



T.C.  
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOPARTİKÜLLE MODİFİYE EDİLMİŞ ÇELİK YÜZEYLERİN  
ANTİFOULİNG PERFORMANSI**

**OSMAN ÖZKAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY  
EYLÜL - 2023**



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOPARTİKÜLLE MODİFİYE EDİLMİŞ ÇELİK YÜZEYLERİN  
ANTİFOULİNG PERFORMANSI**

**Osman ÖZKAN**  
**ORCID:0009-0005-9319-5509**

**KİMYA ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman**  
**Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ**  
**ORCID: 0000-0002-2373-6219**

**HATAY**  
**EYLÜL - 2023**

T.C.  
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOPARTİKÜLLE MODİFİYE EDİLMİŞ ÇELİK YÜZEYLERİN  
ANTİFOULİNG PERFORMANSI

OSMAN ÖZKAN  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 19/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ  
Başkan

Prof. Dr. Birgül ÖZCAN  
Üye

Doç. Dr. Abdurrahman AKDAĞ  
Üye

Kod No:

Doç. Dr. Cengiz KARACA  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.  
Proje No: 22.YL.010

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

19/09/2023

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.



İmzası  
**Osman ÖZKAN**

## ÖZET

### NANOPARTİKÜLLE MODİFİYE EDİLMİŞ ÇELİK YÜZEYLERİN ANTİFOULİNG PERFORMANSI

Deniz suyuyla temas halinde bulunan yüzeylerde biyomolekül, mikroorganizma ve makroorganizmaların adsorpsiyonu ve çoğalması sonucu oluşan biyofouling önemli ekonomik kayıplara neden olur. Çok eski çağlardan beri insanların biyofoulingi engelleme ve azaltma faaliyetleri oldukça önemli bir konu olmuştur. Bu çalışmada paslanmaz çelik yüzeyin iletken polimerlerle kaplanması ve kaplamanın metal oksit nanopartiküllerle modifikasyonu sonrasında denizde antifouling performansının araştırılması amaçlanmıştır. Bunun için 0,01 mm kalınlığında paslanmaz çelik (304) ile hazırlanan 9x40 mm boyutlarındaki kuponlar döngüsel voltametri tekniği ile anilin, N-metilanilin ve N-etil anilin'nin homo-, ko- ve terpolimerleri sentezlenmiştir. Kuponlar Hatay-İskenderun'da deniz içinde 6 gün bekletilerek yüzeydeki biyofilm miktarları kristal viyole boyama tekniği ile spektrofotometrik olarak karşılaştırılmıştır. En yüksek antifouling özellik gösteren poli(N-metilanilin) (PmA) kaplama ZnO, CuZnFeOx, ZnFeOx, NiZnFeOx ve ZnTiOx nanopartikülleri (NP) ile modifiye edildiğinde en yüksek antifouling etkiyi ZnO NP ile hazırlanmış PmA'nin gösterdiği saptanmıştır. Son olarak PmA polimeri farklı miktarlarda ZnO NP ile hazırlanarak en yüksek antifouling özellik gösteren ZnO NP derişimi 0,5 mg/ml olarak belirlenmiştir. Ayrıca çalışmanın her aşamasında, denizde bekletilmeye bağılı olarak kuponların yüzey özellikleri SEM, EDX, floresans mikroskobu, temas açısı ölçümü ve AFM görüntüleri ile karakterize edilmiştir.

2023, 51 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Antifouling, paslanmaz çelik, polimer, deniz, metal oksit nanopartikül

## ABSTRACT

### ANTIFOULING PERFORMANCE of NANOPARTICLE MODIFIED STEEL SURFACES

Biofouling, which occurs as a result of the adsorption and proliferation of biomolecules, microorganisms and macroorganisms on surfaces in contact with sea water, causes significant economic losses. People's activities to prevent and reduce biofouling have been a very important issue since ancient times. In this study, it was aimed to investigate the antifouling performance in the sea after coating the stainless steel surface with conductive polymers and modifying the coating with metal oxide nanoparticles. For this purpose, homo-, co- and terpolymer of aniline, n-methylaniline and N-ethyl aniline were synthesized using 9x40 mm coupons prepared with 0.01 mm thick stainless steel (304) using cyclic voltammetry technique. The coupons were kept in the sea in Hatay-Iskenderun for 6 days and the amount of biofilm on the surface was compared spectrophotometrically using the crystal violet staining technique. When the poly(N-methylaniline) (PmA) coating, which has the highest antifouling property, was modified with ZnO, CuZnFeOx, ZnFeOx, NiZnFeOx and ZnTiOx nanoparticles (NP), it was determined that PmA prepared with ZnO NP showed the highest antifouling effect. Finally, PmA polymer was prepared with different amounts of ZnO NPs and the ZnO NP concentration showing the highest antifouling property was determined as 0.5 mg/ml. In addition, at each stage of the study, the surface properties of the coupons, depending on their storage at sea, were characterized by SEM, EDX, fluorescence microscopy, contact angle measurement and AFM images.

2023, 51 pages

**Key Words:** Antifouling, stainless steel, polymer, sea, metal oxide nanoparticle

## TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan, gerek tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarımı ışık tutan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. **Gül ÖZYILMAZ**'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, tüm laboratuvar çalışmalarında yapmış oldukları katkı ve yardımları nedeniyle Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ ve Cenk ERDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında Kimya bölümünün tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü birimine ve HMKÜ BAP personeline teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, güvenen ve daima yanımda olan canım aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Aldığım tüm kararlarda hep arkamda duran ve desteğini esirgemeyen eşim Hatice ÖZKAN'a, bana yaşama sevinci veren çocuklarım Masal ve Emir'e sonsuz teşekkür ederim

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Biyofouling.....	1
1.1.1. Biyofouling Oluşum Süreci .....	1
1.1.2. Biyofoulingin Neden Olduğu Zararlar .....	2
1.2. Antifouling Uygulamaları .....	3
1.3. Nanopartikül .....	4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal.....	9
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	9
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	9
3.1.3. Kullanılan Elektrotlar .....	10
3.2. Yöntem .....	10
3.2.1. Kuponların hazırlanması.....	10
3.2.2. Kuponların polimer filmlerle kaplanması.....	11
3.2.3. Kuponların denizde bekletilmesi .....	12
3.2.4. Çalışma Bölgesi.....	12
3.2.5. Kuponların temas açısı ölçümü .....	13
3.2.6. Kristal vivole ile biyofilm miktarı belirleme .....	14
3.2.7. Kupon yüzeylerinin SEM ve EDX analizi ile karakterizasyonu .....	15
3.2.8. Kupon yüzeylerinin floresans mikroskobu ile görüntülenmesi .....	15
3.2.9. Kuponların AFM analizi.....	16
3.2.10. Çalışma döneminde hava ve deniz sıcaklıkları .....	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	18
4.1. Araştırma Bulguları .....	18
4.1.1. Yüzeyi polimerle kaplı çelik yüzeylerin sentez eğrileri .....	18
4.1.2. Farklı polimerlerle kaplanmış kuponların deniz öncesi ve sonrası fotoğrafları .....	20
4.1.3. Farklı polimerlerle kaplanmış kuponların temas açıları .....	20
4.1.4. Yüzeyi polimerle kaplı kuponların Kristal viyole sonuçları .....	22
4.1.5. Floresans Mikroskop görüntüleri .....	22
4.1.6. Farklı polimer filmlerle modifiye edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri .....	24
4.1.7. Yüzeyi farklı polimerlerle kaplı çelik yüzeylerin EDX analizleri.....	26
4.1.8. Farklı metal oksit NP varlığında PmA film sentez eğrileri .....	27
4.1.9. Farklı metal oksit NP ile modifiye film kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası fotoğrafları .....	29
4.1.10. Farklı metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı kuponların yüzey temas açıları .....	29

4.1.11. Farklı metal oksit NP ile modifiye edilmiş PmA kaplı kuponların kristal viyole sonuçları .....	31
4.1.12. Metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri .....	31
4.1.13. Metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı yüzeylerin SEM görüntüleri .....	33
4.1.14. Metal oksit NP ile modifiye edilmiş yüzeylerin EDX analizi.....	35
4.1.15. Farklı derişimde ZnO NP varlığında sentezlenen PmA filmine ait sentez eğrileri .....	36
4.1.16. Farklı derişimde ZnO NP ile modifiye edilen yüzeylerin temas açıları.....	37
4.1.17. Farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikül kaplı kuponların kristal viyole analiz sonuçları.....	38
4.1.18. Farklı derişimlerdeki ZnO NP ile modifiye edilmiş PmA kaplı çelik yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri.....	38
4.1.19. Farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikül kaplı kuponların SEM görüntüleri	40
4.1.20. Farklı derişimdeki ZnO nanopartikülüyle kaplı kuponların EDX sonuçları	42
4.1.21. Kuponların AFM Analizleri .....	42
4.2. Tartışma.....	43
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR .....	48
ÖZGEÇMİŞ .....	51

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Araştırmalarda kullanılan cihazlar .....	9
Çizelge 3.2. Kullanılan elektrotların bileşim ve özellikleri .....	10
Çizelge 3.3. Çalışma elektrodu olarak kullanılan SS304 elektrodunun bileşimi (% w/w) .....	10
Çizelge 3.4 Çalışılan dönemdeki deniz suyu sıcaklıkları.....	17
Çizelge 3.5 Çalışma döneminde İskenderun hava sıcaklıkları.....	17
Çizelge 4.1 :Farklı polimerlerle kaplanan çeliklerin temas açısı görüntüleri. ....	21
Çizelge 4.2. Farklı polimerlerle kaplanan kuponların deniz öncesi ve sonrası EDX analiz sonuçları.....	27
Çizelge 4.3 Farklı metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı yüzeylerin temas açısı ve % biyofilm miktarları .....	30
Çizelge 4.4 Yüzeyi farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı çelik.....	35
Çizelge 4.5 farklı derişimdeki ZnO NP varlığında sentezlenen PmA kaplı kuponların deniz öncesi ve sonrası emas açısı ve % biyofilm değerleri. ....	37
Çizelge 4.6. Farklı derişimde NP içeren kuponların EDX sonuçları .....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Denizel ortama daldırılan bir yüzeyde zamana bağlı olarak fouling oluşma aşamaları.....	2
Şekil 3.1. Kuponların denizde bekletilmesinde kullanılan kafes sistemi.....	12
Şekil 3.2. Çalışma bölgesi.....	13
Şekil 3.3. Farklı kuponlar için elde edilen kristal viyole deney sonuçları.....	15
Şekil 4.1 SS elektrot yüzeyine 0,20 M okzalik asit varlığında PA (-), PmA (-), PeA (-), P(A-co-mA) (-), P(A-co-eA) (-), P(mA-co-eA) (-), P(A-co-mA-co-eA) (-) sentezinde birinci monomer oksidasyonu (a) ve film gelişiminin birinci döngüsel (b) eğrileri.....	19
Şekil 4.2. Deniz öncesi ve deniz sonrası kuponların fotoğrafları.....	20
Şekil 4.3. Farklı polimerlerle kaplı çelik kuponların antifouling %'leri.....	22
Şekil 4.4. Polimer kaplı ve çıplak kuponlara ait floresans mikroskobu görüntüleri.....	23
Şekil 4.5. Yüzeyi farklı polimerlerle kaplı ve çıplak kupon yüzeylerin deniz öncesi ve denizde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.6. SS elektrot yüzeyine nanopartikülsüz (-), CuZnFeOx NP (-), ZnTiOx NP (-), NiZnFeOx NP (-), ZnO NP (-), ZnFeOx NP (-) varlığında sentezlenen PmA polimer filmi için birinci monomer oksidasyonu (a) ve film gelişimi birinci döngüsel (b) eğrileri.....	28
Şekil 4.7 Farklı metal oksit NP ile modifiye film kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası fotoğrafları.....	29
Şekil 4.8. Yüzeyi farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA ile kaplı çelik kuponların deniz suyuna maruz bırakıldıktan sonraki ANFO %'leri.....	31
Şekil 4.9. Yüzeyi PmA ile farklı nanopartiküllerle kaplı ve çıplak kuponlara ait floresans mikroskobu görüntüleri.....	32
Şekil 4.10. Yüzeyi metal oksit NP'le kaplı ve çıplak kuponların denizden önceki ve denizde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.11. SS elektrot yüzeyinde farklı derişimde ZnO NP varlığında sentezlenen PmA için elde edilen birinci monomer oksidasyonu (a) ve film gelişiminin birinci döngüsel (b) eğrileri Nanopartikülsüz(-), 0,25 ZnO(-), 5 ZnO(-), 0,75 ZnO(-), 10 ZnO (-).....	36
Şekil 4.12. Farklı derişimlerde ZnO NP ile sentezlenen PmA film kaplı çelik kuponların denizde bekletilme sonrası belirlenen antifouling performansı.....	38
Şekil 4.13. Yüzeyi farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülü ile kaplı yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri.....	39
Şekil 4.14. Yüzeyi farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülü ile kaplı yüzeylerin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.15 Çalışmada seçilen yüzeylerin AFM analiz sonuçları (A) Çıplak kupon, (B) PmA, (C) PmA/ZnO NP, (D) 0,25 mg/ml ZnO NP/PmA.....	43

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

°C	: Derece Celsius
µg	: mikrogram
mg	: miligram
g	: gram
kg	: kilogram
mL	: mililitre
µm	: mikrometre
min	: Dakika
ppm	: part per million (milyon birimde bir birim)
rpm	: rotation per minute (dakikadaki dönme sayısı)

### KISALTMALAR

Pt	: Platin
SS	: Paslanmaz Çelik
A	: Anilin
eA	: N-etil anilin
mA	: N-metil anilin
PA	: Polianilin
PmA	: Poli(N-metilanilin)
PeA	: Poli(N-etilanilin)
P(A-co-mA)	: Poli(anilin-co-N-metilanilin)
P(A-co-eA)	: Poli(anilin-co-N-etilanilin)
P(mA-co-eA)	: Poli(N-metilanilin-co-N-etilanilin)
P(A-co-mA-co-eA)	: Poli(Anilin-co-N-metilanilin-co-N-etilanilin)
SEM	: Scanning Electron Mikroskobu
EDX	: Energy Dispersive X-Ray
DAPI	: 4',6-diamidino-2-phenylindole
NP	: Nanopartikül
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Biyofouling

Deniz suyu, yiyecek (balık türleri vs.) tuz ve tatlı su kaynağı olması açısından insanlar için büyük öneme sahiptir. Ayrıca taşımacılık konusunda da deniz taşıtlarının hayatımızdaki önemi çok büyüktür. Denizler çoğu canlı çeşidine de ev sahipliği yapmaktadır, fakat bu canlılar deniz taşıtlarının yüzeyine yapışarak hareket yeteneğini zorlaştırıp hem zamandan kayıp hem de daha fazla yakıt tüketmesine sebep olmaktadır.

Deniz canlılarının denizdeki metal yüzeylere yaptığı en büyük zararlardan bir tanesi de biyofoulingdir.

Denizlerdeki canlıların, doğal yapılar, insan yapımı araç ve gereçlerin yüzeylerinde tutunarak gelişmesine fouling denilmektedir

Fouling olayı, daha çok algler ve tutunucu hayvanlarca oluşturulur. Bunlar, kendilerini su hareketlerinden ileri gelebilecek etkilere karşı korurlar. Bunun sonucunda kütleler halinde birikirler. Bu organizma kütleleri arasında sonradan bazı serbest formlar yerleşir (Geldiay ve Kocataş, 2002).

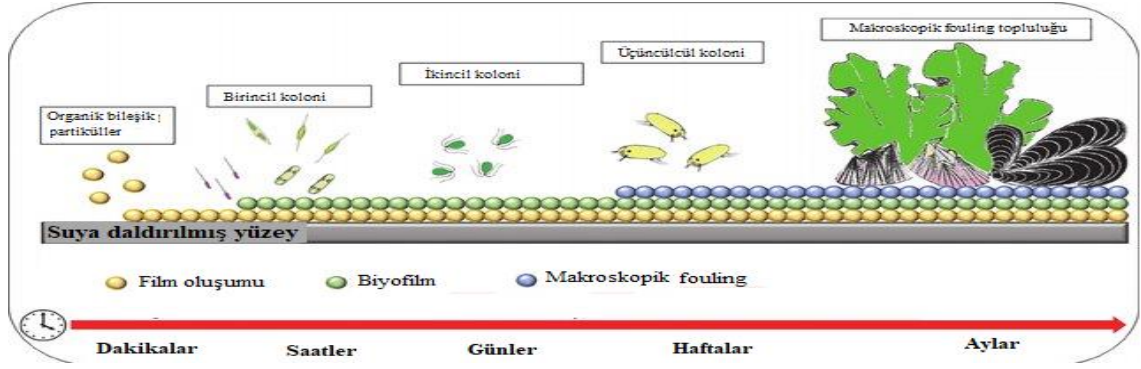
Fouling olayı üzerine etkili olan başlıca faktörler

- Mevsimsel etkiler
- Deniz suyunun özellikleri
- Sıcaklık

Fouling olayı için en uygun sıcaklık 18°C – 30°C arasındadır. Bu sebeple Marmara Denizi'nde tutunma etkinliği *Balanus sp.* larvaları için en fazla mayıs ayı sonu haziran ayı başı olarak gözlenmiştir. Bu mevsimde ortalama deniz suyu sıcaklığı 20°C dir (Kapudan, 2020)

### 1.1.1. Biyofouling Oluşum Süreci

Deniz ortamına bırakılan yüzeyde biyofouling oluşum süreci zamana bağlı olarak Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Denizel ortama daldırılan bir yüzeyde zamana bağlı olarak fouling oluşma aşamaları

Su içerisinde bırakılan yüzeylere öncelikle su içerisinde bulunan elementler, cansız partiküller ile organik veya inorganik moleküller yapışarak ince bir film tabakası oluşturur.

