrıca kinetik çalışmalar ile reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Kalsiyum floroborat, 1:4 reaktant mol oranı, 90 °C sıcaklık ve 100 dakika reaksiyon süresinde %97 verim ile sentezlenmiştir. LOI testi sonucunda kalsiyum floroboratın iyi bir alev geciktirici olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon

derecesi birinci derece olarak belirlenmiş olup aktivasyon enerjisi 19,14 kJ/mol.K olarak bulunmuştur (Gürü, Güngör, Aydın, Çakanyıldırım, 2021).

Literatürde, organobor kimyasallarının antifouling boyalarda kullanımı ile ilgili çeşitli patentler mevcuttur. Konu ile ilgili bilimsel makale sayısı oldukça azdır. Tez konusuna yakın olan patent ve makaleler şunlardır:

Koçak ve Tekoğul, geminin havuzlandığı dönemde gemi üzerindeki fouling organizmaların etkisini incelemişlerdir. Geminin boyalı ve boyasız bölümlerine yerleşerek fouling olayını oluşturan topluluklar hakkında bilgi edinebilmek için bu kısımlar incelenmiştir. Tekne yüzeyine yapışan organizmalar ve bunların oluşturduğu direnç nedeniyle artan yakıt tüketimini araştırmış ve yakıt tüketiminin ciddi oranda arttığı gözlemlenmiştir. Pürüzlülük ölçüm ve hesaplarından, geminin bu ilave direnç sebebiyle performansındaki düşüşün %30 civarında olduğu belirlenmiştir (Koçak ve Tekoğul, 2003).

Almeida ve diğerleri, farklı zehirli boya türlerinin çalıştığı ana temel mekanizmaları kısaca ele almışlardır. Son yıllarda gemi yapımında kullanılan boya sistemleri, özellikle çevrenin ve insan sağlığının korunması ile ilgili olarak ortaya çıkan düzenlemelere ve mevzuata uygun olarak büyük bir gelişme göstermiştir. 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 yoğunlaştırmaktadırlar ve bu son derece iddialı bir hedeftir, çünkü *barnacles* sadece deniz suyuyla basit bir sürtünmeyle zayıf bir şekilde yapıştıkları yüzeylerden çıkarılabilir, ancak *diatomlar*, *algler*, ve *istiridye* gibi diğer deniz organizmalarında durum böyle değildir. Yüzeylere sıkıca sabitlenir ve yüksek hızlı gemilerde bile kolayca çıkarılmazlar. Son formülasyonlarda mikrofiberler tanıtılmıştır ve şu anda yeni doğal biyositlerin elde edilmesi gibi fikirler değerlendirmektedir. Daha verimli tamamen biyosit içermeyen ürünler geliştirilip pazarlanana kadar, gemilerde uygulama için çevresel olarak kabul edilebilir tek alternatif, sınırlı verimliliklerine rağmen, bakır bazlı antifouling boyalar gibi görünmektedir (Almeida ve diğ., 2007)

Löschau ve diğerleri bu çalışmada, zehirli özellikleri ve toksikolojik potansiyeli hakkında bilgi almak için ticari olarak temin edilebilen, kendini yenileyen antifouling boyaları incelenmiştir. Boya ekstraktlarının toksisitesinin konsantrasyona bağlı olup, incelenen boya

ve türlere göre farklılık gösterdiğini ve toksisiteyi kısmen boyalardan sızan çinko ile ilişkilendirmişlerdir (Löschau ve Kratke, 2005).

Chambers ve diğerleri bu makalede, deniz biyolojik kirlenmesini önlemek için antifouling boya kaplamalarının gelişimini gözden geçirmektedirler. Tribütülin (TBT) üzerindeki IMO yasağının bir sonucu olarak, yedek antifouling boyaların çevre açısından kabul edilebilir olması ve uzun ömürlü olması gerekmektedir. Kalaysız self-polishing copolymer (SPC) ve kir çözme teknolojileri günümüzdeki uygulamalardır, ancak birçok alternatif önerilmiştir. Antifouling boya kaplamanın başarı derecesi, uygulamasına göre belirlenmektedir. Operasyonel profiller değişiklik gösterir; dolayısıyla gemi gövdelerine bir evrensel kaplamanın uygulanması olası değildir. Irgarol 1051 ve Diuron gibi ağır metaller ve güçlendirici biyositler, toksisiteyi konusunda artan endişeler nedeniyle çevresel olarak kabul edilebilir bir alternatif değildir, ancak maliyet avantajları sunmaktadırlar. Kir çözücü kaplamalar (FRC) belirli uygulamalar için etkilidir ve ayrıca kayıtlı bir antifouling boya kimyasalına olan ihtiyacı önleyerek üretimini ve kullanımını gelecekte ekonomik olarak uygulanabilir kılmaktadır. Mevcut modern biyolojik kirlenme kontrolü yöntemleri, TBT antifouling boya kaplamalarına etkili alternatiflerdir, ancak henüz eşit değildir. Bu nedenle, AF kaplama teknolojisinin tasarımı ve uygulanmasına yönelik çeşitli yaklaşımlar üzerine araştırmalar devam etmelidir (Chambers ve diğ., 2006).

Nippon Paint US6753397B2 numaralı patent çalışmasında, trifenilborun farklı reçinelerle (akrilat, metakrilat, vb.) reaksiyonu anlatılmakta ve elde edilen bor içerikli polimerlerin antifouling aktivitesi hakkında bilgi verilmektedir. Tarif edilen antifouling boyalarda bor içeriği %3-%7 arasındadır ve herhangi bir yardımcı biyosit kullanılmadan yapılan bu tür boyalar ile 2 yıl süreli antifouling testlerinde %0 fouling olduğu belirtilmektedir (US Patent, 2004).

3M firması US3211679A numaralı patentinde, trifenilborun farklı aminlerle tepkimesi anlatılarak elde edilen trifenilbor amin komplekslerinin antifouling uygulamalarında kullanılabildiklerini bildirmektedir. Antifouling boyalarda trifenilbor amin komplekslerinin ölçüsü oldukça yüksek (%25-%50) tutulmuştur. Herhangi bir yardımcı biyosit kullanılmamaktadır. Yapılan deneylerin çoğunluğunda antifouling aktivitesi %85 olarak belirlenmiştir (US Patent, 1965).

Hokka Chemical Industry Co., Ltd, US4613373A numaralı patentte, farklı tetraarilbor amonyum komplekslerini sentezleyip antifouling aktivitelerini incelemişlerdir. İlgili komplekslerde amonyum grubu olarak N içerikli heterosiklik moleküller uygulanmıştır. Testlerde bor malzemesinin içeriği %30'a kadar çıkarılmıştır. Herhangi bir yardımcı biyosit kullanılmamaktadır, ancak bor malzemesine ilave olarak Cu ve Sn bileşikleri de kullanılmıştır. Tetraarilboron-amonyum kompleksinin, düşük toksisiteli olması ve uzun süreli kirlenme önleyici faaliyetler göstermesi ile bilinen tetrafenilboron bileşiklerine karşı daha üstün olduklarını belirtmişlerdir (US Patent, 1986).

Bülbül ve Filik yapmış oldukları çalışmada, ağaçtan yapılmış olan gemi, tekne gibi su ile temas halinde olan odun malzemelerin üzerinde zamanla oluşan, biyofilm (mikrop tabakası), fouling (kirlenme) ve biyofouling (biyolojik kirlenme) tabakaları anlatılmıştır. Mikroorganizma temelinde oluşan biyofilm hem insan sağlığını tehdit edip hem de gemi malzemesini tahrip ederek mali açıdan zarar vermektedir. Bu araştırmada gemi yapımına en uygun olabilecek ahşap ürünlerin tespiti için yardımcı olmak amaçlanmıştır (Bülbül ve Filik, 2019).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

6.1. Yaş Yöntem ile Fenil Floroborat Sentezi

Metal floroboratlari genellikle kuru, yaş, mikrodalga ve hidrotermal sentez gibi yöntemlerle sentezlemek mümkündür. Bu çalışmada verimli, basit, hızlı, kontrol edilebilir ve herhangi bir saflaştırma adımı gerektirmeyen yaş metot ile fenil floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir.

Fenil floroborat sentezinde reaktant olarak fenol ve floroborik asit kullanılmış olup katalizör olarak sülfürik asit tercih edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon Eş. 6.1’de verilmiştir.



Çizelge 6.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri

Reaktifler	Temin Edilen Firma	Saflık (%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Carlo Erba	%99,9
HBF_4	Merck	%50
H_2SO_4	Merck	%95-98

Floroborik asitin cam malzemelerde koroziif özellik göstermesinden kaynaklı deneyler teflon reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Teflon reaktöre belirli bir miktar floroborik asit konulup belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Fenol ise az miktarda sıcak su ile çözülerek üzerine katalizör görevi gören sülfürik asit eklenmiştir ve karışım, ısıtılmış halde bulunan floroborik asit çözeltisine eklenerek reaksiyonun gerçekleşmesi için geçmesi gereken süre (120 dk) beklenmiştir. Deney süresi sonunda sistem soğumaya bırakılmıştır ve daha sonra derin dondurucuda soğutularak, kristal haline gelmesi sağlanmıştır. Deneyler, farklı stokiyometrik oranlarda, farklı sıcaklıklarda yapılarak karakterizasyon çalışmaları için optimum mol oranı ve optimum sıcaklık belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda üretilen fenil floroborat pigmenti, boyaya dönüştürülerek uygulanabilirliği ve antibakteriyel aktivitesi test edilmiştir.

Fenil floroborat sentezinde stokiyometrik oranın belirlenmesi

Fenil floroborat sentezinde optimum mol oranını belirlemek için fenol ve floroborik asit 50 °C'de sabit şartlarda reaksiyona sokulmuş olup Eş. 6.1' deki reaksiyona göre $n_{C_6H_5OH} / n_{HBF_4}$ oranı 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 olduğu durumlarda çalışılmıştır. 120 dakika boyunca gerçekleşen reaksiyonlarda elde edilen maddeler süzülüp soğutulmuştur.

Fenil floroborat sentezinde sıcaklık optimizasyonunun yapılması

Optimum mol oranı belirlendikten sonra 30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C'deki sıcaklıklar için deneylere devam edilmiştir.

Fenil floroborat sentezinde süre optimizasyonunun yapılması

Fenol ve floroborik asit reaktantları reaksiyona sokulduktan sonra 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120. dakikalarda çözülden belirli miktarda alınan numuneler su ile seyreltilerek floroborat iyon seçici elektrodu ile BF_4^- konsantrasyonları iyon metrede okunmuştur. Konsantrasyonun sabitlendiği sürede reaksiyon tamamlanmış olup optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir.

6.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri

6.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum

FT-IR, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared (kızılötesi) yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen kimyasal bir analitik yöntem olarak tanımlanır. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve üç ana bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler; yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) olarak sınıflandırılabilir (Kılıç ve Karahan, 2010).

FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu tekniğin kullanılması, organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerinin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerinin çok çabuk sonuç verecek şekilde yapılmasını mümkün kılmıştır (İpek, 2018).

FT-IR spektroskopisinin, gaz veya sıvı kromatografisi, endüstride oldukça iyi bir tanımlama aracı olarak kullanılabilmesinin yanı sıra kütle spektroskopisi gibi diğer analitik yöntemlere göre daha başarılı olduğu ortaya konulmuştur (Curk, Peladan, Hubert, 1994).

Uygulama alanları (gıda, tarım, tıp, biyomedikal uygulamalar, kimya) geniş spektrum elde edilebildiği için çok çeşitlidir (Kane ve diğ., 2008). Diğer bir yandan FT-IR, makromoleküllerin yapısal analizinde (doğallık, miktar ve moleküler bağların konformasyonu) kullanılmasının yanı sıra mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında da (fenotip, tür, alt-tür, patojenite, direnç vb.) önemli rol oynar (Essendoubi ve diğ., 2007).

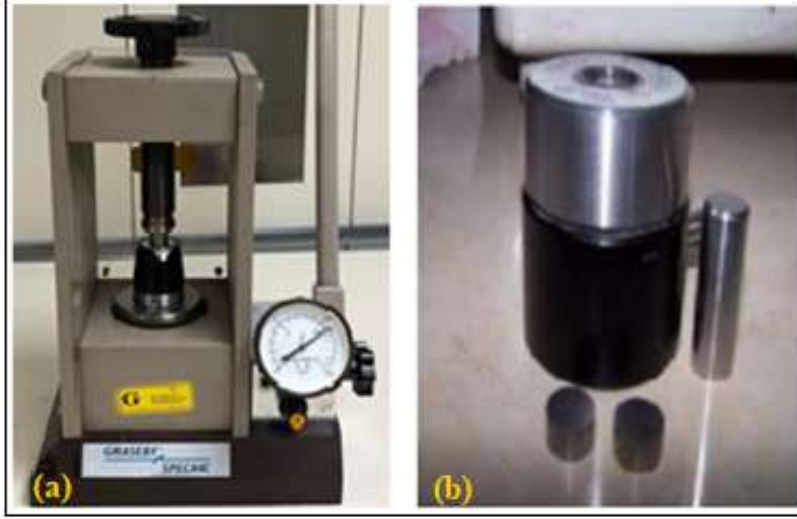
FT-IR spektrometre infrared ışık kaynağı, ışın bölücü ve dedektör olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk olarak infrared kaynağından çıkan ışın, ışın bölücü ve sabit-hareketli aynalardan oluşan interferometreden geçerek ikiye ayrılır. Işın bölücüye hareketli ve sabit aynalar vasıtasıyla tekrar gelen ışın, numuneden geçer. Numune geçen bu ışının bir kısmını absorplar. Numuneden çıktıktan sonra ışın dedektöre ulaşır ve referans olarak kullanılan bir lazer ışınıyla karşılaştırılır. Bu karşılaşmadaki amaç numune tarafından absorplanan kısmın belirlenmesidir.

Elde edilen interferograma bilgisayar aracılığıyla Fourier dönüşümü uygulanır ve sonuç olarak numuneye ait FT-IR spektrumu elde edilir. FT-IR spektrometrenin en önemli parçası olan interferometre, bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın bölücüden oluşur. Bütün spektrumu kullanılabilir kılmak amacıyla iki ya da daha fazla dalgayı birleştirme işlemi interferometri olarak adlandırılır.

İnfrared kaynağından çıktıktan sonra ışın, ışın bölücüde ikiye ayrılmaktadır. Bir ışın demeti hareketli aynaya giderken diğer ışın demeti sabit aynaya gitmektedir. Hareketli aynanın pozisyonu ışınların ışın bölücüye yansımaları sırasında bir zaman farkı yaratmaktadır. Değişik dalga boyu içeriğine sahip olan ışınlar farklı yollardan ışın bölücüye ulaşmakta ve burada tekrar bir araya gelmektedirler. Geri yansıyan bu ışınların yarısı ışın bölücüde yansyarak geri dönerken diğer yarısı ise ışık bölücüden geçerek dedektöre gider (Özkan, 2011).

Deneyler tamamlandıktan sonra FT-IR analizleri yapmak için Jasco FT-IR-480⁺ cihazı kullanılmıştır. FT-IR analizi için sentezlenen katı numuneler hesaplanan oranlarda toz KBr

ile karıştırılarak pelletler hazırlanmıştır. Mevcut kalıp ile 16 mm çaplı silindirik pelletler hazırlamak için 7 tonda pres yapılmış ve 3 dakika süreyle beklenilmiştir. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar Resim 6.1’de verilmiştir.



Resim 6.1. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (a) presleme cihazı (b) pres kalıbı

Ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR grafikleri yorumlanarak numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Karakterizasyon analizlerinde kullanılan FT-IR cihazı Resim 6.2’de gösterilmiştir.



Resim 6.2. FT-IR spektrometre

6.2.2. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot

Analit ortamda farklı tür iyonlara karşı duyarlı ve seçici olan elektrotlara iyon seçici elektrot denmektedir. İyon seçici elektrotlardaki membranın özellikleri, hem membranın bileşimine hem de çeşitli iyonları geçirme hızına bağlıdır. Bir iyon seçici elektrot, membranın seçici olduğu türe duyarlı bir çözelti içerisine batırıldığı zaman, membrana duyarlı olan iyonlar yüksek derişimden düşük derişime geçmek amacıyla membrana doğru hareket ederler. Böylelikle sınır potansiyeli ortaya çıkar ve membran yüzeyinde elektriksel çift tabaka oluşur.

Analit ortamda bir türe duyarlı olan iyon seçici elektrotların membranları, membranı oluşturan maddelerin fiziksel özelliklerine göre iyon seçici (anyon, katyon) veya molekül seçici olarak sınıflandırılırlar (Eylem, 2016). Çizelge 6.2’de iyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 6.2. İyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması

İyon Seçici Elektrotlar	Molekül Seçici Elektrotlar
Katı Membran Elektrotlar - Tek Kristalli Membran Elektrotlar - Poli kristal Membran Elektrotlar	Gaz (duyarlı) Membran Elektrotlar
Heterojen Katı Membran Elektrotlar	Enzim- Substrat Elektrotlar
Sıvı Membran Elektrotlar	
Cam Membran Elektrotlar	

BF_4^- iyon seçici elektrot sıvı membran elektrotlar sınıfına girmektedir ve konsantrasyon aralığı $1,0 - 7 \cdot 10^{-6}$ M ve 86,800-0,61 ppm dir (Aydın, 2015).