Su içerisinde bulunan bakteriler suda yüzmek yerine daha çok besin kaynağı yüksek olan bir yüzeye tutunma eğilimindedirler. Yüzeye tutunan bakteriler çoğalarak önce mikrokolonileri daha sonra ise büyüyüp yatay olarak genişleyerek biyofilm tabakasını oluştururlar. Tutundukları yüzeyde besin ve oksijen ne kadar fazla ise mikroorganizmalar o kadar fazla üreyeceğinden yüzeyde daha fazla biyofilm oluşacaktır.

Biyofilm gelişiminden sonra ise yüzeye; makroalg sporları, mantar ve protozoaların yerleştiği görülür. Yaklaşık olarak 2 ila 3. haftalardan itibaren üçüncül kolonizasyon gerçekleşir. Burada yüzeye omurgasız hayvanların larvalarının yerleşimi gözlenir.

### 1.1.2. Biyofoulingin Neden Olduğu Zararlar

Denizel ortama maruz kalan yüzeylerde meydana gelen biyofouling neden olduğu zararlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Gemi pervanelerinde meydana gelen biyofouling, manevra kabiliyetini olumsuz yönde etkilemeleri
- Geminin ses izini etkileyerek pasif ve aktif sonar sisteminde sorunlara yol açmaları.
- Geminin suyla temas bölgesinde oluşan biyofoulingin neden olduğu pürüzlülüğün yüksek sürtünme direncine bağlı olarak hız ve manevra kabiliyetini azaltmaları,

- Sürtünme kuvvetini arttırmaya bağlı olarak yakıt tüketimini arttırmaları ve çevre kirliliğine yol açan zararlı gaz emisyonları ve partikül maddelerin daha fazla salınmasına neden olmaları (Liu ve ark. 2019).
- Kirletici organizmalar gemilerle dünyanın dört bir yanına seyahat edebilmeleri ve dolayısıyla, doğal düşmanları olmayan farklı bir denize vardıklarında biyolojik istilaya neden olabilmeleri (Jin ve ark 2022).
- Kirletici organizmaların yüzeylede birikmesi, iyonların türü ve konsantrasyonunda, oksijen seviyelerinde ve pH'ta lokal değişiklikleri artırır; bu da kaplamaların biyolojik olarak bozunmasına neden olabilir, sıvı iletkenliğini artırabilir ve kimyasal/elektrokimyasal reaksiyonları teşvik edebilir. Bu tip korozyona mikrobiyal etkilenmiş korozyon (MIC) veya biyokorozyon adı verilmektedir (Jin ve ark. 2022).

## 1.2. Antifouling Uygulamaları

Antifouling en temel şekliyle fouling önleme veya ortadan kaldırma işlemidir. Geçmişte, kireç, reçine, cıva veya arsenik kullanıldıktan sonra, 1960-1970 yıllarında tributil tin (**TBT**) içerikli boyaların geliştirilmesine ve sonra da kullanılmasına başlanmıştır.

TBT çok etkili ve 5 yıla kadar uzun bir dayanıklılığı olmasına rağmen, 1 Ocak 2003 den itibaren IMO (International Maritime Organization) tarafından antifouling boyalarında kullanılması yasaklanmıştır.

TBT'nin gösterdiği olumsuz etki ve problemler arasında, deniz ortamında kalıcı ve uzun süreli etkin olması ve insanlar için faydalı deniz organizmalarına karşı da zehirli olup, insanları etkileyen besin zincirine girebilmesidir

Genel olarak, maliyeti düşük, etkinliği yüksek, ağır metal içermeyen ve çevreye zarar vermeyen antifouling boyalarına büyük ihtiyaç duyulmaktadır ve şu anda dünya çapında gerek sanayide gerekse akademik kuruluşlarda konu ile ilgili yoğun AR-GE çalışmaları sürdürülmektedir.

### 1.3. Nanopartikül

Teknolojinin sürekli gelişmesi insan faaliyetlerinde de büyük gelişimler göstermektedir. Nanoteknoloji insan hayatında önemli gelişmeler göstermektedir. Günümüzde nanopartiküllerin kullanımı hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Nanometre, Yunanca'da 'cüce' olarak bilinen 'nano' kelimesinden gelmektedir. Nanopartikül küçük partikül demektir. Herhangi bir birimin milyarda birini ölçebildiği için ölçü birimi olarak kullanılmaktadır. Boyutu 100 nm (nanometre) 'nin altında olan malzemelere 'nanopartikül' denilmektedir (Hoyt ve ark. 2008)

Nanopartiküllerin kimyasal, biyolojik ve fiziksel özellikleri daha yüksek ölçeklerdeki parçacıklarla karşılaştırıldığında farklılık göstermektedir. Nanopartiküllerin en önemli özellikleri yüzey alanını artırması, adsorbe artırım verimliliği, iletkenlik, yarı elektrik yalıtımı, kimyasal süreçlerde kararlılık, gelişmiş mekanik ve manyetik özellikleridir.

Nanomalzemelerin keşfi, malzeme biliminin gelişimini büyük ölçüde artırmış olup nanomateryallerin geleneksel kaplamalara dahil edilmesi arzu edilen birçok özelliği etkili bir şekilde geliştirebilmektedir. Nanomateryallerin doğal antibakteriyel aktivitesi veya fotokatalitik aktivitesi, kirletici organizmaların büyümesini engelleyebilir. Ek olarak, nanomateryallerin eklenmesi, kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü ve ıslanabilirliğini değiştirebilir, bu da kirletici organizmaların yapışma mukavemetini azaltabilir (Jin ve ark. 2022).

ZnO suda çok az çözünen, alkali ortamlarda ve yüksek derecede asit ile çözünen beyaz renkli bir amfoterdir. Çinko Oksit Nanopartiküllerinin erime noktası yaklaşık 1975°C, atom ağırlığı 81.408 g/mol, yoğunluğu 5.606 g/cm<sup>3</sup> ve ısı kapasitesi 40,3J/mol K'dir.

Nanopartiküller ilaç salım sistemlerinde, biyolojik ve elektronik uygulamalarda, güneş kremi, kozmetik, eczacılık ürünleri, çevresel toksik metallerin tespitinde ve görüntüleme uygulamalarında kullanılmaktadır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Üstükarıcı ve ark. (2023) Paslanmaz çelik yüzeyini amonyum okzalit (AO) ve sodyum salisilat (SS) elektroliti ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak PANİ ile kaplamışlar ve Akdeniz’de 12 gün beklettikten sonra SS elektrolit varlığında daha yüksek ANFO performansı gözlemlemişlerdir. Ayrıca polimer film sentez ortamına amilaz, kimotripsin, lipaz, pektinaz, DNAz ve glukoz oksidaz enzimleri eklenerek yüzeyde sentezlenen PANİ film içine enzimlerin tutuklanarak immobilizasyonunu sağlamışlardır. Modifiye kuponlar denizde bekletildikten sonra ANFO özellikleri kristal boyama yöntemi ile araştırdıklarında SS ortamında amilazla modifiye PANİ kaplı yüzeylerin %76,5 antifouling özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Çıplak ve kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası yüzey özelliklerini dijital fotoğraf, SEM, EDX, kristal viyole ve floresans mikroskop görüntüleri ile karakterize etmişlerdir.

Abdulkareem ve ark. (2015), bakteri biyofilmi oluşumunu engellemek amacıyla Ti dental implant kaplama malzemelerin yüzeyini çinko oksit NP (nZnO), hidroksiapatit NP (nHA) ve bunların kombinasyonları ile oluşturulan kompozitlerle (nZnO + nHA) kaplamışlardır. Kaplamaların antibiyofilm aktivitesini belirlemek için 96 saat yapay tükrük ve peri-sulkiler sıvı içinde belli derinlikte bekletmişler ve biyofilm kalınlıklarını karşılaştırdıklarında nZnO ve kompozit kaplamaların etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Chen ve ark. (2017) denizde biyolojik kirlenmeyi önlemek için epoksi reçine panel üzerinde organik kirlilik önleyici olarak poli(etilen adipat) (PEA), poli(1,4-bütülen adipat) (PBA) veya poli(1,6-heksametilen adipat) (PHA)’dan oluşan parçalanabilir polyester segmentli poliüretan esaslı kaplamalar oluşturmuşlardır. Kaplamaların yüzeye yapışma ve antifouling özelliklerini karşılaştırdıklarında polyester esaslı poliüretan malzemelerin yüksek bir performans gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Abinaya ve ark. (2018), probiyotik suş *Bacillus licheniformis* Dahb1’den izole edilmiş ekzopolisakkaritleri (EPS) ZnO nanoparçacıklarının (ZnO NP’ler) sentezlenmesi için indirgeyici ve stabilizatör olarak kullanmışlardır. EPS kaplı ZnO NP’lerin yapısal karakterizasyonunu FTIR, EDX, TEM analizleri ile gerçekleştirmiş ve antibakteriyel etki gösterdiğini rapor etmişlerdir. Özellikle gram negatif bakteriler üzerinde gram pozitif bakterilere göre daha etkili bir büyüme inhibisyonuna neden olduğunu belirlemişlerdir.

Ni ve ark. (2021) çözültiden üfleme tekniği ile oldukça apolar ve lubrikant özellikte stiren-bütadien-stiren triblok ko-polimeri (SBS) ve SiO<sub>2</sub> ile (SBS-SiO<sub>2</sub>) filmleri oluşturmuşlardır. Aşındırıcı iyonlar mikro/nano fiber filme kolayca nüfuz edebildiğinden ve üfleme süresinin artırılması bu sorunu çözmeye yardımcı olabileceğinden, hidrofobik yüzey daha düşük bir korozyon önleme özelliği sergilerken yağlama maddesinin eklenmesinden sonra korozyon önleme performansı önemli ölçüde iyileşmiştir. SBS-SiO<sub>2</sub>'in korozyon önleyici etkisinin sebebi ise SBS-SiO<sub>2</sub> alt tabaka ile aşındırıcı ortam arasında fiziksel bir bariyer görevi görmesi olarak yorumlanmıştır.

Gizdavic-Nikolaidis ve ark.(2015) sülfanilik asit homopolimerini (poli-SO<sub>3</sub>H) bir model olarak kullanarak, işlevselleştirilmiş polianilinlerin (fPANI'ler) *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*'un durağan faz hücrelerine ve biyofilmlerine karşı antimikrobiyal etkilerini araştırmak için, poly-SO<sub>3</sub>H'nin 20 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonda *P. aeruginosa* ve *S. aureus*'un durağan faz hücrelerine karşı bakterisidal etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Şaşırtıcı bir şekilde, aynı konsantrasyonda (20 mg ml<sup>-1</sup>) poli-SO<sub>3</sub>H'nin, bu organizmaların önceden oluşturulmuş 48 saatlik statik biyofilmlerinde bulunan bakteri hücrelerini önemli ölçüde bozduğunu ve öldürdüğünü gözlemlemişlerdir.

Neves ve ark. (2021) denizlerdeki biyolojik kirlenmeyi önlemek ve yeni çevre dostu alternatifler geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, asetofenonları, Tıbbi Kimyada yaygın olarak kullanılan bir strateji olan 1,2,3-triazol halkası aracılığıyla diğer kimyasal substratlarla birleştirmişlerdir. Yaklaşımlarında, bakır (I) katalizli alkin-azid siklo ilaveli “klik” reaksiyonu yoluyla 14 yeni asetofenon-triazol hibritinden oluşan bir bileşim elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tümünü, temsili bir makro kirlilik türü olan *Mytilus galloprovincialis*'in yerleşimine karşı ve ayrıca bakteri ve mantarlar dahil olmak üzere biyofilm oluşturan deniz mikroorganizmaları üzerinde değerlendirmişlerdir. Mikroalg *Navicula* sp'nin büyümesi bileşiklere maruz kaldıktan sonra da değerlendirilmiş, bileşiklerin midye larvalarının yerleşmesini önemli ölçüde engellenmesine neden olduğunu ve *Roseobacter litoralis* bakteriyel biyofilm büyümesini engellediğini rapor etmişlerdir.

Jeong ve ark. (2014) karakteristik tek boyutlu morfolojiye sahip yeni bir polianilin/titanyum dioksit (PANI-TiO<sub>2</sub>) nanokompozit sınıfı geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, PANI/TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin kirletici boya metilen mavisini parçalama ve mikrobiyal kontaminasyonu etkin bir şekilde durdurma kapasitesine sahip

olduğunu göstermişlerdir. Böylece sentezlenen nanokompozit tüpler, atık su arıtımı, zehirli boya ve mükemmel bir antimikrobiyal ajan gibi çoklu uygulamalarla etkili bir hibrit malzeme olmayı vaat ettiğini gözlemlemişlerdir.

Sun ve ark. (2015) deniz kirliliğini ve biyofoulingi engelleme amacıyla PFPE/PDMS/akrilik poliollere dayalı çapraz bağlı ağ kaplamaları hazırlamışlardır. PFPE/PDMS/akrilik poliollere dayalı çapraz bağlı ağ kaplamaları serisi, iyi yapışma, deniz suyuna karşı daldırma performansı, düşük yüzey enerjisi ve düşük elastiklik modülüne sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha fazla biyolojik kirlilik analizi araştırması, çapraz bağlı ağ kaplamaları serisinin, ticari olarak temin edilebilen DC 3140 ve çıplak cam slayttan daha iyi kirlenme önleyici performansa sahip olduğunu göstermiştir.

Wang ve ark. (1999) polianilin türevlerinin korozyon ve zehirli boya özelliklerini araştırmak için yaptıkları çalışmada, SPAn ve EB/DBSA gibi iletken polianilinlerin denizde zehirli boya etkisi gözlemlenmiş, bu iletken polianilinler DDT ve Cu<sub>2</sub>O ile sinerjik zehirli etki göstermiştir. r değeri 0,5'in altında olan EB/DBSA/PU kaplama hazırlanmış ve korozyon önleme özelliğini teyit etmişlerdir. EB/EP kaplama solventsiz sistemden elde edilmiş olup, bu kaplama hem ağırlıkça %3.5 NaCl solüsyonunda hem de O<sub>2</sub>IN HCl solüsyonunda etkili korozyon önleme etkisi göstermiştir.

Ahmad ve ark. (2018) farklı miktarlarda ZnO nanopartikülleri ve sanit oranda N-metil-2-pirolidon, aseton karışımı ile hazırlanan polietersülfon membranların antifouling özelliğini araştırmıştır. Üretilen PES membranların hidrofilitik hidrofobluk gözenekliliği, gözeneklerin boyutu SEM kullanılarak ve yüzey görüntüsü, AFM kullanılarak ise yüzey pürüzlülüğü, saf su akışı açısından incelenmiştir. ZnO ilavesinin hidrofilitiği arttırdığı kadar gözenek miktar artımını da arttırdığı bulunmuştur.

Qing ve ark. (2022) doğal kaynaklı reçine ve hidrofobik nanopartiküller arasındaki hibrit sinerjistik birleştirme yoluyla sağlam ve çevre dostu bir süperhidrofobik kaplama geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu kaplama bant testi, zımpara kağıdı uygulaması ve 20 m/s'ye kadar hız yapan yüksek hızlı su jetleri kullanımından sonra bile süperhidrofobik özelliklerini korumaktadır.

Abiraman ve ark. (2016) kitosanla süslenmiş çinko oksit nanoçubukları kimyasal dönüşüm yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentez biyopolimer başlıklı çinko (II) iyonlarının atmosferik koşullar altında 70 °C'de NaOH çözeltisi kullanılarak dönüştürülmesi ile

gerçekleştirmişlerdir. Ortaya çıkan nanoçubuklar UV-görünür bölge spektroskopisi, FT-IR, Raman spektroskopisi, X-ışını kırınımı, fotoelektron spektroskopisi, fotolüminesans spektroskopisi, SEM ve TEM ile araştırmışlardır. Nanoçubuklar ticari boyalara karıştırılarak üç farklı yüzeye uygulandı. Nanoçubukların %75-%90 arasında yosun oluşumuna karşı etkili olduğunu gözlemlemişlerdir.

Shtykova ve ark. (2009) antifouling ajanların salınım oranlarını kontrol etmek için, biyositin adsorbe edildiği nanopartiküllerin kullanmıştır. Bir yeni ve altı ticari olarak kullanılan biyositin (Chlorothalonil, dichlofluanid, diuron, irgarol, seanine, tolyfluanid), oksit nanopartikülleri ( $Al_2O_3$ , CuO, MgO,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , ZnO) üzerinde adsorpsiyonu farklı organik çözücülerde HPLC ve NMR ile araştırmışlardır. Nanopartikül türüne ve çözücüye bağlı olarak adsorpsiyon gücünde büyük farklılıklar gözlenmiştir.