Sıvı membran elektrotlar:

Deney çözeltisiyle standart çözelti arasına konumlandırılan membran ara yüzeyinde sulu fazdaki serbest iyon ve organik fazdaki tuzun uç kısmında iyon değişimi gerçekleşir. Sıvı membran elektrolit çözeltisine daldırıldığında, çözelti ile iyon değiştirici arasında iyon değişimi meydana gelir ve membranın bütün yüzeyi ilgili iyonla kaplanmış olur (Sirinvasan ve Rechnitz, 1969).

Sıvı membran elektrotları; BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SCN^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , I^- , Br^- ve Cl^- iyonlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Anyon ve katyona karşı duyarlı olan elektrotlar, analitik kimya olmak üzere birçok bilim dalında kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde temel kimyasal bileşiklerin analizinde; su teknolojisinde içme sularındaki su sertliği, flor, klor ve magnezyum konsantrasyonlarının belirlenmesinde; tıpta kan ve idrar örneklerindeki enzimatik analizlerde; gıda endüstrisinde yiyeceklerdeki nitrat miktarının analizini yapmada ve ilaç ile kozmetik endüstrisinde pH analizi yapma gibi daha birçok alanda iyon seçici elektrotlar kullanılmaktadır (Biberoğlu, 2021).

Deneyler sonucunda floroborat konsantrasyonunu belirlemek için Mettler Toledo S220 iyon metre ve DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak karakterizasyon çalışması yapılmıştır. İyon metrede okunan değer çözeltide bulunan BF_4^- konsantrasyonunu vermektedir. Mettler Toledo S220 iyon metre ve DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot Resim 6.3'te gösterildiği gibidir.



Resim 6.3. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot

6.3. Sentezlenen Fenil Floroboratın Boyaya Dönüştürülmesi İçin Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

Çalışmanın bu aşamasında $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{HBF}_4$ mol oranı 2/1 olduğunda 35 °C ve 40 °C'lerde sentezlenen fenil floroborat pigmentleri epoksi reçine kullanılarak solvent bazlı boya

formuna dönüştürülmüştür. Kristal halindeki fenil floroborat pigmenti toluen ile çözülerek eklenmiştir. Çizelge 6.3'teki formülasyona göre hazırlanan boyaya (sertleştirici/boya:1/4) tuzlu suya dayanıklı sertleştirici eklenmiştir. Hazırlanan boya aplikatör yardımıyla metal levhalara çekilerek kuruma sonrası örtme gücüne bakılmıştır.

6.3.1. Kullanılan kimyasallar

Epoksi reçine

Boyaya yapışkanlık, mekanik güç ve kimyasal direnç sağlaması açısından antifouling boyalarda sık sık kullanılmaktadır (Ercan, 2016).

Çökme önleyici

Dolgu maddelerinin ve içerdiği kimyasalın depolama esnasında dibe çökmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır (Ercan, 2016).

Dispersiyon ajanı

Dispersiyon sıvı içerisinde katı taneciklerin düzgün bir şekilde dağılmış bulunduğu iki fazlı bir karışımdır (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306). Solvent bazlı boyalar için ıslatma ve pigment taneciklerini homojen olarak dağıtıp tekrar birleşmesini önleyerek stabil bir ürün elde etmek amacıyla kullanılır (URL12).

Baryum sülfat ($BaSO_4$) ve Titanyum dioksit (TiO_2)

Boyaya katılan dolgu malzemelerindendir ve dolgu malzemeleri boya formülasyonu içerisinde en yüksek oranda bulunan bileşenlerden birisidir. Boyaya yoğunluk, yüzey pürüzsüzlüğü ve matlık verme gibi katkılarının bulunmasının yanı sıra maliyeti düşürmek açısından oldukça önemlidirler (Yetim, 2012).

Çözücü (Toluen)

Çözücü, bağlayıcıları çözerek ya da dağıtarak üretim işlemlerini kolaylaştırmak, uygulama koşullarına uygun hale getirmek için kullanılan ve boyanın uçucu kısmını oluşturan

maddelerdir (Gürü ve Yalçın, 2006: 263, 306). Toluene boyaları inceltmek için solvent olarak kullanılır. Birçok organik madde için oldukça iyi bir çözücüdür (URL13).

Köpük kesici

Boya içerisindeki oluşan hava kabarcıklarını önlemek ve dışarıya çıkmasını sağlamak için kullanılmaktadır (Ercan, 2016).

Pigment (Fenil floroborat)

Pigment olarak laboratuvar ortamında optimum parametrelerde sentezlenen fenil floroborat antifouling etkinlik katmak amacıyla boyaya ilave edilmiştir.

Epoksi içerikli antifouling boya kompozisyonu Çizelge 6.3'te verilmiştir. Geleneksel olarak boyalarda kullanılan kimyasallar Kardelen Boya'dan temin edilmiştir.

Çizelge 6.3. %2 Fenil floroborat esaslı antifouling boyanın kompozisyonu

Malzeme sınıfı	Katkı oranı (%)
Epoksi reçine	%40
Çökme önleyici	%0,8
Dispersiyon ajanı	%0,4
Baryum sülfat (BaSO_4)	%31,3
Çözücü (Toluene)	%12
Köpük kesici	%0,5
Titanyum dioksit (TiO_2)	%13
Pigment (Fenil floroborat)	%2
Toplam	%100

6.3.2. Kullanılan ekipmanlar

Karıştırıcı

Karıştırıcı olarak Gamak marka AGM80 modeli kullanılmıştır. Ezme işlemini gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Gamak AGM80 Karıştırıcı Resim 6.4'te gösterildiği gibidir.



Resim 6.4. Gamak AGM80 Karıştırıcı

Viskozimetre

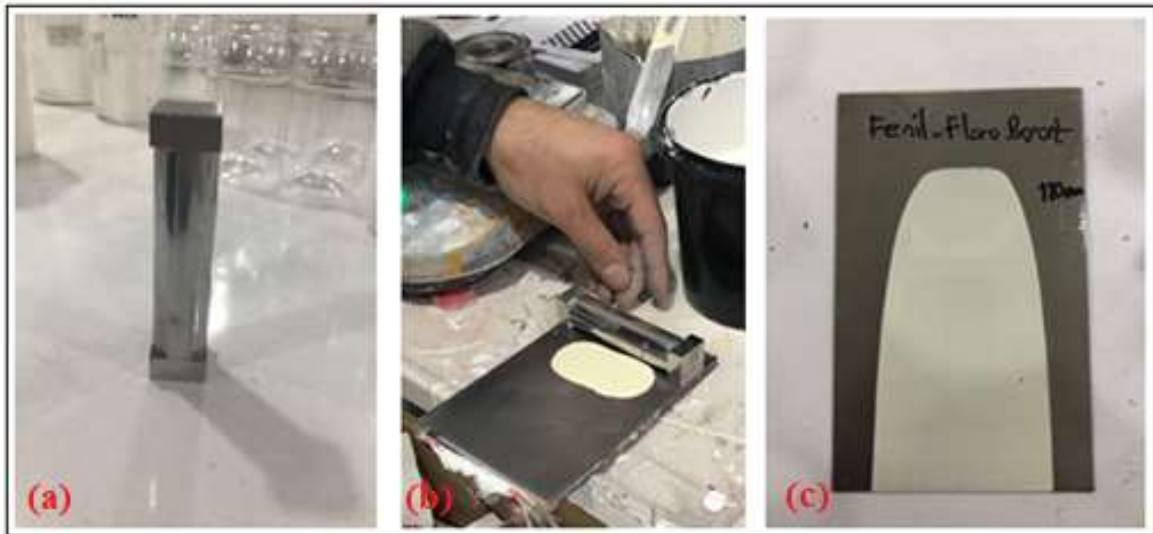
Viskozimetre olarak Lamy Rheology marka B-ONE PLUS modeli kullanılmıştır. Boyanın viskozitesi ölçülürken kullanılmıştır. Lamy Rheology B-ONE PLUS viskozimetre Resim 6.5'te gösterildiği gibidir.