Chen ve ark. (2008) modifiye akrilik reçine,  $SiO_2$  ve diğer pigmentlerle yeni, düşük yüzey enerjili, toksik olmaya deniz antifouling kaplamaları hazırlamışlardır. Nano- $SiO_2$ 'nin kaplama filmlerinin yüze yapısı ve elastikliği üzerindeki etkileri incelenmiş ve Dalian Körfezi'nde deniz suyu testi testini gerçekleştirmişlerdir. Kaplam filmlerindeki nano katmanlı yapıların ve kaplamalardaki reçine,  $SiO_2$  ve diğer pigmentlerin uygun bir kütle oranına yaklaşıldığında en düşük yüzey enerji ve elastik modülün elde edilebileceğini göstermişlerdir. Elastik modül ne kadar düşük olursa deniz biyolojik kirlenmesinin kaplama filmlerine o kadar az yapıştığını keşfetmişlerdir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan okzalik asit, anilin, N-metil anilin, N-etil anilin, ZnO nanopartikülü (NP), CuZnFeOx NP, ZnFeOx NP, NiZnFeOx NP, ZnTiOx NP, kristal viyole, glasiyel asetik asit, mutlak etanol ve 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) Sigma Aldrich firmasından; sülfürik asit, formaldehit, fosforik asit ve fenol Tekkim firmasından; o-anisidin Fluka firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Anilin, N-metil anilin ve N-etil anilin monomerleri kullanılmadan önce iki kez distile edilerek kahverengi cam şişelerde ışık almayacak şekilde muhafaza edilmişlerdir.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Araştırmalarda kullanılan cihazlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Araştırmalarda kullanılan cihazlar

<b>Kullanılan cihazlar</b>	<b>Marka</b>	<b>Kullanım amacı</b>
Dijital analitik terazi	Radwag AS 220/C/2	Kimyasal madde tartımında
Otomatik pipet	Eppendorf	Hassas miktarlarda sıvı ölçümü
Manyetik karıştırıcı	Velp Are / Velp AreD	Çözeltilerin karıştırılması
UV-Visible	Perkin Elmer UV/VIS	Kristal viyole boya ile biyofilm analizi
Spektrofotometre	Lambda 25	
Elektrokimyasal analiz cihazı	CH Instrumants 660B (SN.A1420)	Elektrot yüzeyinde polimer sentezi
Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	Carl Zeiss/Sigma 300 VP	Kaplamaların yüzey yapı morfolojilerinin eldesi
Floresans mikroskop	Nikon/Eclipse Ni	Kupon yüzeylerinin karakterizasyonu

Bu cihazların yanı sıra çalışmalarda kuponları denize bırakmak için kafes, kimyasalları ve kuponları saklamak için buzdolabı ve distilasyon düzeneği ile cam deney tüpleri, cam pipetler, beherler, manyetik karıştırıcı çubukları, polistiren küvet, balon jojeler, spatüller, mezürler, boncuklar da kullanılmıştır.

### 3.1.3. Kullanılan Elektrotlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrotlar Çizelge 3.2'de sıralanmıştır.

Çizelge 3.2. Kullanılan elektrotların bileşim ve özellikleri

Elektrot	Bileşimi	Özellikleri
Referans elektrot	Ag/ AgCl	3M KCl, HACH 5240
Karşıt elektrot	Platin (%99,99)	3,64 cm <sup>2</sup> alanlı kare levha
Çalışma Elektrodu	Paslanmaz çelik (SS304)	4,5 cm <sup>2</sup> alanlı dikdörtgen levha (Kupon)

Yapılan araştırmalarda çalışma elektrotu olarak kullanılan SS304 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çalışma elektrotu olarak kullanılan SS304 elektrotunun bileşimi (% w/w) (Özyılmaz ve ark. 2006)

Elektrot	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Co
SS 304	0,038	1,31	0,36	0,01	0,036	8,16	18,10	0,32	0,25	0,05

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Kuponların hazırlanması

Çalışma elektrotları olarak, 0,01 mm kalınlığındaki SS304 paslanmaz çelik levhalar 0,9 cm genişliğinde ve 4 cm uzunluğunda ve hepsi aynı boyutta olacak şekilde makas yardımıyla kesilerek kuponlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kuponlara 0,5 cm aralıklarla 6 kesi atılıp kafese düzgün asabilmesi için misina ipinin içinden geçebilecek ve üst

tarafından tam ortalayacak şekilde zımba ile delinmiştir. Kesme ve delme işlemi biten kuponlar elle temas olmaması için eldiven kullanılarak öncelikle deterjanlı su ile sonrasında bi-distile su ile de yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Kuruyan kuponlar 1:1 etanol-aseton karışımında bekletilip sonrasında distile sudan geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kupon yüzeylere tüm çalışma boyunca temas edilmemiştir.

### 3.2.2. Kuponların polimer filmlerle kaplanması

Elektrokimyasal sentez için hazırlanan kuponlar dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak üç elektrot tekniği ile kaplanmıştır. Elektrotların yüzeyinde polimer film sentezi için 0,2M okzalik asit elektrolit çözeltisinde hazırlanan anilin, N- metil anilin ve N- etil anilin monomerleriyle polianilin (PA), poli(N-metil anilin) (PmA) ve poli (N-etil anilin) (PeA) homo-polimerleri; poli(anilin-co-N-metil anilin) (P(A-co-mA)), poli(anilin-co-N-etil anilin) (P(A-co-eA)), poli(N-metil anilin -co-N-etil anilin) (P(mA-co-eA)) ko-polimerleri ve ayrıca poli(anilin-co-N-metil anilin -co-N-etil anilin) (P(A-co-mA-co-eA)) ter-polimeri sentezlenmiştir.

Homo-, ko- ve ter-polimer filmlerin sentezi 2 aşamada 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada -0,5V/+ 1,65V potansiyel aralığında 2 segment, ve ikinci aşamada 0,25V/ 0,75V potansiyel aralığında 40 segment uygulanmıştır. Sentez koşulları laboratuvarda gerçekleştirilen ön çalışmalarla belirlenmiştir.

Hazırlanan polimer kaplı kuponlar denizde 6 gün bekletildikten sonra, sonraki aşamalarda kullanılmak üzere en yüksek antifouling etki gösteren polimer film türü belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında elektrolit ve uygun monomer içeren polimer film sentez çözeltisine ZnO, CuZnFeOx, ZnFeOx, NiZnFeOx ve ZnTiOx nanopartiküllerinden (NP) biri eklenerek metal oksit NP içeren polimer film sentezi gerçekleştirilmiştir. En yüksek antifouling etki gösteren NP türü tespit edildikten sonra çalışmanın 3. aşaması olarak seçilen metal oksit NP derişiminin etkisi belirlenmiştir. Bunun için elektrolit ve uygun monomeri içeren polimer film sentez çözeltisine farklı miktarlarda NP eklenerek polimer film sentezlenmiş ve en yüksek antifouling etki gösteren NP derişimi tayin edilmiştir.

Çalışmanın her aşamasında denizde bekletildikten sonra yüzeyde oluşan biyofilm bağıl miktarı kristal boyama yöntemiyle spektrofotometrik olarak belirlenmiş; yüzey

özellikleri temas açısı ölçümü, DAPI floresans, SEM, EDX ve AFM analizleri ile karşılaştırılmıştır.

### 3.2.3. Kuponların denizde bekletilmesi

Kaplanan SS304 kuponlar ile kaplanmayan SS304 kuponlar misina ipliğine birbirine temas etmemesi için aralarına boncuk konularak dizilmiştir (Şekil 3.1). Dizim işlemi yapıldıktan sonra kuponların dizili olduğu misina ipleri kuponlar birbirine değmeyecek şekilde belli aralıklarla asılıp, çıkmayacak şekilde kafese bağlanmıştır. Kuponların asılı olduğu kafes hiç bekletilmeden aynı gün halat yardımıyla 2m derinliğe denize sarkıtılmıştır (Şekil 3.1). 6 gün boyunca denizde bekletilen kafes denizden çıkarılıp kuponlar, içinde deniz suyu bulunan kaplara birbirine ve kap yüzeyine temas etmeyecek şekilde konularak, laboratuvara getirilmiştir.



Şekil 3.1. Kuponların denizde bekletilmesinde kullanılan kafes sistemi

### 3.2.4. Çalışma Bölgesi

Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarında hazırlanan kuponlar bir kafese dizilip Hatay İskenderun ilçesi Arsuz yolu Madenli köyü

HADO Hatay Büyükşehir Belediyesi Deniz Otobüsleri İşletmesi Limanında  $36^{\circ}28'53''N$  -  $035^{\circ}59'13''E$  bekletilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 2.2. Çalışma bölgesi

Çalışma alanının burasının seçilme sebebi suyun durağan oluşu ve bunun da ve deney için hazırlanan kuponların konulduğu kafesin daha güvenilir bir ortamda denize bırakılma olanağı sağlamasıdır. Ayrıca kıyıya yakın bölgede antropojenik nedenlerle deniz suyu daha kirli olduğundan biyofilm oluşum süreci daha hızlı gerçekleşmektedir.

### 3.2.5. Kuponların temas açısı ölçümü

Yüzeylerin hidrofobiklik derecelerini karşılaştırılmasında su temas açısı ölçümü sıkça kullanılan bir yoldur. Temas açısı, düz ve yatay duran bir katı yüzey ile bu katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı (çoğunlukla saf su) damlası arasında katı, sıvı ve hava (buhar) fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğetin açısıdır. Bu açı  $90^{\circ}$ 'den ne kadar küçükse yüzey o kadar hidrofilik, ne kadar büyükse o denli hidrofilik kabul edilir. Yüzeyler farklı polimerlerle kaplanacağı ve farklı metal oksit NP'lerle modifiye edileceği için hidrofobiklik dereceleri ile antifouling performansları arasındaki ilişkinin araştırılması için temas açıları ölçülecektir. Temas açılarının ölçümü Selçuk Üniversitesi

bünyesinde bulunan İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK) hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.6. Kristal vivole ile biyofilm miktarı belirleme

Denizden çıkarılan kaplanmış ve kaplanmamış kuponlar deniz suyu içeren kaplarda, birbirine temas etmeyecek şekilde yerleştirilerek, laboratuvara taşınmıştır. Laboratuvarda saf su ile yıkanarak tuzdan arındırıldıktan sonra yüzeyleri her hangi bir temas olmayacak şekilde kurutulmuşlardır. Kurutulan kuponlar % 0,1'lik kristal viyole çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda yarım saat bekletilerek, yüzeye film miktarı ile orantılı olarak boyanın adsorbe olması sağlanmıştır. Boyanan kuponlar saf su yıkanarak tutunmayan boyanın yüzeyden uzaklaştırılmasının ardından kuponlardan alınan 0,5 cm'lik parçalar deney tüplerine alınıp üzerine 1 mL 4:1 Etil alkol:Asetik asit çözeltisi eklenmiştir. Böylece yüzeydeki biyofilm tarafından tutunmuş boyanın desorpsiyonu sağlanmıştır. Boyalı çözeltilerin absorbansı UV-Vis spektrofotometrede 590 nm'de kör çözeltiliye (4:1 Etil alkol:Asetik asit çözeltisi) karşı ölçülmüştür. Ölçülen asorbans değeri desorbe olan kristal viyole boya miktarı, dolayısı ile yüzeydeki biyofilm miktarı ile orantılıdır. Şekil 3.3'de denizde bekletilmiş farklı kuponlar için gerçekleştirilen çalışmada elde edilen kristal viyole desorpsiyon çözeltilerine ait görüntüler verilmiştir. Çıplak kupon için ölçülen absorbans değerleri %100 kabul edilerek kaplamaların biyofilm miktarı ve antifouling performansları sırasıyla Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'e göre hesaplanmıştır.

$$Biyofilm \% = \frac{A_k}{A_c} \times 100 \quad (3.1)$$

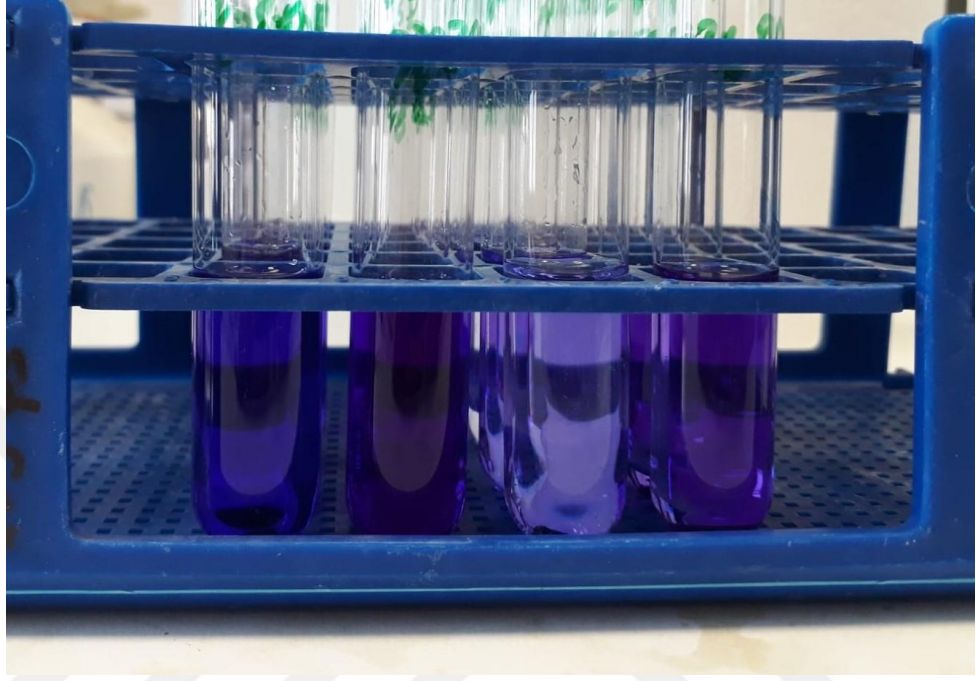
$$Antifouling \% = \frac{A_c - A_k}{A_c} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlik 1 ve 2'de

$A_c$ : Çıplak kupon için ölçülen absorbans değerleri ortalaması

$A_k$ : Kaplanmış kupon için okunan absorbans değerleri ortalaması

Bu yöntemde biyofilm miktarı kantitatif olarak belirlenmemekte, referans yüzeye göre absorbans değerlerinin karşılaştırılması ile bağlı biyofilm oranları tayin edilmektedir.



Şekil 3.3. Farklı kuponlar için elde edilen kristal viyole deney sonuçları

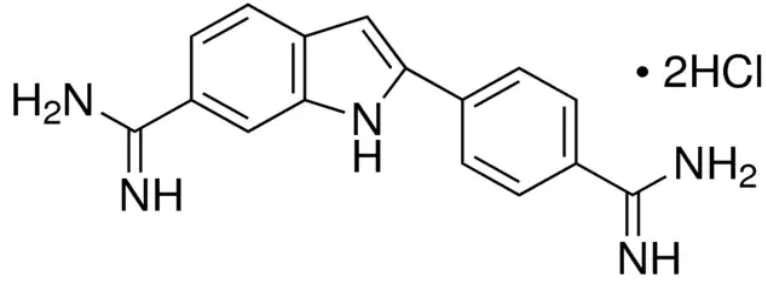
### **3.2.7. Kupon yüzeylerinin SEM ve EDX analizi ile karakterizasyonu**

Çalışmada kullanılan çıplak ve kaplı kuponların yüzeyleri denizde bekletilmeden önce ve denizde bekletildikten sonra SEM ve EDX analizleri ile analiz edilerek karşılaştırılmıştır.

### **3.2.8. Kupon yüzeylerinin floresans mikroskobu ile görüntülenmesi**

Kuponların denizde bekletildikten sonra floresans görüntülerinin elde edilmesi için, örnekler ilk olarak saf su ile yıkanmış, kuruma sonrası tüm kuponlardan 0,5cm'lik birer çentik kesilmiştir. Her çentiğe % 3,6 NaCl'de hazırlanmış % 2,5 formaldehit çözeltisi eklenerek 90 dk. 4°C'de inkübe edilmiştir. Süre sonunda saf su ile yıkanan örneklerle 300 µl, 4 µg/ml 4',6- diamino- 2 -fenilindol (DAPI) eklendikten sonra 20 dk karanlık ortamda inkübe edilmiştir. DAPI, çift sarmal DNA'nın Adenin (A)- Timin (T) 'ce zengin minör

oluklarına bağlanan spesifik bir DNA boyasıdır (Şekil 3.4.) (Kapusinski, 1995). DAPI yüzeydeki hücrelere diffüzlenerak mikroorganizmanın yapısındaki DNA'ya bağlanmaktadır. DAPI ile inkübasyondan sonra kuponlar saf su ile yıkanan örnekler kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan örneklerin, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bitki Sağlığı Kliniği Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan floresans mikroskopuyla, 450- 490 nm aralığında, 10 kat büyütme ile görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.4. 4',6- diamino-2-fenilindol (DAPI) boyasının kimyasal yapısı

### 3.2.9. Kuponların AFM analizi

Kuponların denizden önceki ve denizden sonraki yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) ile de karakterize edilmiştir. AFM analizleri Selçuk Üniversitesi bünyesinde bulunan İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK) hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.10. Çalışma döneminde hava ve deniz sıcaklıkları

Kuponlar 3 farklı dönemde denizde bekletilmiştir. Bu dönemler farklı polimer türleri ile kaplama sonrası (28.06-03.07 2022), farklı metal oksit NP'lerle modifikasyon sonrası (06.08-11.08 2022) ve farklı derişimde ZnO NP'lerle modifikasyon sonrası (11.08-16.08 2022) tarihleri kapsamaktadır. Çalışılan bu dönemlere ait deniz suyu sıcaklıkları <https://tr.seatemperature.net> adresinden takip edilip deniz suyu ve hava sıcaklıkları sırasıyla Çizelge 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Çalışılan dönemdeki deniz suyu sıcaklıkları

FARKLI POLİMERLERLE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	28.06.2022	29.06.2022	30.06.2022	01.07.2022	02.07.2022	03.07.2022
Sıcaklık	27°C	28°C	27°C	27°C	27°C	26°C

FARKLI METAL OKSİT NP'LE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	06.08.2022	07.08.2022	08.08.2022	09.08.2022	10.08.2022	11.08.2022
Sıcaklık	30°C	30°C	30°C	30°C	30°C	30°C

FARKLI DERİŞİMDE ZnO NP İLE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	11.11.2022	12.11.2022	13.11.2022	14.11.2022	15.11.2022	16.11.2022
Sıcaklık	24°C	24°C	24°C	23°C	24°C	23°C

Çizelge 3.5 Çalışma döneminde İskenderun hava sıcaklıkları

FARKLI POLİMERLERLE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	28.06.2022	29.06.2022	30.06.2022	01.07.2022	02.07.2022	03.07.2022
Sıcaklık °C	33	33	32	33	34	33

FARKLI METAL OKSİT NP'LE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	06.08.2022	07.08.2022	08.08.2022	09.08.2022	10.08.2022	11.08.2022
Sıcaklık °C	34	34	34	33	34	34

FARKLI DERİŞİMDE ZnO NP İLE MODİFİKASYON ÇALIŞMASI						
Tarih	11.11.2022	12.11.2022	13.11.2022	14.11.2022	15.11.2022	16.11.2022
Sıcaklık °C	22	24	24	24	23	20

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

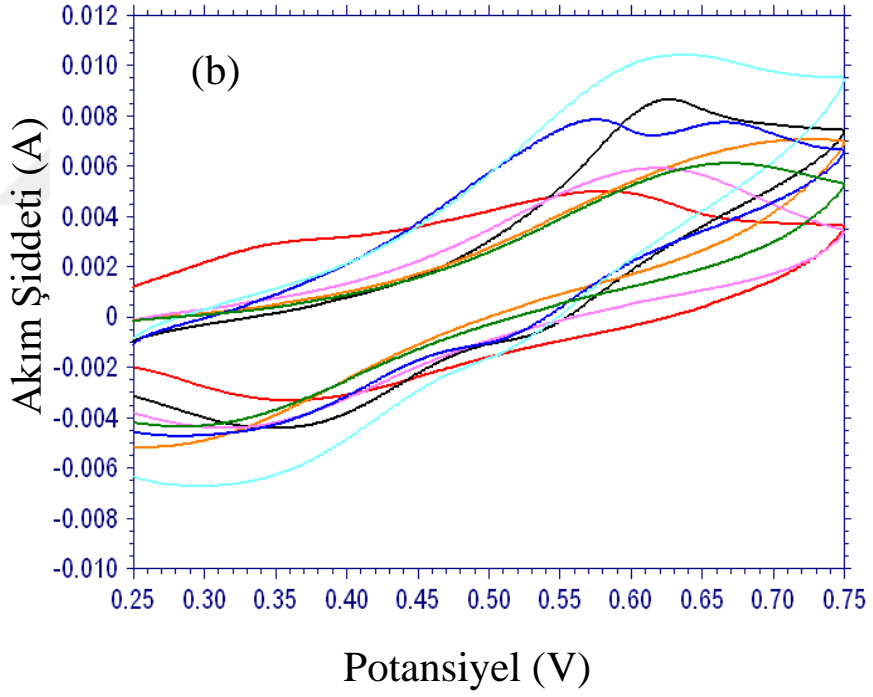
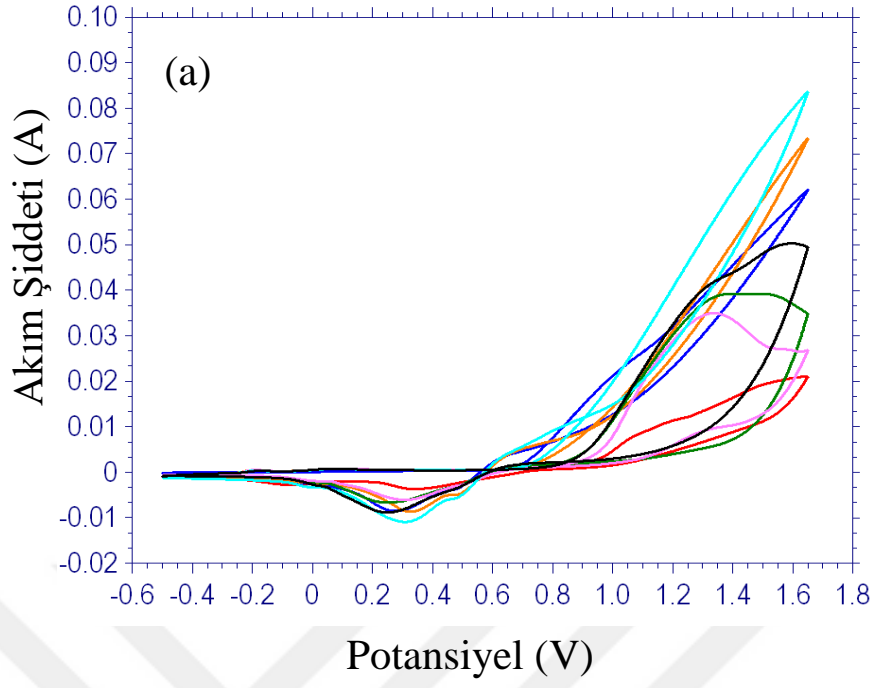
### 4.1. Araştırma Bulguları

Denizel biyofouling, mikroorganizmaların, alglerin ve hayvanların deniz suyuna batmış yapılar üzerinde istenmeyen birikmesi olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada denizde bekletilen paslanmaz çelik yüzeyler iletken polimerle kaplanarak ve polimer filmler metal oksit NP'leri ile modifiye edilerek antifouling performansları karşılaştırılmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında SS304 çelik kuponların yüzeyi 0,2 M okzalik asit elektrolit ortamda sentezlenen polianilin (PA), poli(N-metil anilin) (PmA) ve poli N-etil anilin) (PeA) homopolimerleri; poli(anilin-co-N-metil anilin) P(A-co-mA), poli(anilin-co-N-etil anilin) P(A-co-eA) , poli(N-metil anilin -co-N-etil anilin) P(mA-co-eA), kopolimerleri ve ayrıca poli(anilin-co-N-metil anilin -co-N-etil anilin) P(A-co-mA-co-eA) terpolimeri ile kaplanmıştır. En yüksek antifouling (ANFO) etki gösteren polimer film seçilerek sentez ortamına ZnO, CuZnFeOx, ZnFeOx, NiZnFeOx ve ZnTiOx NP'lerinden biri eklenerek polimer film modifiye edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise bir önceki aşamada en yüksek ANFO performansı gösteren NP'nin derişim optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın her üç aşamasında da yüzeylerin su temas açıları ölçülmüş, deniz öncesi ve deniz sonrası kupon yüzey fotoğrafları, SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Deniz sonrası yüzeyler DAPI ile etkileştirildikten sonra floresans mikroskop görüntüleri elde edilmiştir. Yüzeylerin biyofilm oluşumuna karşı gösterdikleri direnç kristal viyole boyama ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.1. Yüzeyi polimerle kaplı çelik yüzeylerin sentez eğrileri

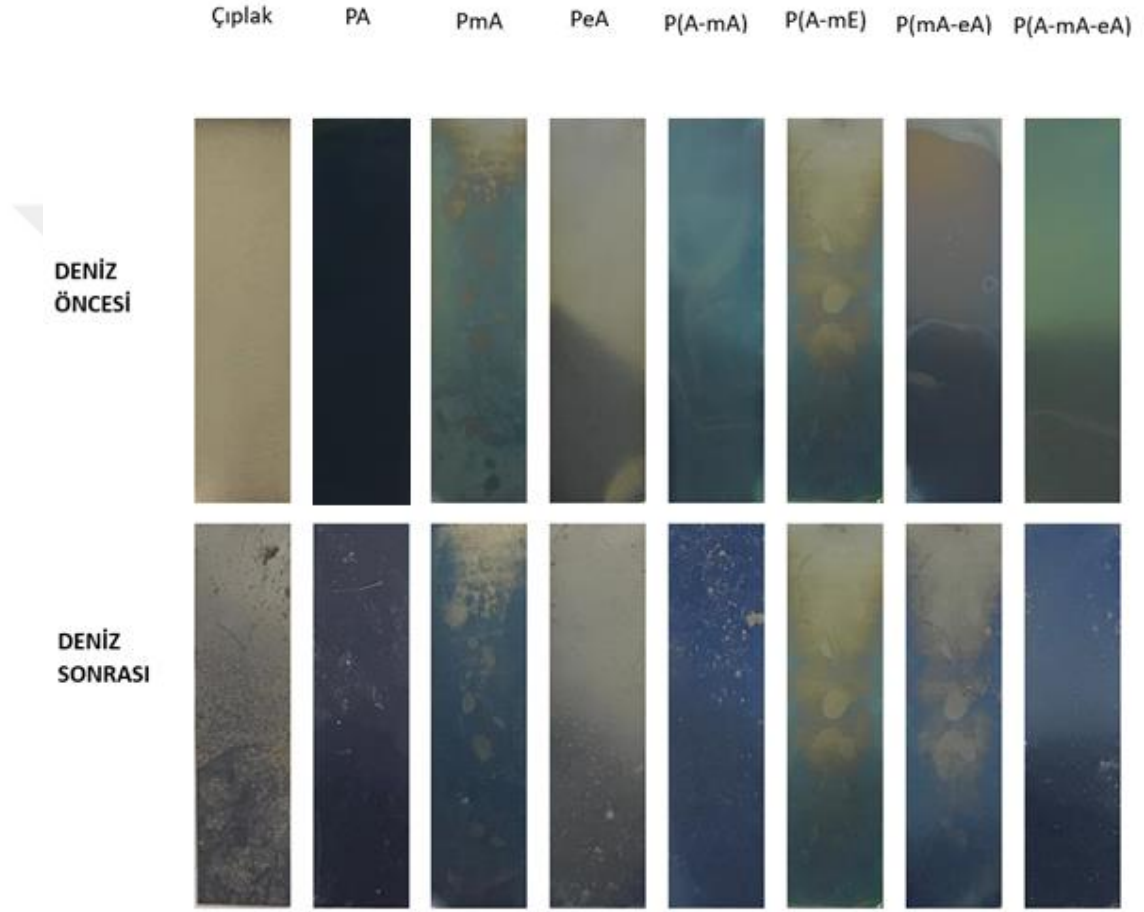
SS304 çelik kupon yüzeylere polimer film sentezi dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak 2 aşamada 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada -0,5V/+ 1,65V potansiyel aralığında 2 segment, ve ikinci aşamada 0,25V/ 0,75V potansiyel aralığında 40 segment uygulanmıştır. Sentez eğrileri Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 5.1 SS elektrot yüzeyine 0,20 M okzalik asit varlığında PA (-), PmA (-), PeA (-), P(A-co-mA) (-), P(A-co-eA) (-), P(mA-co-eA) (-), P(A-co-mA-co-eA) (-) sentezinde birinci monomer oksidasyonu (a) ve film gelişiminin birinci döngüsel (b) eğrileri

#### 4.1.2. Farklı polimerlerle kaplanmış kuponların deniz öncesi ve sonrası fotoğrafları

Kuponlar denizde 6 gün bırakılmadan önce fotoğrafları çekilmiştir. Kupon yüzeyinde biriken biyofilmler Şekil 4.2. de verilmiştir. Şekli incelediğimizde en çok biyofilmin çıplak kuponda biriktiği gözlemlenmiştir.

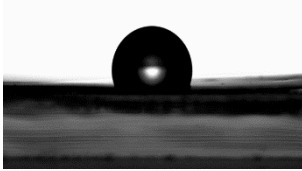
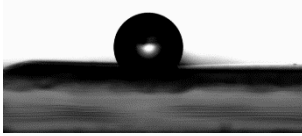
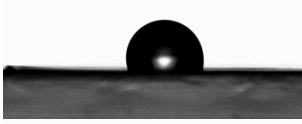
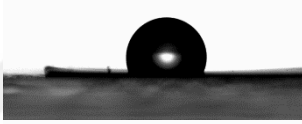
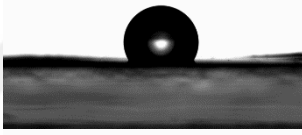
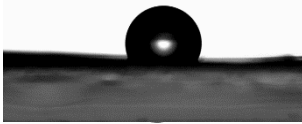
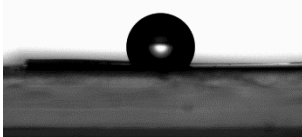
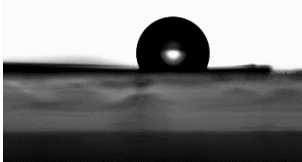


Şekil 5.2. Deniz öncesi ve deniz sonrası kuponların fotoğrafları

#### 4.1.3. Farklı polimerlerle kaplanmış kuponların temas açıları

Çizelge 4.1’de çelik kupon üzerine sentezlenen homo-, ko- ve terpolimerlerin su damlası fotoğrafları, temas açıları ve çıplak yüzeye göre bağıl olarak verilen ve Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan % biyofilm oranları verilmiştir.

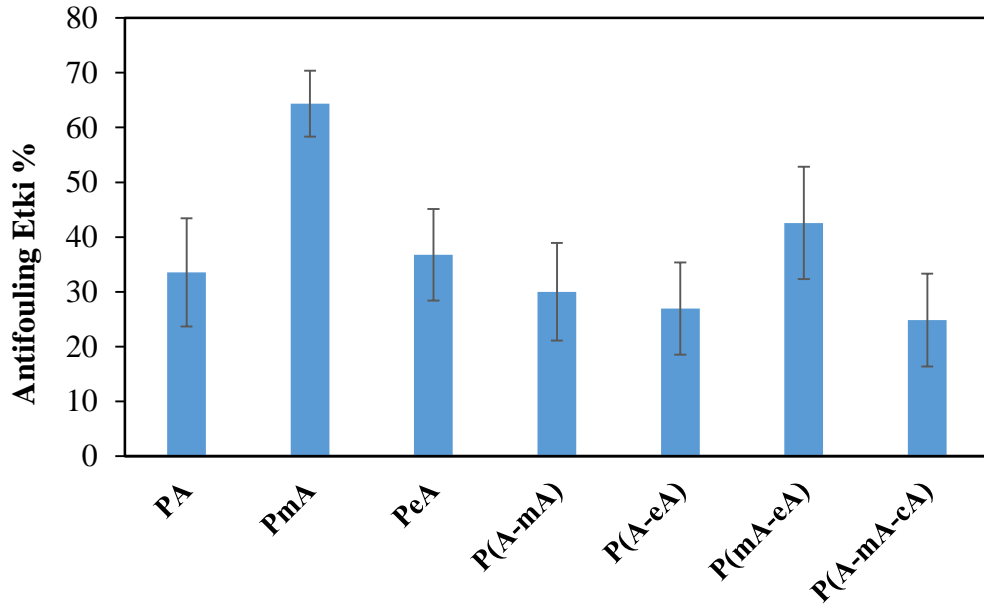
Çizelge 4.1 :Farklı polimerlerle kaplanan çeliklerin temas açısı görüntüleri.

Kupon Türü	Temas Görüntüsü	Temas açısı (°)	% Biyofilm
Çıplak Kupon		109,04	100
PA		121,76	66,5
PmA		104,14	35,6
PeA		110,72	63,3
P(A-co-mA)		119,45	70,0
P(A-co-eA)		113,66	73,1
P(mA-co-eA)		122,48	57,4
P(A-co-mA-co-eA)		114,75	75,2

Su temas açısı  $\theta < 90$  ise yüzey hidrofilik,  $\theta > 90$  ise yüzey hidrofobik olarak kabul edilir (Giovambattista ve ark. 2007). Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi tüm yüzeyler hidrofobik özellik göstermektedir. Yüzeyler içinde PmA kaplı kupon yüzeyinin hidrofobikliği en düşüktür ve bu polimer aynı zamanda biyofilmin en az oluştuğu yüzeydir.

#### 4.1.4. Yüzeysel polimerlerle kaplı kuponların Kristal viyole sonuçları

Farklı polimer filmlerle kaplı kuponlar denizde 6 gün bekletildikten sonra yüzeyde oluşan biyofilm miktarları kristal viyole boya ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Eşitlik 2'ye göre hesaplanan Antifouling %'leri Şekil 4.3. de verilmiştir. İletken polimerlerle kaplı kuponların çıplak metale göre göstermiş oldukları antifouling yüzdeleri sırasıyla PmA % 64.3, PeA %36.74, PA% 33.54 , P(mA-co-eA) % 42.57, P(A-co-eA) %29.64 , P(A-co-mA) %26.56 ve P(A-co-mA-co-eA) ise % 24,83 olarak tayin edilmiştir.