Resim 6.5. Lamy Rheology B-ONE PLUS Viskozimetre

Aplikatör

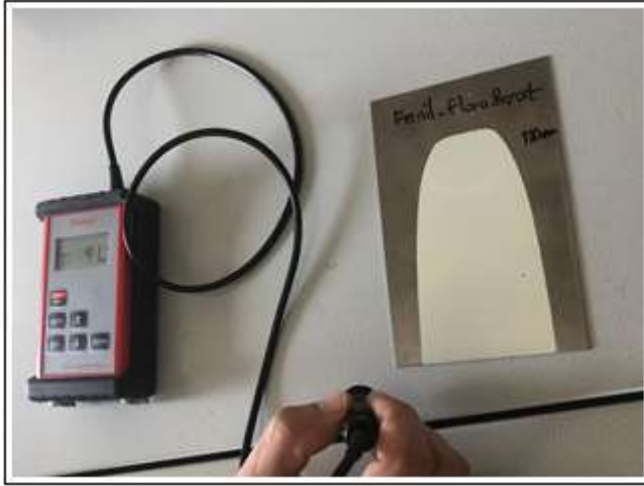
Aplikatör yardımı ile mikron ayarı yapıp metal levha üzerine boya çekilmiştir. Kuruduktan sonra örtme gücü kontrolü yapılmıştır.



Resim 6.6. Metal levha üzerine aplikatör ile boya çekme işlemi (a) aplikatör (b) boya çekme işlemi (c) boya çekilmiş metal levha

Kaplama Kalınlığı Test Cihazı

Yüzeye uygulanan boya kuruduktan sonra, cihaz yüzeye bastırılarak film kalınlığını ölçmek amacıyla kullanılmıştır. SHEEN Ecotest Plus B FN2 marka boya kalınlığı test cihazı Resim 6.7’de görüldüğü gibidir.



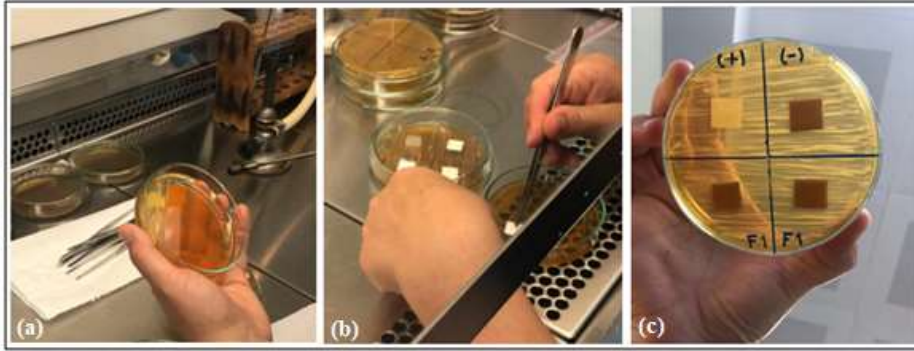
Resim 6.7. SHEEN Ecotest Plus B FN2 Kaplama Kalınlığı Test Cihazı

6.4. Antibakteriyel Test

Disk difüzyon testleri, antibiyotik duyarlılığın belirlenmesinde laboratuvarlarda en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Kirby-Bauer tarafından geliştirilen bu yöntem ucuzdur ve uygulaması oldukça basittir. Kağıt disklerle emdirilen antibiyotik, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle (aşılama/ekme işlemi) edildiği besi ortamına difüze olması bu test sisteminin temelini oluşturmaktadır. Belirli miktarlarda antibiyotik emdirilmiş diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın yoğun olarak inoküle edildiği katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar ve belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlanmış olduğu diskin çevresinde herhangi bir üreme görülmez. Mikroorganizma ilaca ne kadar duyarlı olursa, diskin etrafında oluşan inhibisyon bölgesi o kadar geniş olacaktır (URL14).

Bu çalışmada %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın ve ham fenil floroboratın antibakteriyel aktivitesi, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak test edilmiştir. (-) kontrol amaçlı bor içermeyen epoksi boya, (+) antibiyotikli süzgeç kağıdı ve F₁ ise %2 fenil

floroborat katkılı antifouling boya numunelerini içermektedir. Her bir film örneğinin antimikrobiyal aktivitesini belirlemek için film örneği çevresinde oluşan inhibisyon bölgeleri gözlemlenmiştir. Fenil floroborat içeren ve içermeyen filmlerin antimikrobiyal aktivitesi, *E. coli* bakterisinde değerlendirilmiştir. Resim 6.8’de hazırlanan besi ortamına steril öze ile bakteri ekme işlemi ve numunelerin diske yerleştirilmesi görülmektedir. Antibakteriyel özellik 37 °C’de 18. saatte incelenmiş ve 1 hafta boyunca süreç takip edilmiştir.



Resim 6.8. Antibakteriyel aktivite testi (a) besi ortamına bakteri ekme işlemi (b) boya numunelerinin diske yerleştirilmesi (c) Agar disk difüzyon yöntemi

6.5. Deniz Testleri



Resim 6.9. Deniz içerisine yerleştirilecek düzenekler

Resim 6.9’da görüldüğü üzere (1) nolu demir çubuk iki kat %2 fenil floroborat katkılı boya ile, (2) nolu demir çubuk iki kat %2 fenil floroborat katkılı boya + tek kat %6,8 fenil floroborat katkılı boya ile, (3) nolu demir çubuk ise iki kat normal epoksi boya ile boyandı.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Yaş Yöntem ile Fenil Floroborat Sentez Sonuçlarının İncelenmesi

Reaktant olarak fenol (C_6H_5OH), floroborik asit (HBF_4) ve katalizör olarak sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak yaş yöntem ile fenil floroborat sentezlenmiş olup reaksiyon Eş. 6.1’de verilmiştir. Optimum fenil floroborat miktarını veren parametreler belirlenerek sentezlenen ürün FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla ile analiz edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar Çizelge 7.1 ’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Fenil floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon koşulları

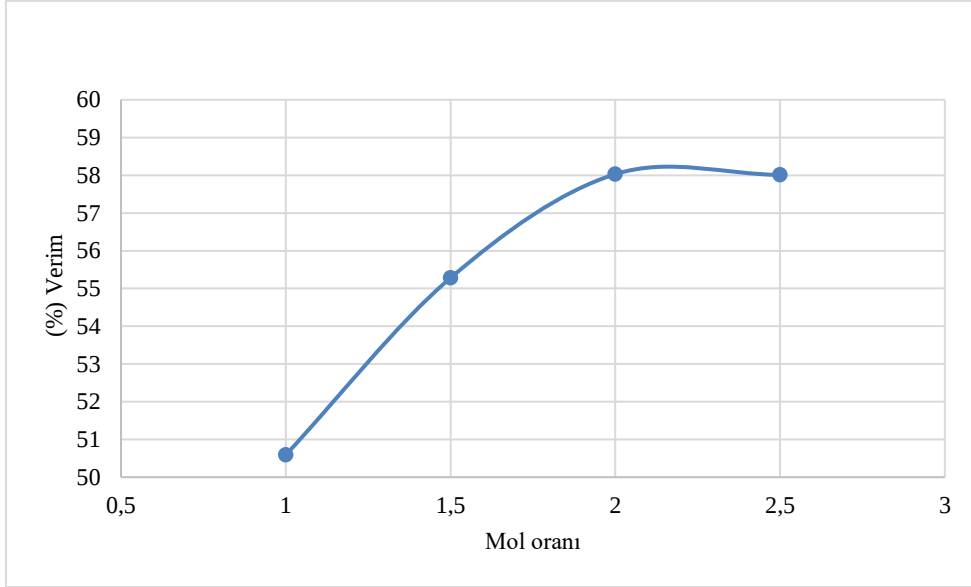
Deney Sırası	$n_{C_6H_5OH} / n_{HBF_4}$	Sıcaklık(°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dakika)
1	1:1	50	400	120
2	1,5:1	50	400	120
3	2:1	30, 35, 40, 50, 60	400	120
4	2,5:1	50	400	120

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında optimum koşulları belirlemek amacıyla reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri çalışılmıştır.

Mol oranının etkisi

Fenil floroborat sentezinde optimum mol oranını belirlemek için 50 °C, 400 rpm’de C_6H_5OH/HBF_4 mol oranı 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 olduğu durumlarda çalışılmıştır. Bütün mol oranlarında kristal oluşumu gözlemlenmiştir. Ancak fenol miktarı arttıkça verimin de artmış olduğu gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda elde edilen kristallerin verimleri Eş. 7.1 kullanılarak hesaplanmış ve mol oranının verim üzerindeki etkisi Şekil 7.1’de verilmiştir.