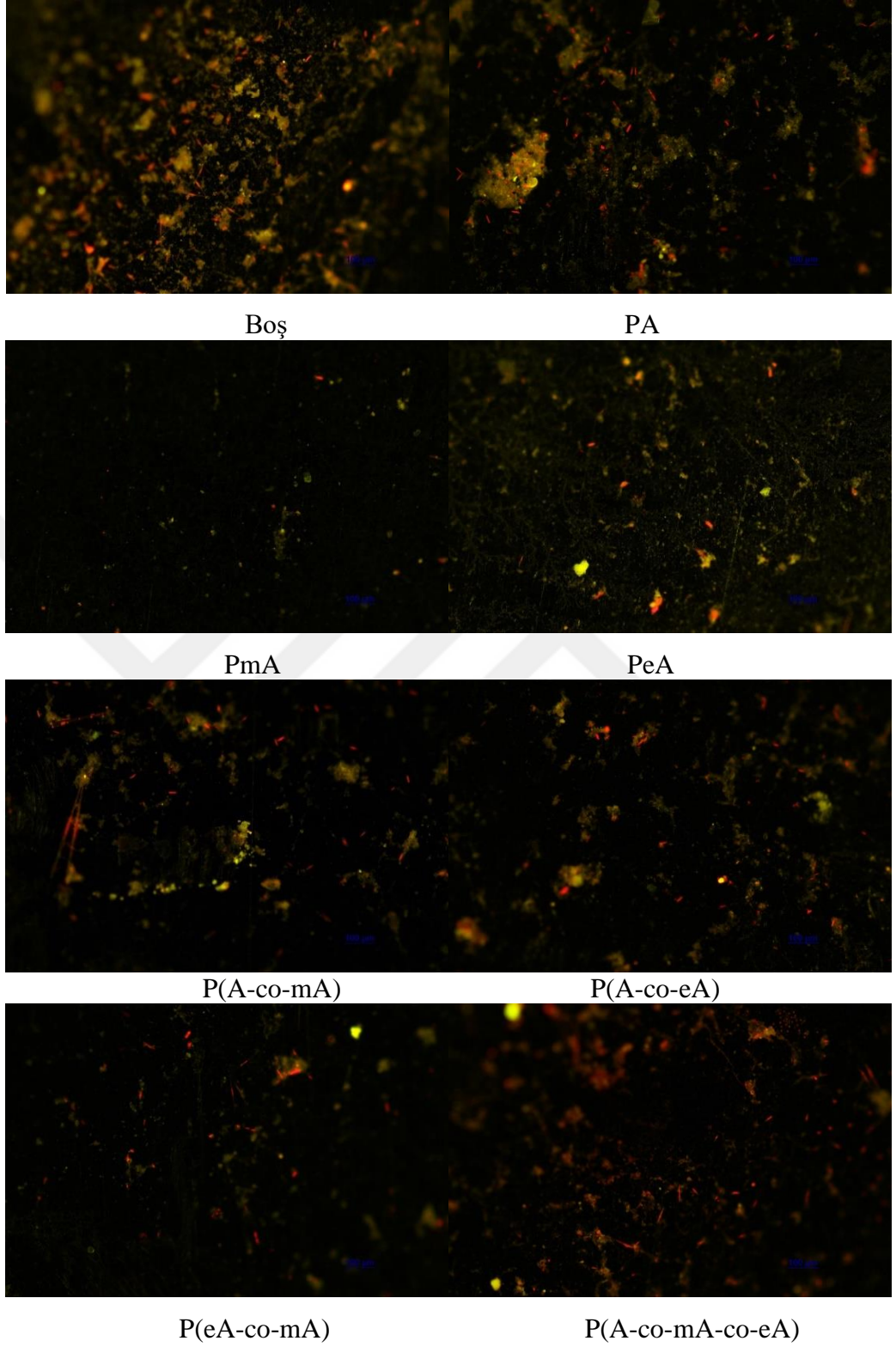


Şekil 6.3. Farklı polimerlerle kaplı çelik kuponların antifouling %'leri

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi en yüksek ANFO performansı PmA polimer filmi ile kaplı olan SS304 çelik yüzey göstermektedir.

#### 4.1.5. Floresans Mikroskop görüntüleri

Çıplak ve polimer film kaplı kuponların denizde bekletildikten sonra yüzeyin floresans mikroskop görüntüleri Şekil 4.4. de verilmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi çıplak kupa göre tüm kaplamalarda floresans yoğunluğunda azalmıştır.



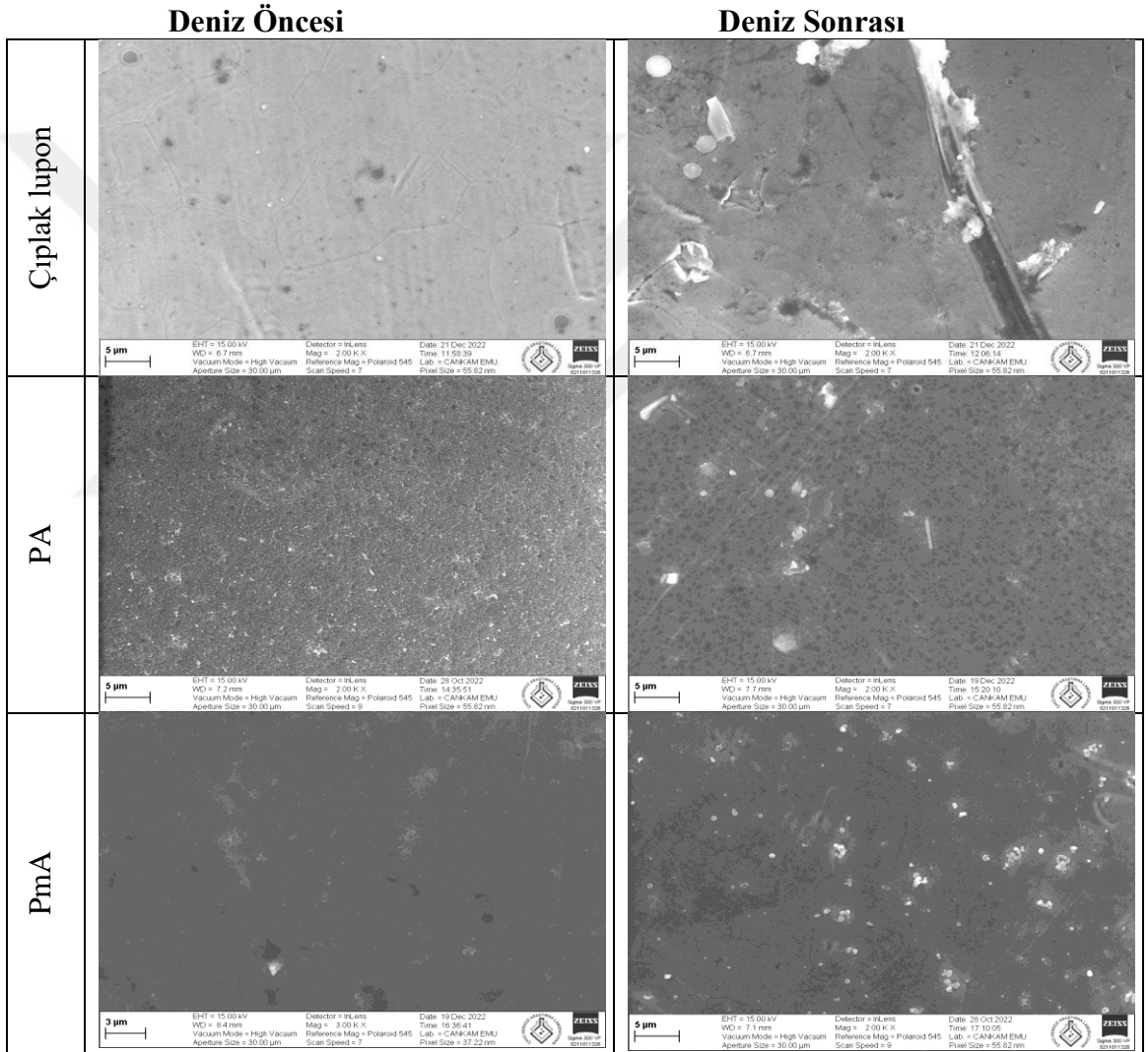
Şekil 7.4. Polimer kaplı ve çıplak kuponlara ait floresans mikroskobu görüntüleri

Floresans görüntüde en düşük yoğunluk PmA kaplı yüzeyde tespit edilmiştir. Bu sonuç kristal viyole sonuçları ile uyumludur.

#### 4.1.6. Farklı polimer filmlerle modifiye edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri

Denizde bekletilme öncesi ve denizde bekletildikten sonraki kupon yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. Örnekler analiz yapılmıca kadar azot gazı geçirilmiş tüplerde muhafaza edilmiştir.

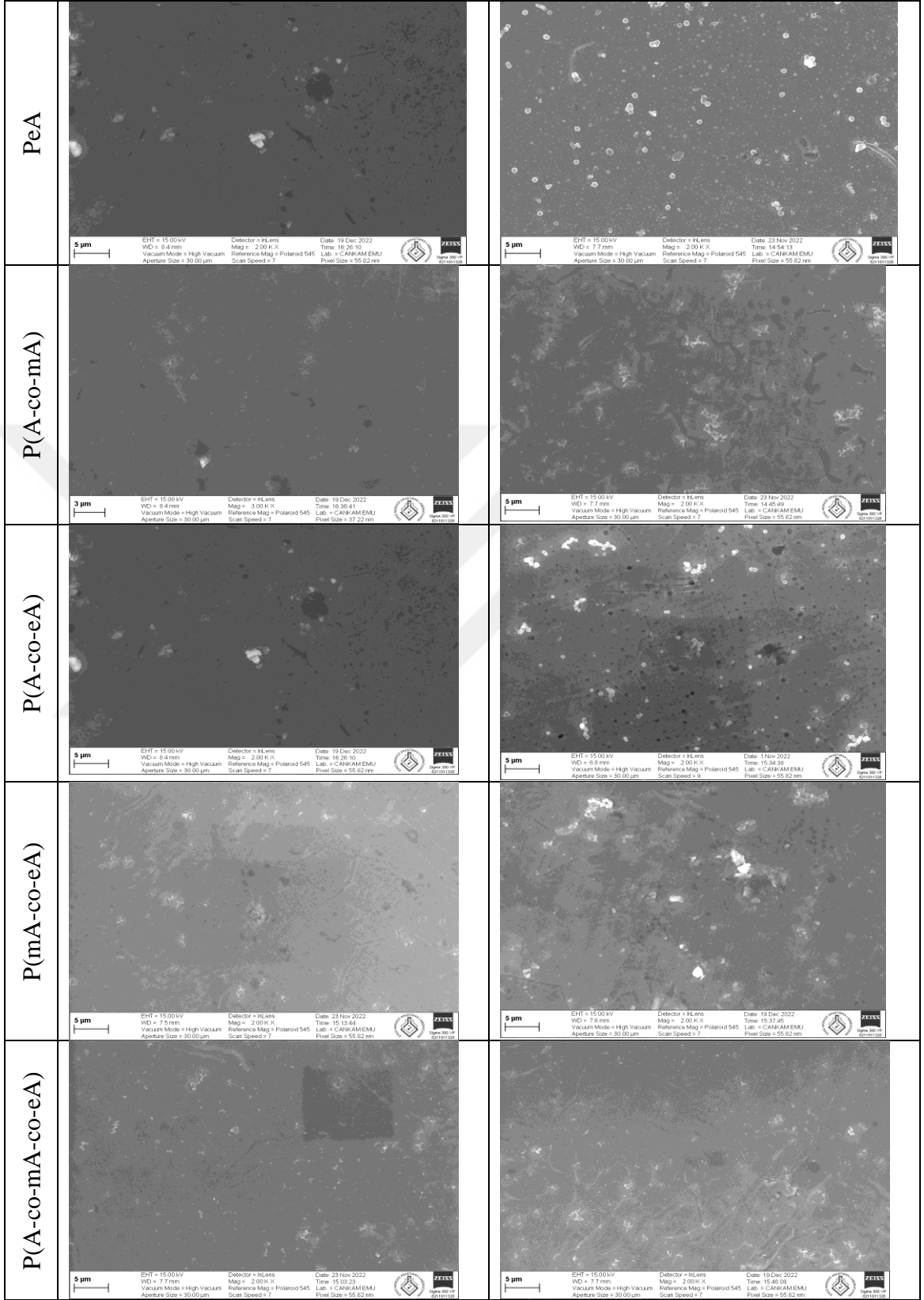
Şekil 4.5.'de farklı monomerlerle kaplı kuponlar ile çıplak metal kuponuna ait 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 8.5. Yüzeyi farklı polimerlerle kaplı ve çıplak kupon yüzeylerin deniz öncesi ve denizde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

## Deniz Öncesi

## Deniz Sonrası



Şekil 4.5. (Devamı) Yüzeği farklı polimerlerle kaplı ve çıplak kupon yüzeylerin deniz öncesi ve denizde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

Şekil 4.5.'i incelediğimizde yüzeyi PA, PmA, PeA homopolimerleri, P(A-co-mA), P(A-co-eA), P(mA-co-eA) kopolimerleri ve P(A-co-mA-co-eA) terpolimeri ile kaplı tüm yüzeylerdeki biyofilm oluşumunun polimer film ile kaplı olmayan çıplak kupon yüzeyine oranla daha az olduğu görülmektedir.

Polimer kaplı yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise PmA polimeriyle kaplı yüzeyin daha az biyofilm biriktirdiği, dolayısıyla en fazla ANFO özellik gösteren yüzeyin PmA kaplı kupon olduğu belirlenmiştir.

#### **4.1.7. Yüzeyi farklı polimerlerle kaplı çelik yüzeylerin EDX analizleri**

Yüzeyi polimer kaplı olan ve çıplak SS304 kuponların denizde bekletilmeden önceki ve sonraki 5000 kat büyütme ile görülen alandaki elementel analizi mikroskoba bağlı EDAX dedektörü ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde çoğu elementin denizde bekletilmesi sonucu yüzeyin elementel bileşimini değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı polimerlerle kaplanan kuponların deniz öncesi ve sonrası EDX analiz sonuçları.

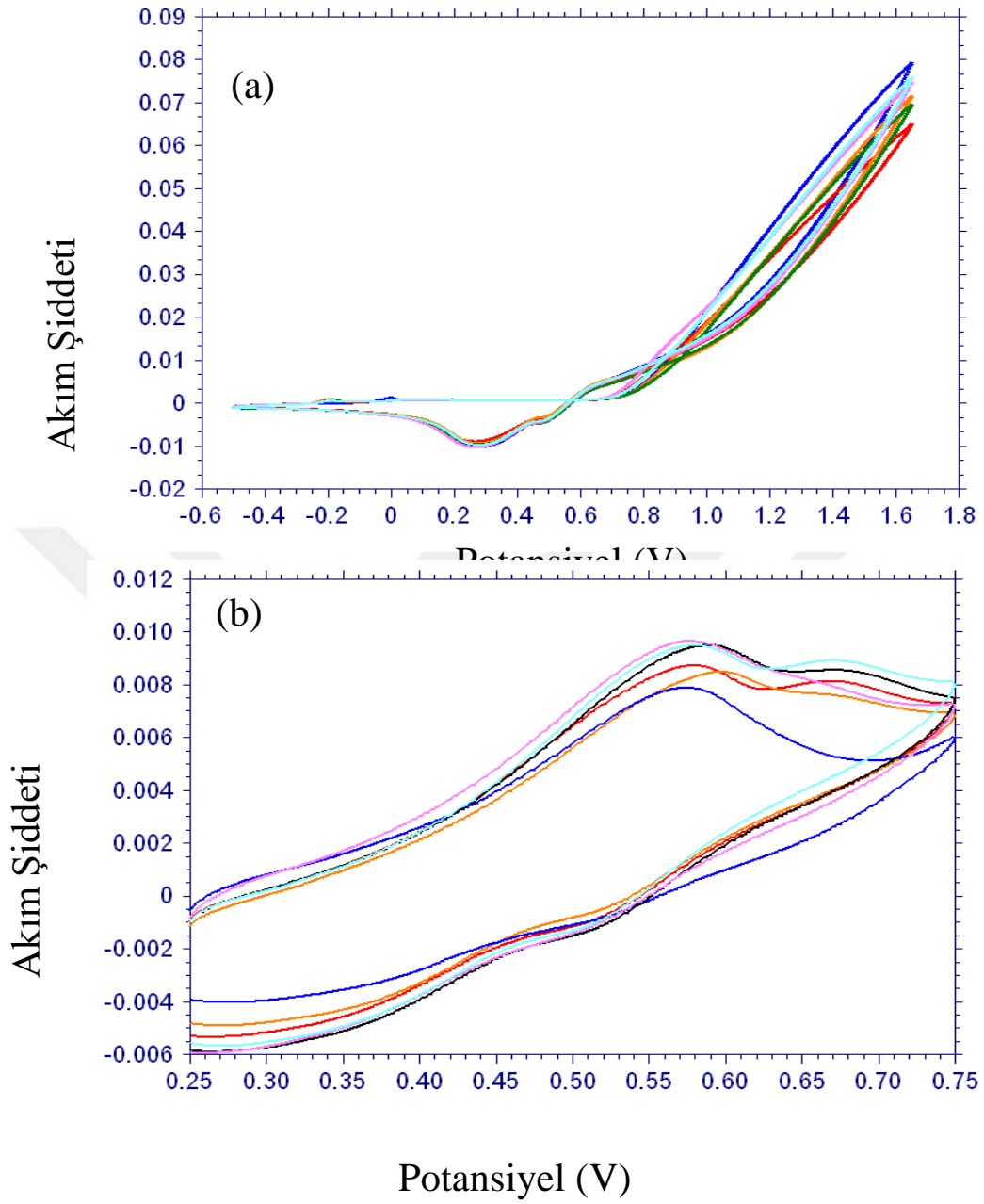
DENİZ ÖNCESİ								
%	Boş	PA	PmA	PeA	P(A-mA)	P(A-eA)	P(eA-mA)	P(A-mA-eA)
Ağırlık								
C	5,05	14,95	12,70	7,14	12,61	19,02	10,88	17,37
N	0,46	1,03	0,88	0,60	1,28	2,35	1,08	1,79
O		1,65	1,56	1,52	1,61	1,92	1,34	1,78
Si	1,32	0,92	0,58	1,00	1,01	0,28	1,03	0,96
Cr	16,68	15,36	16,01	16,48	15,96	7,63	15,88	15,00
Fe	68,53	59,46	61,41	65,73	60,33	28,25	62,56	56,19
Ni	7,96	6,64	6,59	7,53	7,20	2,53	7,24	6,91
DENİZ SONRASI								
C	6,11	13,17	13,95	7,61	10,26	9,66	6,75	17,37
N	0,56	1,01	1,34	0,63	1,13	0,72	0,47	1,81
O		1,74	1,66	2,53	1,75	1,38	1,34	1,38
Si	1,98	1,06	1,07	1,47	1,06	1,16	1,07	0,81
Cr	16,74	15,57	15,16	16,77	16,30	15,78	17,29	14,90
Fe	67,14	60,83	59,47	62,90	62,13	63,75	65,29	57,25
Ni	7,47	6,62	7,35	8,10	7,36	7,55	7,79	6,48

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi polimer kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası karbon düzeyleri çıplak kupondan yüksek çıkmıştır.

Farklı polimer filmlerle kaplı kuponlar denizde bekletildikten sonra yüzey özellikleri incelendiğinde ve biyofilm düzeyleri karşılaştırıldığında PmA’nin en yüksek ANFO özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile çalışmanın sonraki aşamalarında kuponlar PmA ile kaplanmıştır.

#### 4.1.8. Farklı metal oksit NP varlığında PmA film sentez eğrileri

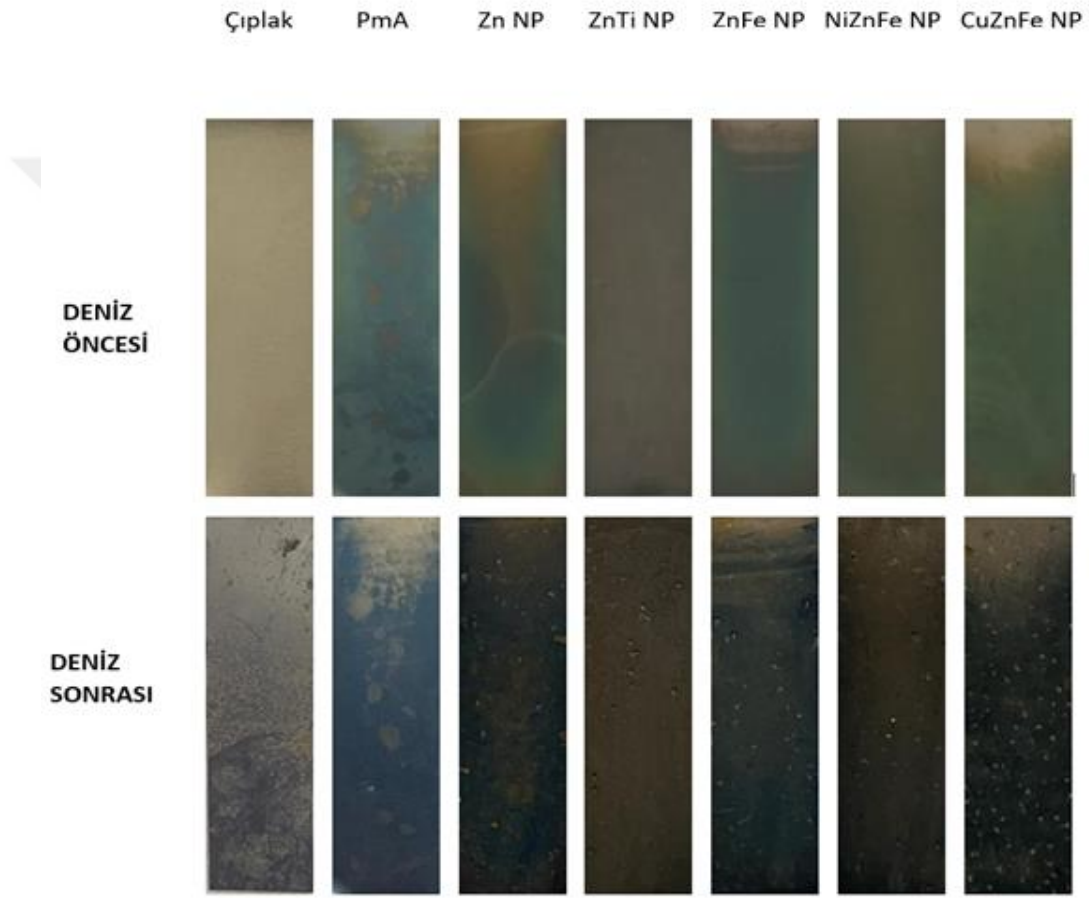
SS304 çelik kupon yüzeyine farklı metal oksit NP’lerin ilavesi ile PmA polimerinin dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak üç elektrot tekniği ile kaplanmasına ait sentez eğrileri Şekil 4.6 da verilmiştir.



Şekil 10.6. SS elektrot yüzeyine nanopartikülsüz (—), CuZnFeOx NP (—), ZnTiOx NP (—), NiZnFeOx NP (—), ZnO NP (—), ZnFeOx NP (—) varlığında sentezlenen PmA polimer filmi için birinci monodasyon (a) ve film gelişimi birinci döngüsel (b) eğrileri

#### 4.1.9. Farklı metal oksit NP ile modifiye film kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası fotoğrafları

Farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilen PmA kaplı kuponların denizden önce ve denizde bekletildikten sonra çekilen dijital fotoğraf görüntüleri Şekil 4.7. de verilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi çıplak kupon kirlenmenin en yoğun olduğu yüzeydir.

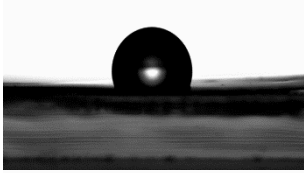
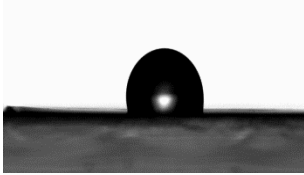
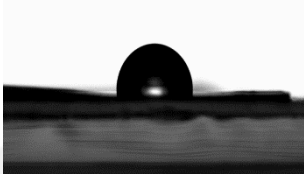
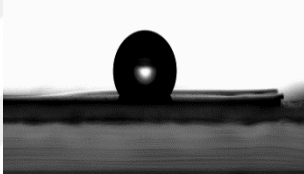
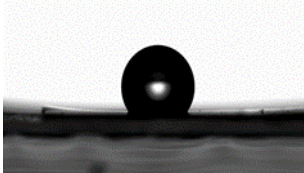
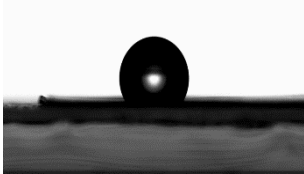
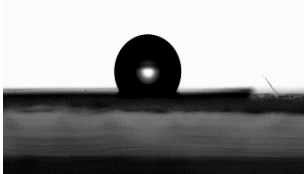


Şekil 10.7 Farklı metal oksit NP ile modifiye film kaplı kuponların deniz öncesi ve deniz sonrası fotoğrafları.

#### 4.1.10. Farklı metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı kuponların yüzey temas açıları

Farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı yüzeylerin su damlası temas fotoğrafı, temas açısı ve biyofilm % miktarları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

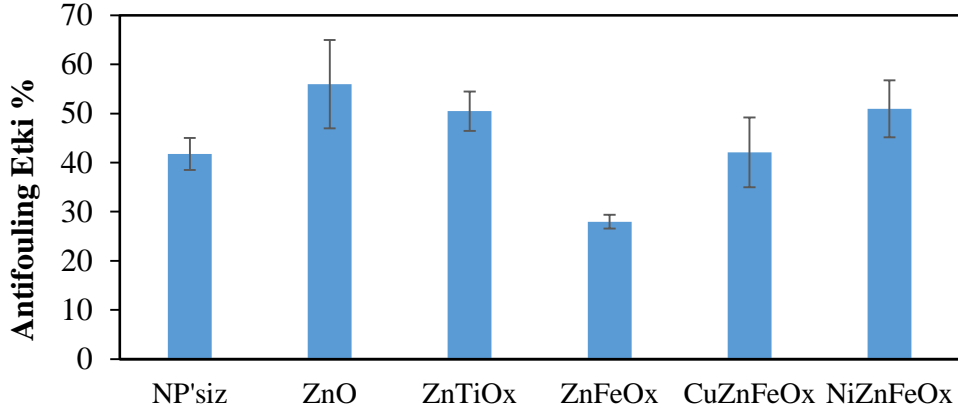
Çizelge 4.3 Farklı metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı yüzeylerin temas açısı ve % biyofilm miktarları

Kupon Türü	Temas Görüntüsü	Temas açısı (°)	% Biyofilm
Çıplak Kupon		109,04	100
PmA		121,76	58,2
PmA/ZnO NP		98,09	44,1
PmA/ZnTiO <sub>x</sub> NP		126,93	49,5
PmA/ZnFeO <sub>x</sub> NP		126,87	72,1
PmA/CuZnFeO <sub>x</sub> NP		118,79	58,0
PmA/NiZnFeO <sub>x</sub> NP		122,06	48,1

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi tüm yüzeylerin temas açıları 90°’den yüksek olduğundan, yüzeylerin hidrofobik olduğu görülmektedir. Kuponlar denizde bekletildikten sonra hesaplanan % biyofilm miktarları karşılaştırıldığında, en az biyofilm oranı hidrofobikliği en düşük olan yüzeyde, yani ZnO NP ile modifiye edilmiş PmA film kaplı kuponda gözlemlenmiştir.

#### 4.1.11. Farklı metal oksit NP ile modifiye edilmiş PmA kaplı kuponların kristal viyole sonuçları

Farklı metal oksit NP'lerle modifikasyon sonucu, çıplak kupona göre biyofilm miktarındaki azalmalar kristal boyama tekniği ile spektrofotomerik olarak belirlenmiş, sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

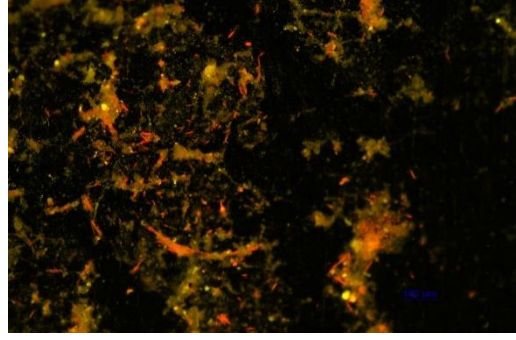


Şekil 11.8. Yüzeyi farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA ile kaplı çelik kuponların deniz suyuna maruz bırakıldıktan sonraki ANFO %'leri

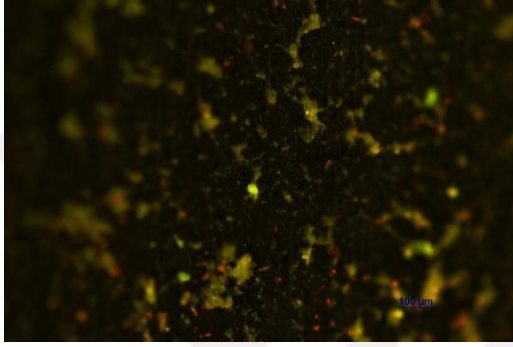
Şekil 4.8'de görüldüğü gibi çelik kuponların yüzeyinde ZnO NP ile modifiye PmA filmin antifouling performansı tüm yüzeylere göre belirgin derecede yüksek çıkmıştır. ZnFeOx NP içeren PmA kaplı yüzeyin NP içermeyen PmA kaplı kupona göre daha düşük ANFO özellik gösterdiği yine Şekil 4.8'de görülmektedir.

#### 4.1.12. Metal oksit NP ile modifiye PmA kaplı yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri

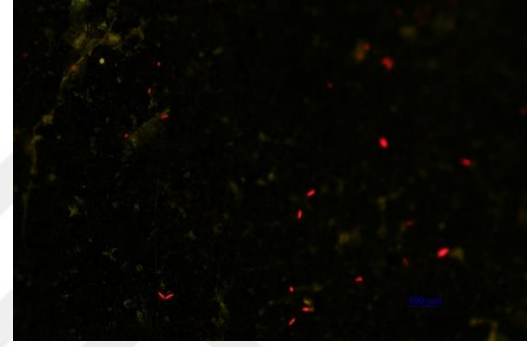
ZnO, ZnFeOx, ZnTiOx, CuZnFeOx ve NiZnFeOx NP varlığında çelik kupon yüzeylerde sentezlenen PmA filmlerin antifouling performanslarının belirlenmesi için 6 gün denizde bekletilmiş ve DAPI ile etkileşim sonrası floresans mikroskop görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



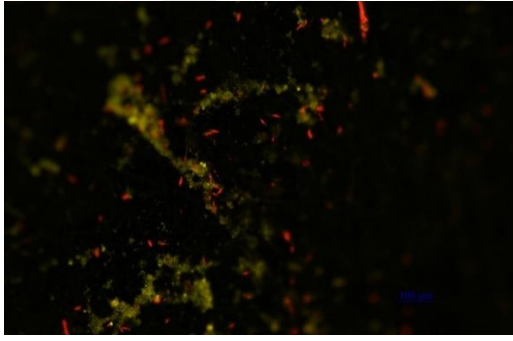
Çıplak kupon



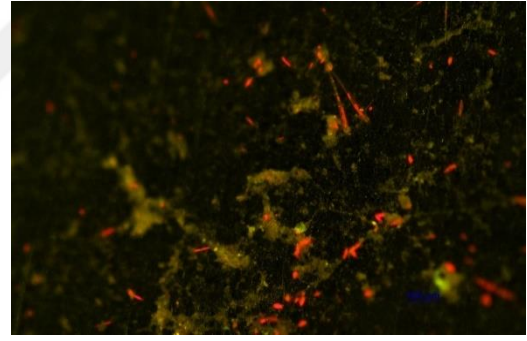
PmA



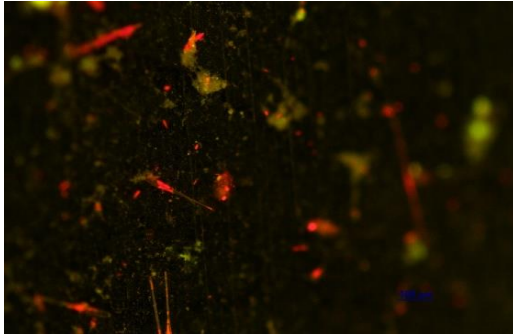
PmA/ZnO



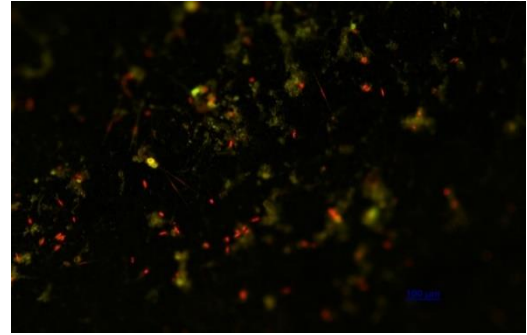
PmA/ZnTiOx



PmA/ZnFeOx



NiZnFeOx



CuZnFeOx

Şekil 12.9. Yüzeyi PmA ile farklı nanopartiküllerle kaplı ve çıplak kuponlara ait floresans mikroskobu görüntüleri

Şekil 4.9. da görüldüğü gibi yüzeyde en yüksek biyofilm çıplak kuponda, en düşük biyofilm ise ZnO NP içeren PmA kaplı yüzeyde görünmüştür. Elde edilen sonuç kristal boyama sonuçları ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.

#### **4.1.13. Metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı yüzeylerin SEM görüntüleri**

Yüzeyi farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı kuponların deniz öncesi ve 6 gün denizde bekletildikten sonraki yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



## Deniz Öncesi

## Deniz Sonrası

Çıplak

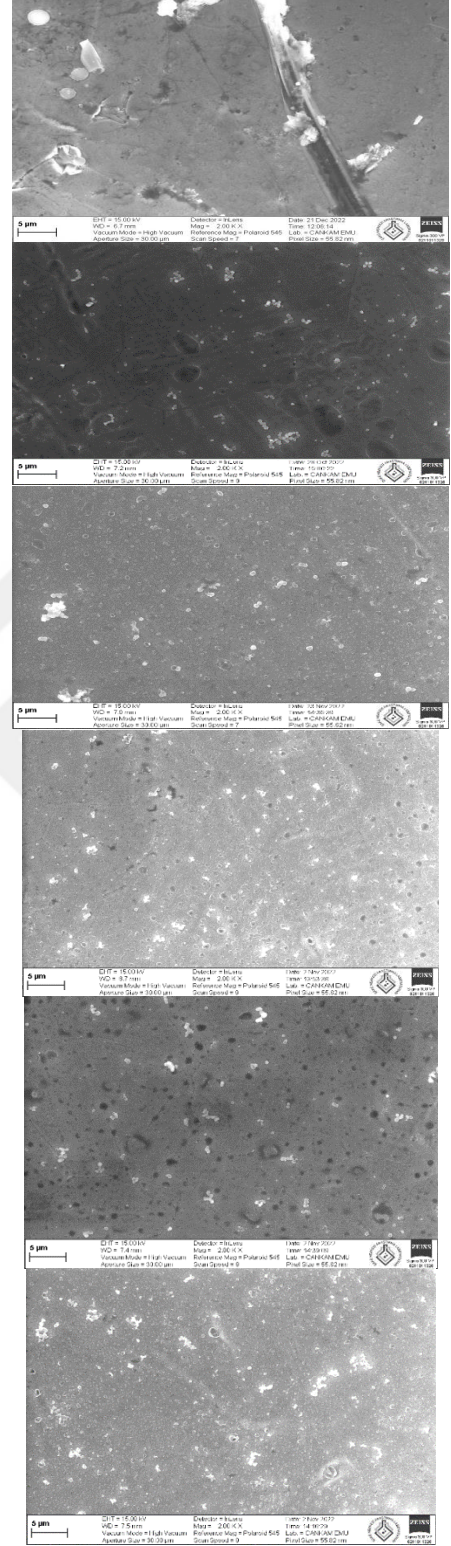
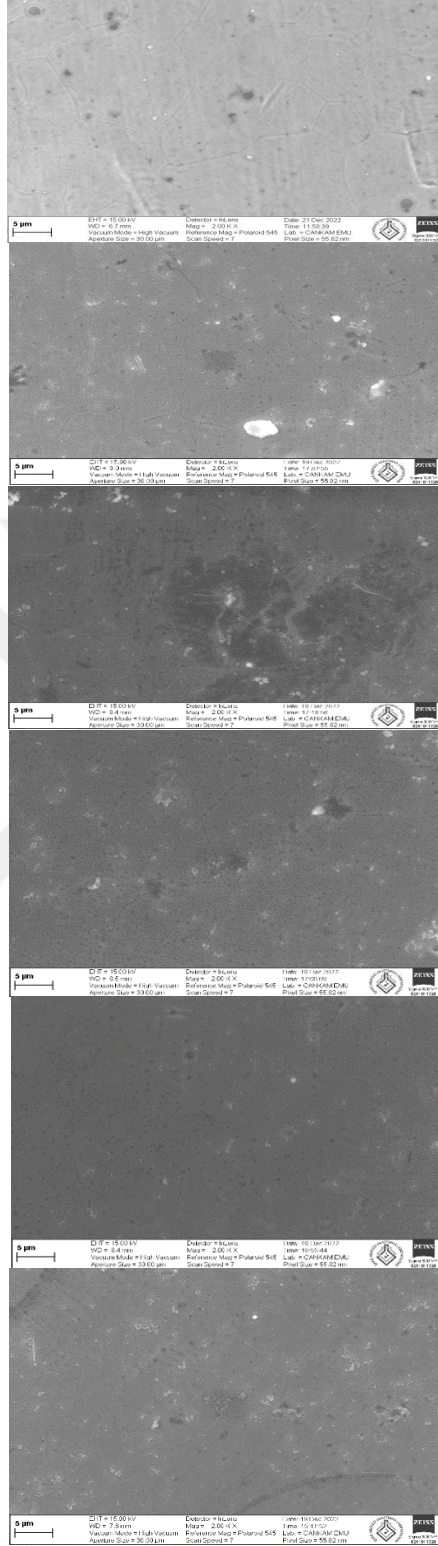
ZnO