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

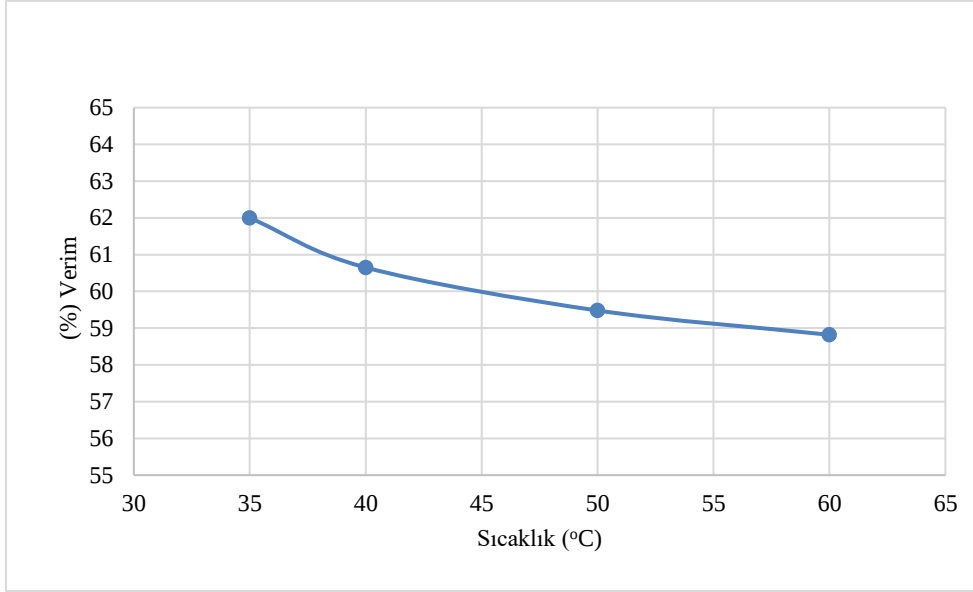


Şekil 7.1. C_6H_5OH / HBF_4 mol oranının verim üzerine etkisi (50 °C ve 400 rpm)

Şekil 7.1'de gösterildiği gibi mol oranı 2:1 olduğunda en yüksek verim %58 olarak elde edilmiştir. Daha yüksek mol oranlarında verim artışının olmaması sebebiyle, takip eden deneylerde $n_{C_6H_5OH} / n_{HBF_4}$ 'ün molar oranı 2:1 sabit tutularak deneylere devam edilmiştir.

Sıcaklık etkisi

Optimum mol oranı (C_6H_5OH/HBF_4 :2/1) belirlendikten sonra beş farklı sıcaklıkta (30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C) ve 400 rpm'de deneylere devam edilmiş ve sıcaklığın verim üzerine etkisi incelenmiştir. Fenolün 30 °C'de floroborik asit içerisinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın verim üzerine olan etkisi Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Sıcaklığın verim üzerine etkisi ((nC₆H₅OH / nHBF₄:2/1), 400 rpm)

Şekil 7.2’de görüldüğü gibi fenil floroborat sentezinde sıcaklık 35 °C olduğunda en yüksek verim %62 olarak kaydedilmiştir. Ancak 35 °C ve 40 °C’de elde edilen verim oldukça yakındır. 40 °C’de fenolün çok daha hızlı çözündüğünü göz önünde bulundurularak bazı durumlarda optimum sıcaklık 40 °C olarak kabul edilmiştir. Optimum olarak belirlenen 2:1 mol oranı ve 40 °C sıcaklıktaki fenil floroborat kristalleri Resim 7.1’de verilmiştir.

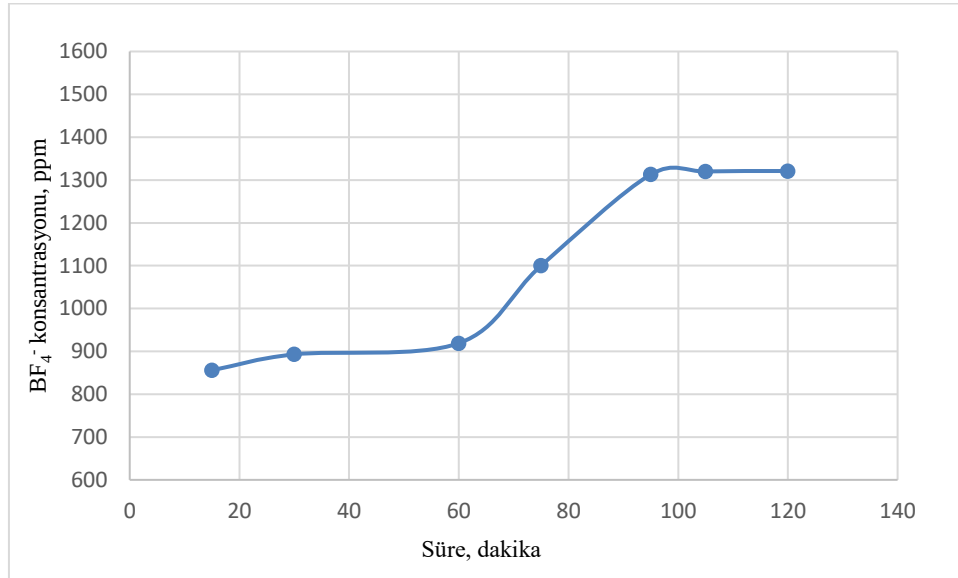


Resim 7.1. C₆H₅OH/HBF₄ mol oranı 2/1 ve sıcaklık 40 °C olduğunda oluşan kristaller

Süre etkisi

nC₆H₅OH/nHBF₄ oranı 2/1 ve 40 °C sıcaklık koşullarında çalışıldığında belirli aralıklarla karışımdan 1 ml numune alınmış ve 300 ml’ye seyreltilmiştir ve BF₄⁻ konsantrasyonu BF₄⁻

iyon seçici elektrot yardımıyla iyon metrede okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kaldığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 7.3'te verilmiştir.

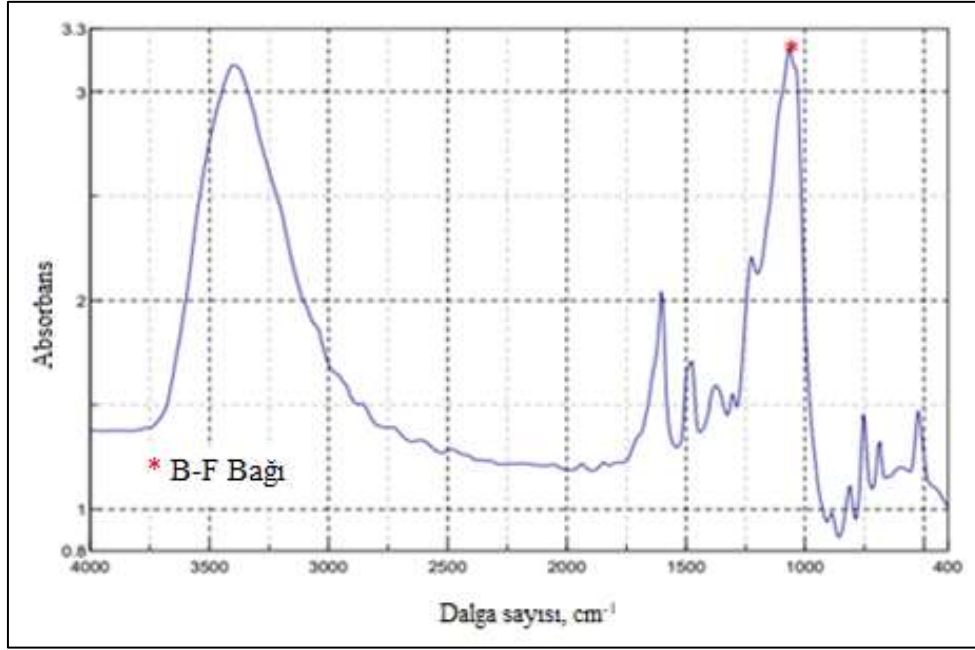


Şekil 7.3. Reaksiyon süresinin floroborat iyon konsantrasyonuna etkisi (($\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$): 2/1, 40 °C, 400 rpm)

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

Yaş yöntem ile optimum koşullarda (($\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$): 2/1, 40 °C, 90 dakika) üretilen fenil floroborat, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandının 1000-1100 cm^{-1} aralığında olduğu literatürden belirlenmiştir (Leoni ve diğ., 1991).

0,02 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_4$ ve 0,48 g KBr kullanılarak toplamda 0,5 g olacak şekilde hazırlanan pelletin FT-IR spektrumunda 1000-1100 cm^{-1} arasında B-F piki gözlemlenmiştir. Sentezlenen ürünün optimum koşullarda FT-IR spektrumu Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Sentezlenen fenil floroboratin FT-IR spektrumu ((nC₆H₅OH/nHBF₄): 2/1, 40 °C, 400 rpm)

7.3. Sentezlenen Fenil Floroboratin Boyaya Dönüştürülmesi

Resim 7.2’de görüldüğü üzere 2:1 mol oranında 35 °C ve 40 °C sıcaklıkta sentezlenmiş fenil floroborat numuneleri köpürme problemi yaşanmadan boya formuna dönüştürülebilmektedir. Numunelerin standart boyanın sahip olduğu örtme gücüne sahip oldukları belirlenmiştir.

Metal plakaya uygulanan boya kuruduktan sonra, boya kalınlığı test cihazı ile boyalı yüzeyde on farklı noktada ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler 41, 40, 41, 40, 41, 39, 41, 42, 41 ve 42 mikron olup ortalama boya kalınlığı 41 mikron kabul edilmiştir.

Fenil floroborat pigmenti ile hazırlanan boyalarda ISO 15181-2:2007 standardına göre bakır iyonu derişiminin tayini yapılmış boyanın bakır içermediği gözlenmiştir.

Fenil floroborat içerikli boya ile muamele edilmiş levhalar tuzlu deniz suyunda bekletilerek belirli aralıklarla kontrol edilmiştir. 1. numunede boya bir ay içerisinde yüzeyden soyulmuştur ancak diğer üç numunede herhangi bir problem çıkmamış olup belirli aralıklarla incelemeler devam etmiştir. Boyalarda görünen sarı renk paslanmadan kaynaklanmakta olup silindiğinde gitmektedir. Ancak boyanın adezyonu ve orijinallliği bozulmaması açısından dokunulmamıştır.

	1 numara (2:1) 40 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici	2 numara (2:1) 40 °C normal sertleştirici, metal zımparalandı	3 numara (2:1) 40 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici, metal zımparalandı	4 numara (2:1) 35 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici, metal zımparalandı
ilk halleri				
1 hafta sonra				
1 ay sonra				

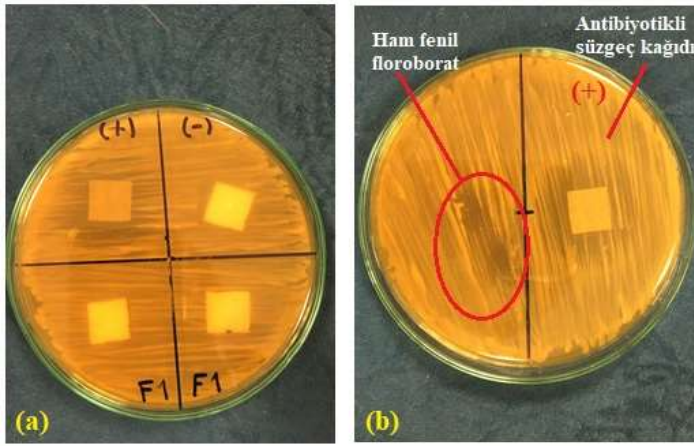
Resim 7.2. Fenil floroborat içerikli boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonra oluşan görüntüleri

2 ay sonra				
3 ay sonra				
4 ay sonra				
7 ay sonra				

Resim 7.2. (devam) Fenil floroborat içerikli boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonra oluşan görüntüleri

7.4. Agar Disk Difüzyon Yöntemi İle Antibakteriyel Aktivite Tespiti

Antibakteriyel aktiviteyi belirlemek için numunelerin çevresindeki inhibisyon bölgeleri dikkate alınmaktadır. 37 °C’de 18 saat *E.coli* bakterisinde, (+) kontroller net bir şekilde antibakteriyel inhibisyon bölgeleri göstermektedir. Resim 7.3’te görüldüğü üzere boyanın örtücülüğünü kaybetmemek amacıyla %2 gibi az bir oran fenil floroborat içeren antifouling boya numunelerinde difüzyon kaynaklı antibakteriyel etki gözlenmezken, ham fenil floroborat inhibisyon bölgesi oluşturarak antibakteriyel aktivite göstermiştir.



Resim 7.3. Antibakteriyel aktivite test sonuçları (a) %2 fenil floroborat içelikli antifouling boya numunesi uygulanan bölge (b) ham fenil floroborat uygulanan bölge

7.5. Deniz Suyu İçerisindeki Deney Düzenekleri



Resim 7.4. Tekirdağ – Şarköy deniz suyu içerisindeki deney düzenekleri

Resim 7.4’de görüldüğü üzere hazırlanan düzenekler hala deniz suyu içerisinde olup kontroller belirli aralıklarla devam etmektedir.

8. MALİYET ANALİZİ

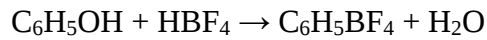
Çizelge 8.1. Reaktiflerin katalog fiyatları

Reaktifler	Temin Edilen Firma	CAS-N	Fiyatı (TL)*
C ₆ H ₅ OH	Carlo Erba	108-95-2 / 1000 g	1536,67
HBF ₄	Merck	16872-11-0 / 500 g	669,08

Fenil floroborat sentezi yaş yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem için hammadde maliyetleri baz alınarak hesaplama yapılmıştır.

1 g C₆H₅BF₄ üretmek için gerekli olan reaktif miktarlarının hesabı

Eşitlik 6.1 için gerekli reaktif miktarlarının hesabı:



Reaktiflerin molekül ağırlıkları;

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 94,11 \text{ g/mol}$$

$$\text{HBF}_4 = 87,81 \text{ g/mol}$$

Çizelge 8.2. 1 mol fenil floroborat üretmek için stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik Katsayılar
C ₆ H ₅ OH	1
HBF ₄	1

$$1\text{g C}_6\text{H}_5\text{BF}_4 = 1\text{g} \times \frac{\text{gmol}}{163,81\text{g}} = 6,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gerekli C}_6\text{H}_5\text{OH miktarı} = 6,1 \times 10^{-3} \times \text{Stokiyometrik Katsayı} \times \text{Moleküler Ağırlık}$$

C₆H₅OH için stokiyometrik katsayı 1 dir. Fakat C₆H₅OH /HBF₄ mol oranı 2/1 olduğu durumda en yüksek verimde C₆H₅BF₄ üretildiğinden ;

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 6,1 \times 10^{-3} \times 2 \times 94,11 = 1,149 \text{ g}$$

$$\text{Gerekli HBF}_4 \text{ miktarı} = 6,1 \times 10^{-3} \times 1 \times \text{Moleküler Ağırlık}$$

$$\text{HBF}_4 = 6,1 \times 10^{-3} \times 1 \times 87,81 = 0,536 \text{ g}$$

Gerekli reaktiflerin miktarları hesaplanmış ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Bu yöntemle 1 g fenil floroborat üretmek için gerekli reaktif maliyeti 2,483 TL olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.3.Yaş yöntemle 1 g fenil floroborat üretmek için gerekli maliyet

Reaktifler	Miktar	Fiyatı, TL/g	Miktar × Fiyat (TL/g)
C ₆ H ₅ OH	1,149 g	1,537	1,766
HBF ₄	0,536 g	1,338	0,717
			Toplam = 2,483

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında, özel bor ürünü floroboratlardan biri olan fenil floroborat yaş yöntem ile sentezlenmiş ve sentez parametreleri belirlenmiştir. Yaş yöntem ile fenil floroborat sentezinde reaktant olarak fenol ve floroborik asit kullanılmış olup katalizör olarak H_2SO_4 tercih edilmiştir. İncelenen parametreler reaktant mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık olup optimum sentez koşulları belirlenirken üretilen ürün miktarı belirleyici olmuştur. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında farklı reaktant mol oranlarında ($(n_{C_6H_5OH} / n_{HBF_4}) = 1:1; 1,5:1; 2:1$ ve $2,5: 1$) deneylere başlanarak fenil floroborat için optimum mol oranı 2:1 bulunmuştur. Belirlenen optimum mol oranı ile farklı sıcaklıklarda (30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C) deneylere devam edilerek optimum sıcaklık 35 °C olarak belirlenmiştir. Süre optimizasyonunda belirli aralıklarla çözeltiden numuneler alınmış ve su ile seyreltilerek BF_4^- derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği noktada optimum reaksiyon süresi 90 dakika olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak fenil floroborat reaktant mol oranı, sıcaklık ve reaksiyon süreleri sırasıyla 2:1, 35 °C ve 90 dakika olarak ayarlandığında %62 verimle sentezlenmiştir. Optimum koşullar altında sentezlenen fenil floroboratın FT-IR spektrumunda analizi yapılmış olup $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenen B-F bağı gözlemlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, optimum koşullarda sentezlenen fenil floroborat pigmenti epoksi tür bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling boya haline başarılı bir şekilde dönüştürülmüştür. %2 fenil floroborat katkılı antifouling boya ile muamele edilmiş metal levhalar tuzlu deniz suyunda bekletilerek belirli aralıklarla kontrol edilmiştir. 1. numunede boya bir ay içerisinde yüzeyden soyulurken diğer üç numunede herhangi bir sorun çıkmamış olup belirli aralıklarla kontrollere devam edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın ve ham fenil floroboratın antibakteriyel aktivitesi, antibiyotik duyarlılığın belirlenmesinde laboratuvar ortamında en sık kullanılan yöntemlerden biri olan agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak test edilmiştir. %2 fenil floroborat katkılı antifouling boya numunelerinde difüzyon kaynaklı antibakteriyel etki gözlenmezken, ham fenil floroborat inhibisyon bölgesi oluşturarak antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Literatürde floroboraların sentez yöntemlerine dair çalışma sınırlı sayıda olup olan çalışmalar da genel olarak floroboraların alev geciktirici özellikleri üzerine yapılmıştır. Herhangi bir floroboratin antifouling özelliklerinin çalışıldığı bir çalışma yoktur. Ticari olarak temin edilebilir, biyosit içermeyen ve salınım sınırlamalarından dolayı bakır içermeyen çevre dostu yeni nesil antifouling boyaların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Böylece deniz araçlarında kullanılan bor içerikli antifouling boya pigmenti ilk defa milli kaynaklardan sentezlenmiş olup antifouling piyasası için umut vadetmektedir.