ZnTi

ZnFe

NiZnFe

CuZnFe



Şekil 13.10. Yüzeyi metal oksit NP'le kaplı ve çıplak kuponların denizden önceki ve denizde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

Şekil 4.10. daki farklı NP'lerle kaplı kuponların yüzeyleri incelendiğinde kullandığımız tüm kupon yüzeyinde biriken biyofilm miktarını azalttığı ve bunlar arasında biyofilm miktarını en fazla azaltan NP'nin ise ZnO NP olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.1.14. Metal oksit NP ile modifiye edilmiş yüzeylerin EDX analizi

Yüzeyi farklı NP'lerle kaplı olan ve kaplanmayan çıplak SS304 kuponların denizden önceki ve denizde bekletildikten sonraki 5000 kat büyütme ile görülen alandaki elementel yüzey analizi mikroskoba bağlı EDAX dedektörü ile gözlemlenen veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.4' ü incelediğimizde çoğu elementin denizde bekletilmesi sonucu miktarında değişiklik olduğu denizde bekletilme sonucu farklı hiçbir elementin yüzeyde birikmediği gözlemlenmiştir.

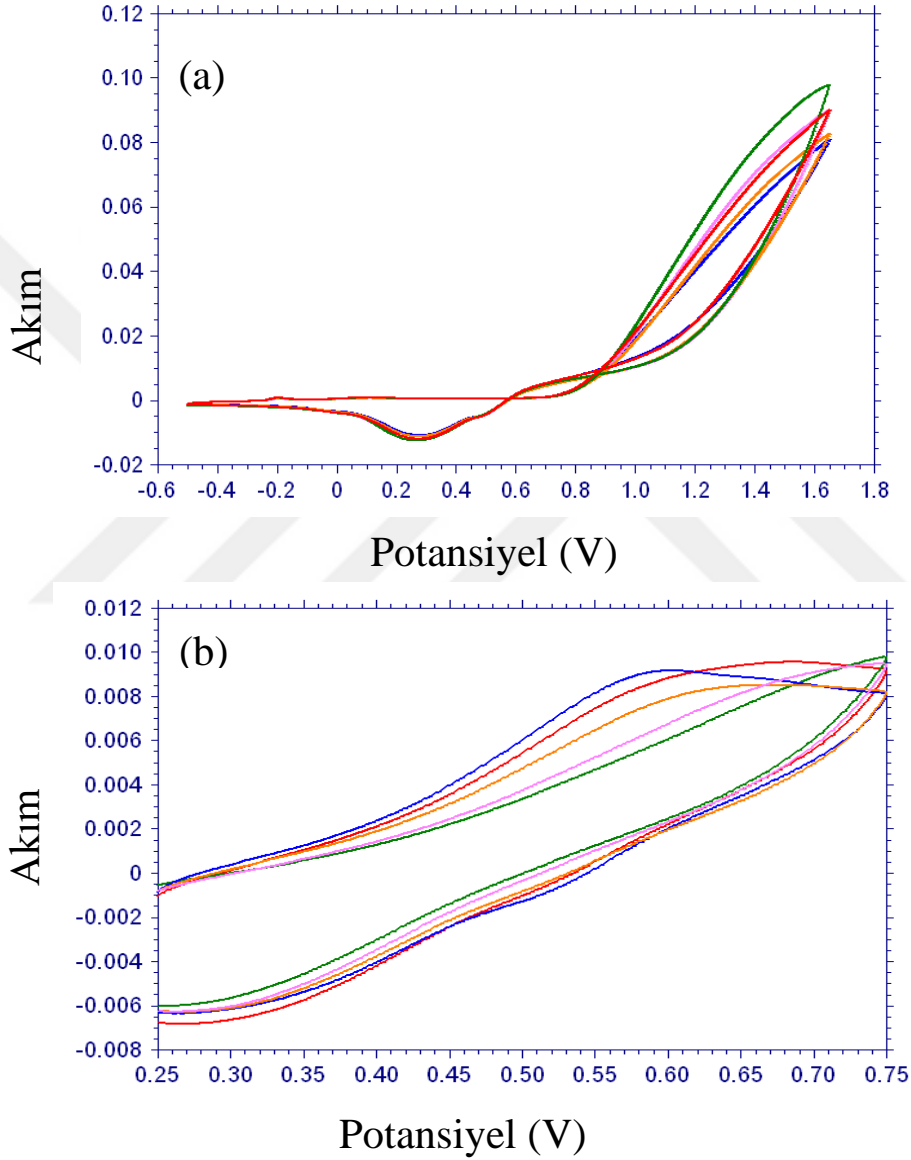
Çizelge 4.4 Yüzeyi farklı metal oksit NP'lerle modifiye edilmiş PmA kaplı çelik kuponların deniz öncesi ve sonrası EDX sonuçları

DENİZ ÖNCESİ						
% Ağırlık	ZnO	ZnTiOx	ZnFeOx	NiZnFeOx	CuZnFeOx	
C	20,05	13,03	23,54	22,83	14,99	
N	2,09	0,71	2,67	3,28	2,48	
O	1,44	1,40	2,18	2,40	4,28	
Si	0,74	1,07	0,24	0,22	0,41	
Cr	14,37	15,99	12,89	13,68	9,50	
Fe	54,65	60,79	53,58	51,84	35,27	
Ni	6,66	7,02	4,89	5,76	3,30	
DENİZ SONRASI						
C	7,62	19,97	9,46	10,20	7,18	
N	0,50	1,88	0,82	1,57	0,47	
O	1,54	1,89	1,40	22,10	1,38	
Si	1,16	1,00	1,13	11,78	1,03	
Cr	16,32	14,29	16,29	10,82	16,64	
Fe	64,42	55,04	63,56	38,89	66,05	
Ni	8,43	5,93	7,33	4,64	7,27	

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi, tüm kuponların yüzeyindeki C atomu % ağırlığı denizde bekletildikten genel olarak sonra azalmıştır.

#### 4.1.15. Farklı derişimde ZnO NP varlığında sentezlenen PmA filmine ait sentez eğrileri

SS304 çelik kupon yüzeyine PmA polimerinin farklı derişimlerdeki ZnO NP varlığında dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle gerçekleştirilen sentez eğrileri Şekil 4.11 de verilmiştir.

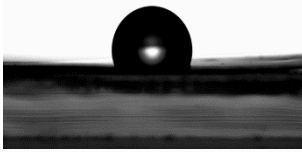
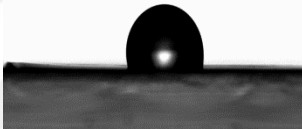
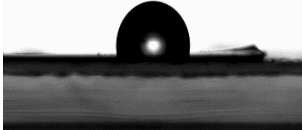
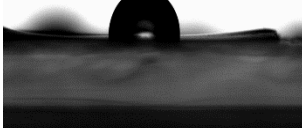
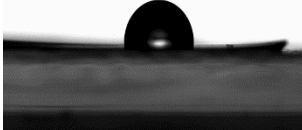
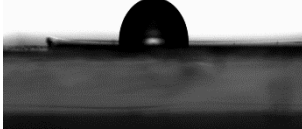


Şekil 15.11. SS elektrot yüzeyinde farklı derişimde ZnO NP varlığında sentezlenen PmA için elde edilen birinci monomer oksidasyonu (a) ve film gelişiminin birinci döngüsel (b) eğrileri Nanopartikülsüz(-), 0,25 ZnO(-), 5 ZnO(-), 0,75 ZnO(-), 10 ZnO

#### 4.1.16. Farklı derişimde ZnO NP ile modifiye edilen yüzeylerin temas açıları

Çelik kupon yüzeyine farklı ZnO NP derişimlerinde sentezlenen PmA filmlerin temas açıları ve çıplak kupona göre bağıl olarak verilen % biyofilm miktarları Çizelge 4.5’de görülmektedir.

Çizelge 4.5 farklı derişimdeki ZnO NP varlığında sentezlenen PmA kaplı kuponların deniz öncesi ve sonrası temas açısı ve % biyofilm değerleri.

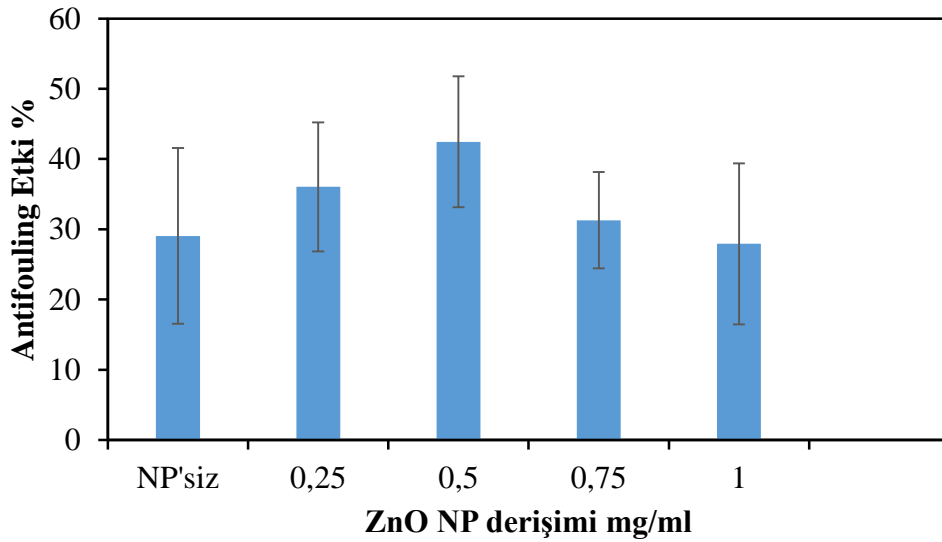
Kupon Türü	Temas Görüntüsü	Temas açısı (°)	% Biyofilm
Çıplak Kupon		109,04	100
PmA		121,76	70,95
PmA/ZnO NP (0,25 mg/ml)		102,32	63,97
PmA/ZnO NP (0,5 mg/ml)		90,70	57,54
PmA/ZnO NP (0,75 mg/ml)		94,07	68,72
PmA/ZnO NP (1,0 mg/ml)		92,33	72,07

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi farklı derişimde ZnO NP ile modifiye edilen PmA kaplı ve NP içermeyen PmA kaplı yüzeylerin temas açıları 90°’ye yakındır. Ancak

biyofilm %'si en düşük olan olan yüzey temas açısı en düşük olan 0,5 mg/ml ZnO NP varlığında sentezlenen PmA kaplı yüzeye aittir.

#### 4.1.17. Farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikül kaplı kuponların kristal viyole analiz sonuçları

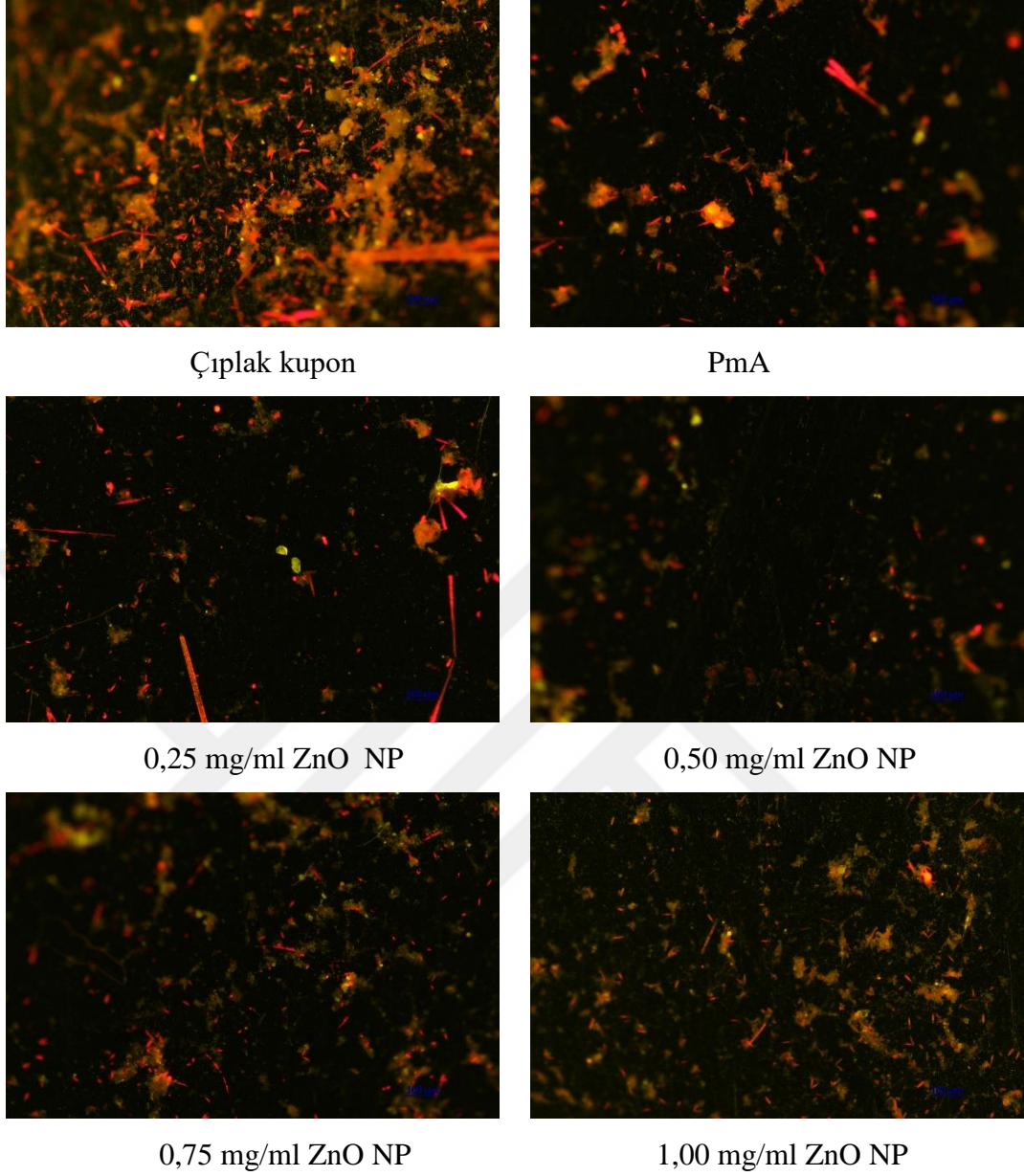
Farklı derişimdeki ZnO NP varlığında sentezlenen PmA ile kaplı kuponların denizde 6 gün bekletildikten sonra kristal viyole analizi sonucunda ANFO % değerleri Şekil 4.12. de verilmiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde, ZnO NP derişimini 0,50 mg/ml'e kadar artırmak antifouling özelliği artırırken bu derişimin üzerine çıkıldığında ANFO özelliğini azaltıcı bir etki göstermektedir.



Şekil 15.12. Farklı derişimlerde ZnO NP ile sentezlenen PmA film kaplı çelik kuponların denizde bekletilme sonrası belirlenen antifouling performansı

#### 4.1.18. Farklı derişimlerdeki ZnO NP ile modifiye edilmiş PmA kaplı çelik yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri

Yüzeyi farklı derişimlerdeki ZnO NP ile modifiye PmA ile kaplanmış çelik yüzeylerin 6 gün denizde bekletildikten sonraki floresans mikroskop görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 16.13. Yüzeyi farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülü ile kaplı yüzeylerin floresans mikroskop görüntüleri.

Şekil 4.13 deki görüntüleri incelediğimizde çıplak kupon yüzeyindeki biyofilm miktarının diğer örneklere oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca en az biyofilmin ise 0,5 mg/ml ZnO NP derişiminde kaplanmış PmA kaplı kupon olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar kristal viyole analiz sonuçları ile uyumludur.