Bu bilgiler ışığında elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulursa yapılan çalışmanın özgün olduğu, literatüre ve antifouling boya piyasasına katkı sağlayacağı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N. (2002). *Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, Türkiye.
- Almeida, E., Diamantino, T. C., and de Sousa, O. (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59, 2-20.
- Anderson, C. (2004). *Coatings, Antifoulings*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 7, 150-167.
- Ayar, B. (2007). *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aydın, Y. D. (2015). *Çinko Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aydın, Y. D., Gürü, M., Ayar, B., ve Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanımlı Pigment Olarak Kullanılabilirliği. *Bor Dergisi*, 1(1), 34-35.
- Baudis, U., Fitchte, R. (1985). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Boron and Boron Alloys*. USA: Wiley-VCH, Weinheim, 281-282.
- Biberoğlu, R. (2020). *Kobalt floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bilgiç, M. ve Dayık, M. (2013). Borun özellikleri ve tekstil endüstrisinde kullanımıyla sağladığı avantajlar. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 27-37.
- Brauer, G. (1963). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Newyork: Academic Press, 1, 220-222.
- Bryon, J. P., and Rolfe, A. G. (1970). *Coated abrasive containing an over-size layer of ametal halide*, Patent US 3541739A.
- Bülbül, Z. ve Filik, N. (2019). Gemi Yapımında Kullanılan Ahşap Malzemelerde Oluşan Biyofilm ve Fouling. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 7(1), 1 – 6.
- Ceyhan, A. A., Bağcı, S., Baytar, O., Şahin, Ö. (2020). Ammonium fluoroborate production and determination of production parameters. *Boron*, 5(2), 63-72.
- Chambers L.D., Stokes K.R., Walsh F.C. and Wood R.J.K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3642-3652.
- Champ, M. A. and Seligman, P. F. (1996). An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. in *Organotin*, 1- 25.
- Cooper, H. S. (1951). *Electrolytic method of making boron*. Patent US2572248A.

- Curk, M.C., Peladan, F., Hubert, J.C. (1994). Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopy for identifying *Lactobacillus* species. *Fems Microbiol Lett*, 123, 241-248.
- Dale, J. and Daasvatne, K. (1976). Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 295-296.
- Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT Repout, Ankara.
- Durğun, Z. G. (2010). *Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ercan, M. (2016). *Bor Akrilat Bazlı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonları ve Antifouling Deniz Boyalarında Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J. M., Manfait, M., Sockalingum, G. D. (2007). Epidemiological investigation and typing of *Candida glabrata* clinical isolates by FTIR spectroscopy. *Journal Microbiol Methods*, 71, 325-331.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı “Bor Sektör Raporu”, 5/2020, 1-37.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı “Bor Sektör Raporu”, 5/2019, 1-37.
- Eylem, C. C. (2016). *Bazı Numunelerde Bakır ve Çinko’nun Eş Zamanlı Olarak İyon Seçici Elektrot İle Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Garg, S. K., Kumar, R. and Chakraborti, A. K. (2005). Copper(II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for Michael addition of mercaptans to alpha, betaunsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 46, 1721-1724.
- Gürü, M. ve Yalçın H. (2010). *Su Teknolojisi* (İkinci Baskı). Ankara: PALME Yayıncılık, 253, 290.
- Gürü, M. ve Yalçın, H. (2006). *Malzeme Bilgisi* (İkinci Baskı). Ankara: PALME Yayıncılık, 263, 306.
- Gürü, M., Güngör, G., Aydın, D. Y., Çakanyıldırım, Ç. (2021). Calcium fluoroborate synthesis, determination of kinetics and flame retardant properties. *Boron*, 6(3), 326-331.
- Güyağüler, T. (2001). *Türkiye Bor Potansiyeli*, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.

Helvacı, C. (2015). Bor Yataklarını İçeren Neojen Havzalarının Jeolojik Özellikleri: Yatakların Genel Değerlendirmesi ve Gelecek Öngörüsü, Türkiye. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 151, 173-219.

İnternet: Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri. URL14: <https://www.klimik.org.tr/wp-content/uploads/2012/02/128201112107-49.pdf>, Son Erişim Tarihi: 24.10.2021.

İnternet: Biyosidal Nedir? Biyosidal Ürünler İle Alakalı Yönetmelikler ve Avrupa'da Durum. URL11: <http://haseremucadelesi.blogspot.com/2013/12/biyosidal-nedir-biyosidal-urunler-ile.html>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: Boya Malzeme. URL8: <http://liveondayx.tr.gg/Boya-Malzeme.htm>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: Çevre dostu boyalar (Antifouling ürünler). URL6: <https://borteknolojileri.com/deniz-tasitlari>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. URL1: <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>, Son Erişim Tarihi: 19.10.2021.

İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. URL4: <https://www.etimaden.gov.tr/saglik>, Son Erişim Tarihi: 19.10.2021.

İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. URL5: <https://www.etimaden.gov.tr/diger>, Son Erişim Tarihi: 19.10.2021.

İnternet: T.C. Millî Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojisi Bağlayıcılar 1. URL9: <https://silo.tips/download/tc-mll-etm-bakanlii-kmya-teknolojs-balayicilar-1>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: T.C. Millî Eğitim Bakanlığı MEGEP Kimya Teknolojisi Boya Kusurları-1. URL7: <https://docplayer.biz.tr/11121788-T-c-milli-egitim-bakanligi-megep-mesleki-egitim-ve-ogretim-sisteminin-guclendirilmesi-projesi-kimya-teknolojisi-boya-kusurlari-1.html>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: T.C. Millî Eğitim Bakanlığı MEGEP Kimya Teknolojisi Pigmentler. URL10: <https://docplayer.biz.tr/14899009-T-c-milli-egitim-bakanligi-megep-mesleki-egitim-ve-ogretim-sistemininguclendirilmesi-projesi-kimya-teknolojisi-pigmentler.html>, Son Erişim Tarihi: 21.10.2021.

İnternet: Tübitak Bor Raporu. URL2: https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf, Son Erişim Tarihi: 19.10.2021.

İnternet: Vikipedi - Toluen. URL13: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Toluen>, Son Erişim Tarihi: 23.10.2021.

İnternet: Vikipedi. URL3: https://tr.wikipedia.org/wiki/Bor#Savunma_sanayii, Son Erişim Tarihi: 19.10.2021.

- İnternet: Yuka Performance Chemicals - Dispersiyon Ajanları. URL12: <https://www.yukakimya.com/kategori/dispersiyon-ajanlari>, Son Erişim Tarihi: 23.10.2021.
- İpek, D. (2018). *Bakır Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaçar, A. (2009). *Anti-Fouling Boyaların Denizdeki Bakteriyal Biyofilm Gelişimi Üzerine Etkisi*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Kane, S. R., Ashby, P. D., Pruitt, L. A. (2008). ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. *Wiley Inter Science*, DOI: 10.1002/jbm.b.31436.
- Kasem, M. A. and Richard, H. R. (1972). Function of boron-containing additives. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11(2), 114-133.
- Kılıç, A. M. (2004). *Bor Madeninin Türkiye Aksından Önemi ve Gelecekteki Yeri*, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 31-41.
- Kılıç, G. B. ve Karahan, A. G. (2010). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Ftir) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması. *GIDA / The Journal Of Food*, 35 (6), 445-452.
- Kiil, S., Weinell, C. E., Pedersen, M. S., & Dam-Johansen, K. (2001). Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 3906-3920.
- Koçak, F. and Tekoğul, N. (2003). Fouling organisms and their affect on the hull of the R/V K. Piri Reis. *Journal of Fisheries and Aquatic Sciences (Su Ürünleri Dergisi)*, 20(3-4), 345-350.
- Kurt, H. (2019). *Kurşun Floroborat Sentezi Ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Leoni, P., Sommovigo, M., Pasqualli, M., Midollini, S., Braga, D. and Sabatino, P. (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium (II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans-[(Cy₃P)₂Pd(H)(H₂O)]BF₄ (Cy= cyclohexyl). *Organometallic*, 10(4), 1038-1044.
- Löschau, M., Kratke R. (2005). Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints. *Environmental Pollution*, 138, 260-267.
- Maiti, S., Ray, S. S., and Kundu, A. K. (1989). Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in polymer science*, 14, 297-338.
- Nakamura I., Yamamori N. (2004). *Resin Composition Production Method of Boron-Containing Polymer and Antifouling Coating*. Patent US6753397B2.
- Okay, O. (2004). *Antifouling İçeren Gemi Boyalarının Uluslararası Kurallar Çerçevesinde Kirletici Etkilerinin İncelenmesi*, Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu.

- Özkan, E. (2011). *Ft-ır spektroskopisi kullanarak tahribatsız tereyağı kalitesi değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özkan, Ş. G., Çebî, H., Delice, S. ve Doğan, M. (1997). *Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi*, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.
- Öztürk, Y. (2007). *Antifouling Boya İle Boyanmış Ve Boyanmamış Balık Ağlarındaki Fouling Topluluklarının Gelişimi Üzerine Bir Çalışma*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Papcun, J. R. (2000). *Fluorine compounds, inorganic, fluoroboric acid and fluoroborates*. John Wiley & Sons, Inc, 1-13.
- Qureshi, A. S. ve Ramaswamy, R. (2018). Evolution of Antifouling Paints. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 7(1), 433 – 443.
- Samuk, T. B., (2015). *Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sirinvasan, K. V. and Rechnitz, G. A. (1969). Selectivity Studies on Liquid Membrane, Ion-Selective Electrodes. *Analytical Chemistry*, 41(10), 1203-1208.
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. (2003). *Bor Raporu*, Ankara: TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 8-10.
- 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.
- Umeno, M., Wakabayashi, A., Tomozane, K., Wakabayashi, S., Okamoto, H., and Yokoi, J. (1986). Tetraarylborene-ammonium complexes and their uses. Patent US4613373A.
- Updegraff D.M. (1965). *Antifouling Compositions Comprising Triphenylboraneamine Complexes*. Patent US3211679A.
- Yakıncı, Z. D. ve Kök, M. (2016). Borun Sağlık Alanında Kullanımı. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 5(7).
- 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, 75-104.
- Yebra, D. M., Kiil, S., Weinell, C. E., & Dam-Johansen, K. (2006). Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints-A model-based analysis. *Progress in Organic Coatings*, 57, 56–66.
- Yetim, F. (2012). *Bağlayıcı Olarak Bor İçeren Epoksi Reçinesinin Kullanılması İle Hazırlanan Boyanın Antifouling Etkinliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Yiğitbaşıoğlu, H. (2004). Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2 (2), 13-25.

Yünlü, K. (2019). *Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri, Yapı Özellikleri ve Uygulama Alanları* (2. baskı). Aydili Advertising Agency. Ankara: Boren, 1-806.

EKLER

EK-1. BF_4^- iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için kullanılan stok çözeltinin hazırlanması

1000 ppm konsantrasyonunda stok çözelti için;

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ ya da } \text{ppm} = \frac{\text{g çözünen}}{\text{g çözelti}} \times 10^6$$

olarak ifade edilir.

1000 ppm çözelti için;

NaBF_4 'ün molekül ağırlığı 109,79 g/mol'dür.

1000 ppm çözelti için kullanılması gereken sodyum floroborat miktarının bulunması;

$$1 \text{ g } \text{BF}_4^- \times \frac{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-}{86,80 \text{ g } \text{BF}_4^-} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4}{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-} \times \frac{109,79 \text{ g } \text{NaBF}_4}{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4} = 1,265 \text{ g } \text{NaBF}_4$$

1,265 g NaBF_4 alınarak 1000 ml suda çözülür. Hazırlanan stok çözeltiden 100 ppm, 10 ppm 100 ml çözeltiler hazırlanır.

100 ppm çözelti için;

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 100 \times 100$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Stok çözeltiden 10 ml alınır ve su ile 100 ml'ye tamamlanır.

10 ppm çözelti için;

$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \times 100$$

$$V_1 = 1 \text{ ml}$$

Stok çözeltiden 1 ml alınır ve su ile 100 ml'ye tamamlanır.

EK-2. Fenil floroborat katkılı boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Detaylı tablo)

	<u>1 numara</u> (2:1) 40 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici	<u>2 numara</u> (2:1) 40 °C normal sertleştirici, metal zımparalandı	<u>3 numara</u> (2:1) 40 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici, metal zımparalandı	<u>4 numara</u> (2:1) 35 °C tuzlu suya dayanıklı sertleştirici, metal zımparalandı
05.03.2021				
12.03.2021				
22.03.2021				

EK-2. (devam) Fenil floroborat katkılı boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Detaylı tablo)

29.03.2021				
07.04.2021				
12.04.2021				

EK-2. (devam) Fenil floroborat katkılı boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Detaylı tablo)

21.04.2021	-			
03.05.2021				
17.05.2021	-			

EK-2. (devam) Fenil floroborat katkılı boya ile muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Detaylı tablo)

08.06.2021	-			
29.07.2021	-			
06.10.2021	-			
12.10.2021	-			

EK-3. Tezden Çıkan Yayınlar - Uluslararası Asya Modern Bilimler Kongresi-V

INTERNATIONAL ASIAN CONGRESS ON CONTEMPORARY SCIENCES-V

DETERMINATION OF SYNTHESIS PARAMETERS OF PHENYL FLUOROBORATE**Şeyma Olgun**

Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Ankara, TURKEY.

Duygu Yılmaz Aydın

Malatya Turgut Özal University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Bioengineering, Malatya, TURKEY.

Metin Gürü

Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Ankara, TURKEY.

Aybüke Ayşe Ertürk

Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Ankara, TURKEY.

Abstract

The importance of special boron compounds is increasing day by day in industrial areas that requiring high technology. Each of these compounds are used in different sectors for different purposes. Fluoroborates are the special boron products having wide range of applications. In this study, one of the fluoroborates, phenyl fluoroborate was synthesized by wet method and synthesis parameters were determined. Phenol and fluoroboric acid were used as reactants in the synthesis of phenyl fluoroborate by wet method. The effects of reactant mole ratio ($(n_{C_6H_5OH}/n_{HBF_4}) = 1:1; 1.5:1; 2:1$ and $2.5:1$), temperature ($30\text{ }^{\circ}\text{C}, 35\text{ }^{\circ}\text{C}, 40\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) and reaction time on the reaction yield were investigated. FT-IR and BF_4^- ion selective electrode were used for the characterization studies. It has been determined from the literature that the characteristic FT-IR absorption band of the B-F bond is in the range of $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. B-F peak was observed in FT-IR spectrum of phenyl fluoroborate synthesized under optimum conditions. BF_4^- ion concentration was read in the ion meter with the help of BF_4^- ion selective electrode. Phenyl fluoroborate was synthesized with 62% yield when mole ratio of reactants, temperature and reaction time were set as 2:1, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 90 minutes, respectively.

Keywords: Fluoroborate, phenyl fluoroborate, wet method.



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>

Fenol ve bor esaslı çevre dostu pigmentin deniz araçlarında boya olarak kullanılabilirliği

Usability of phenol- and boron-based eco-friendly pigment as paint for marine vehicles

Yazar(lar) (Author(s)): Şeyma Olgun¹, Metin Gürü², Duygu Yılmaz Aydın³, Aybüke Ayşe Ertürk⁴

ORCID¹: 0000-0003-1017-4082

ORCID²: 0000-0002-7335-7583

ORCID³: 0000-0003-0557-5279

ORCID⁴: 0000-0001-7278-9301

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Olgun Ş., Gürü M., Aydın D. Y. ve Ertürk A. A., "Fenol ve bor esaslı çevre dostu pigmentin deniz araçlarında boya olarak kullanılabilirliği", *Politeknik Dergisi*, (*): *, (*).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1008409



GAZİ GELECEKTİR..