#### 4.1.19. Farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikül kaplı kuponların SEM görüntüleri

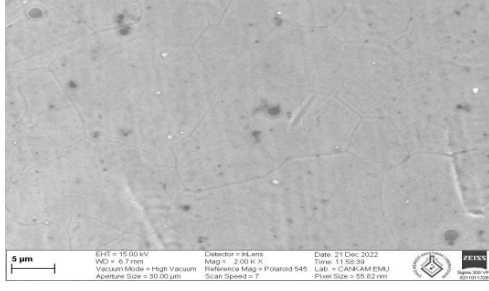
Şekil 4.14' deki yüzeyi farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülüyle kaplı çelik SS304 kuponlarının SEM görüntüleri incelendiğinde derişimi 0,5 mg/ml olan kuponun yüzeyinde diğerlerine göre daha az biyofilm biriktiği gözlemlenmektedir. Bu gözlemler sonucunda farklı derişimlerdeki çelik kuponların arasında yüzeyi 0,5 mg/ml ZnO ile kaplı kuponun diğerlerine oranla daha iyi antifoluing özlellik gösterdiği sonucuna ulaşılmaktadır.



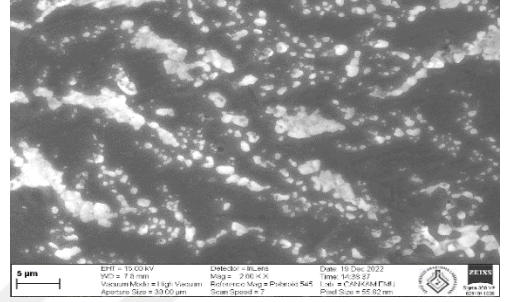
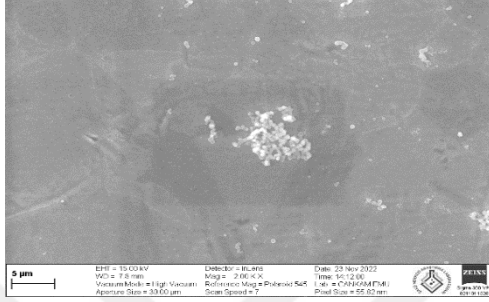
Denizden önce

Denizden sonra

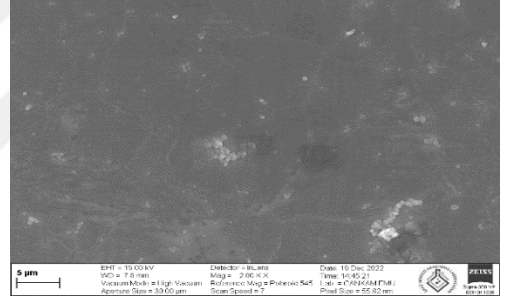
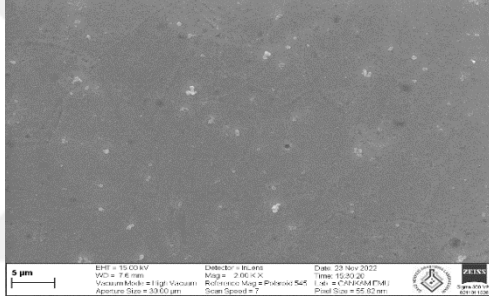
Çıplak kupon



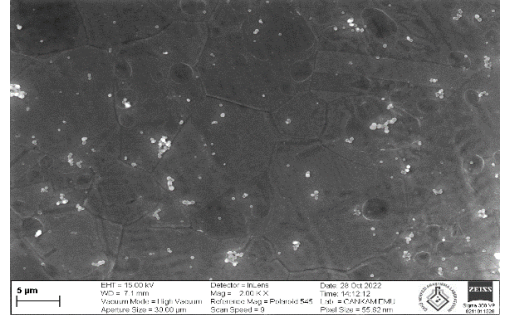
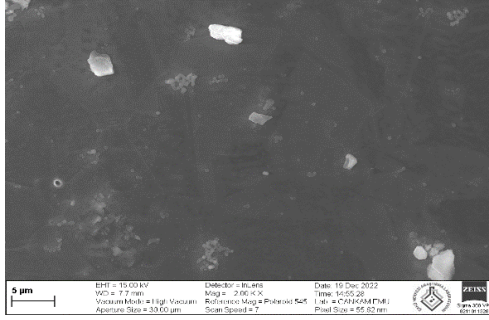
0,25 mg/ml ZnO



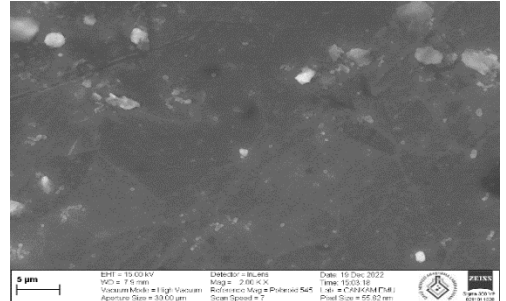
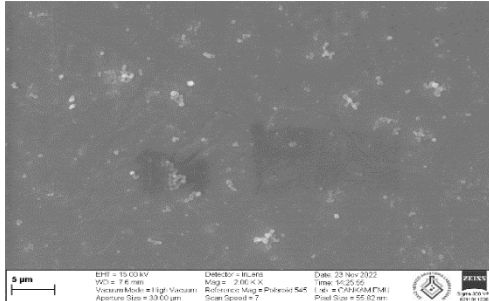
0,5 mg/ml ZnO



0,75 mg/ml ZnO



1,0 mg/ml ZnO



Şekil 17.14. Yüzeji farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülü ile kaplı yüzeylerin SEM görüntüleri.

#### 4.1.20. Farklı derişimdeki ZnO nanopartikülüyle kaplı kuponların EDX sonuçları

Çizelge 4.6.'i incelediğimizde farklı derişimlerde ZnO NP varlığında sentezlenen PmA kaplı SS304 çelik kuponların denizden önceki ve denizde 6 gün bekletildikten sonraki EDX sonuçlarına göre başlangıçta kupon yüzeyinde bulunan elementlerin miktarlarının değişimleri gözlemlenmiştir, bunun yanında denizde bekletildikten sonra, 0,25 mg/ml derişiminde ZnO NP varlığında PmA kaplı kuponda yüzeyde Na ve Cl elementlerinin; yüzeyi 1,0 mg/ml ZnO varlığında sentezlenen PmA kaplı kupon yüzeyinde ise Al elementinin biriktiği gözlemlenmiştir

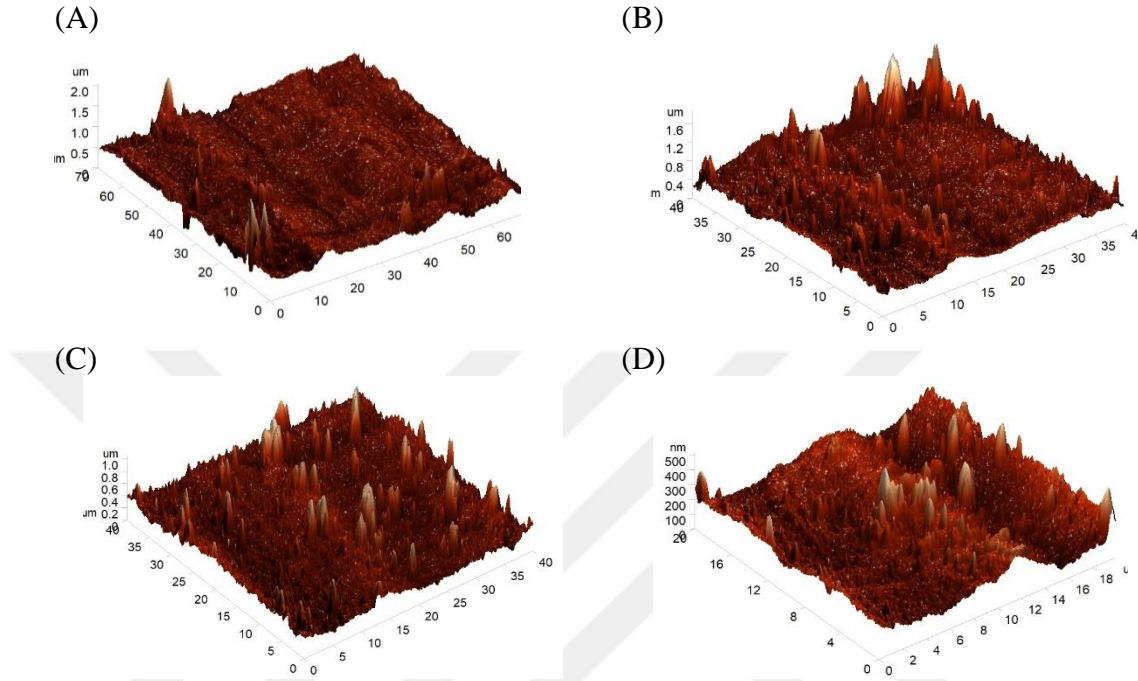
Çizelge 4.6. Farklı derişimde NP içeren kuponların EDX sonuçları

DENİZ ÖNCESİ				
% Ağırlık	0,25 mg/ml	0,50 mg/ml	0,75 mg/ml	1,0 mg/ml
C	17,73	20,05	19,14	20,36
N	1,80	2,09	1,69	1,90
O	1,44	1,44	1,26	1,58
Si	0,77	0,74	0,2	0,74
Cr	15,02	14,37	15,05	14,00
Fe	56,42	54,65	55,67	56,74
Ni	6,82	6,66	6,36	6,68
DENİZ SONRASI				
C	13,83	7,62	14,63	17,22
N	1,13	0,50	1,33	1,21
O	1,10	1,54	2,10	3,07
Si	0,87	1,16	1,14	1,26
Cr	14,49	16,32	15,77	14,46
Fe	56,69	64,42	58,49	54,67
Ni	6,50	8,43	6,55	7,21
Na	3,59			
Cl	1,81			
Al				0,90

#### 4.1.21. Kuponların AFM Analizleri

Tez kapsamında çalışmanın 3 aşamasında elde edilen en yüksek ANFO performansına sahip yüzeylerin denizde bekletildikten sonraki AFM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15'de çıplak, PmA kaplı, ZnO NP ile modifiye PmA kaplı ve

0,5 mg/ml ZnO NP ile modifiye PmA kaplı yüzeylerin deniz sonrası AFM görüntülerinde yüzeyde biyofilm tabakasının gittikçe azaldığı ve biyofilm kalınlıklarının sırasıyla 2,0; 1,6; 1,2 ve 0,5  $\mu\text{m}$  olduğu görülmektedir.



Şekil 18.15 Çalışmada seçilen yüzeylerin AFM analiz sonuçları (A) Çıplak kupon, (B) PmA, (C) PmA/ZnO NP, (D) 0,25 mg/ml ZnO NP/PmA

#### 4.2. Tartışma

Bu çalışmada denize temas eden yüzeylerde meydana gelen ve istenmeyen bir durum olan biyofoulingi azaltmaya yönelik kaplamalar geliştirilmesi ve modifikasyonu amaçlanmıştır. Araştırma 3 aşamada gerçekleştirilmiştir: Farklı polimerlerle kaplama, farklı metaloksit NP'lerle modifikasyon ve metal oksit NP miktarının optimizasyonu. Farklı polimerlerle kaplamalarda en yüksek antifouling etkiyi PmA kaplı yüzey göstermiştir. PmA kaplama farklı metaloksit NP'lerle modifiye edildiğinde ise ZnO NP içeren polimer filmin biyofilm önleme performansı en yüksek çıkmıştır. ZnO NP'nin farklı derişimleri ile oluşturulan polimer kaplamalar içinde, denizde bekletilme sonunda yüzeyde en az biyofilmin ise 0.5 mg/ml ZnO NP ile hazırlanan PmA olduğu saptanmıştır. Çelik yüzeyde sentezlenen kaplamaların antifouling özelliklerinin karşılaştırılmasında öncelikle kristal viyole boyama yöntemi kullanılmıştır. Kristal viyole boyama, farklı

bakteri ortamlarında veya farklı şartlarda yüzeyde oluşan biyofilm miktarını saptamada oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Ommen vd. 2017). Kristal viyole metodu ile elde edilen sonuçları dijital fotoğraf, floresans mikroskop ve SEM görüntüleri de destekler niteliktedir. Çalışmanın 3 aşamasında da kaplanmış yüzeylerin su temas açıları ölçülmüş; her aşamada su temas açısı en düşük olan kaplamanın en yüksek antifouling etki gösterdiği belirlenmiştir. Su temas açısı ( $\theta$ ) yüzeyin hidrofobik/hidrofilik özelliği hakkında bilgi veren önemli bir parametredir:  $\theta < 90^\circ$  ise yüzey hidrofilik,  $\theta > 90^\circ$  ise yüzey hidrofobiktir (Giovambattista ve ark. 2007). Çalışma kapsamında ölçülen tüm yüzeylerin hidrofobik olduğu ve her 3 çalışma grubu içinde temas açısı en küçük olan yüzeylerin ANFO özelliğinin en yüksek çıktığı belirlenmiştir. Literatürde temas açısı ile ANFO performansının ilişkilendirildiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bir kısmı hidrofobiklik arttıkça ANFO performansın arttığını (He ve ark. 2019, Chungprempree ve ark. 2021, Kanthasamy ve ark. 2023) rapor ederken hidrofilik yüzeylerin biyofilm gelişimini azaltmada daha etkin olduğunu (Xie ve ark. 2011, Yang ve ark. 2016, Cox ve ark. 2022) belirten literatürler de mevcuttur. Yüzey hidrofobikliğine bağlı olarak biyofilm gelişiminin değişmesi, yüzeye tutunacak mikroorganizmaların seçiciliğine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin *Ulva linza*, *Balanus improvisus* ve *Nitzschia amphibia* hidrofobik yüzeyleri tercih ederken *Balanus amphitrite* benzeri mikroorganizmalar hidrofobik yüzeye tutunamazlar (Scardino 2009). Ayrıca yüzeyin ıslanabilirliği de biyofilm gelişiminde önemli bir etkidir (Clare ve Aldred, 2009) Literatürde de ANFO ile ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Zhao ve arkadaşları (2022)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PANI}$ 'yi farklı derişimlerde Q235 karbon çeliğine kaplayıp antifouling ve antikoroziyon özelliklerini incelemiştir. En iyi etkiyi 9,6 mmol monomer varlığında oluşturulan kaplamada %82 olarak belirlemişlerdir. Kontrol için kullanılan PANI kaplamada ise biyofilm oluşumunda %39'luk bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu değer, tez çalışmasındaki PANI ile yakınlık göstermektedir. Polianilin (PANI) ve türevleri, indirgenmiş ve oksitlenmiş birimlerden oluşan iletken bir polimerdir ve benzersiz elektrokimyasal özellikleri ve mükemmel stabilitesi nedeniyle denizel ortamda korozyon önleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırmacılar, anodik koruma, katodik ayırma, korozyon önleyici salınımı, izolasyon ve elektrik alanı etkisi dahil olmak üzere PANI'nin çeşitli korozyon önleyici mekanizmalarını önermektedirler. Redoks aktivitesi, yük transfer yeteneği ve  $\text{N}^+$  gruplarının varlığı

nedeniyle iletken PANI ve türevleri, bakteri hücre duvarlarıyla etkileşime girebilir ve bakterilerde oksidatif strese neden olabilir, bu da bakterilerin ölümüne yol açabilir ki bu da PANI ve türevi kaplamaların antifouling özelliklerini açıklayabilmektedir (Cai ve ark. 2018)

Al-Fori ve ark. (2014) 5nM ve 10 nM ZnO nanoçubuk içeren boyaların ANFO özelliklerini Umman'da bulunan bir limanda test edip sırasıyla %57 ve %70 oranında azalma gözlemlemişlerdir. Michailidis ve ark. (2020) PVC yüzeyleri 5 tür boya ile kaplayıp Kızıl Deniz'de makro fouling ve mikro foulinge karşı performanslarını test etmişlerdir. Nanokapsül içeren boyaların belli türde bakterilere karşı etkisinin büyük; makro foulinge olan etkilerinin ise %2 ile % 45 aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Al-Belushi ve ark. (2020) fiber glass temelli ZnO, kitosan ve farklı oranlarda ZnO kitosan kombinasyonu içeren antifouling boyalar üretilip E-coli üzerinde denemişlerdir. Yapılan çalışmada en iyi antifouling korumanın yalnız ZnO NP bulunan kaplamada olduğu belirlenmiştir. Yong ve ark. (2015) metal yüzeye alkid reçine ve ZnO içeren boya uygulayıp Jeju Denizi'ne bağlanan bir lagünde 30 gün boyunca antifouling testi için bırakmışlardır. Deneyin sonunda kaplamanın olduğu metalde foulingde büyük oranda azalma gözlemlenmiştir. Hou ve ark. (2021) PANİ/grafit karbon nitrit kompozit kaplamalar yapıp *Escherichia coli* (gram -) ve *Staphylococcus aureus* (gram +) bakteri türleri üzerine etkisini incelemiş; iki türde de %80-%90 arası antibakteriyel özellik gözlemlemişlerdir. Liu ve ark. (2020) elektrokimyasal yöntem ile PANİ/TiO<sub>2</sub>, PANİ/N/TiO<sub>2</sub>, PANİ/Ag/N/TiO<sub>2</sub> kaplamalar yapıp *Escherichia coli* canlılığı üzerine etkisini test etmişlerdir. 30 dakika ve 90 dakikada bakterilerin %80 ila %90 oranında öldüğünü gözlemlemişlerdir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yaşamsal açıdan büyük öneme sahip olan deniz suyunun faydalarının yanı sıra birçok zararları da bulunmaktadır. Bunların başında biyofouling gelmektedir. Biyofouling özellikle deniz araçlarının daha fazla yakıt yakması buna bağlı olarak hem maliyet hemde zaman açısından büyük kayıplara neden olmaktadır. Biyofilm oluşumunu engellemek üzere yıllarca birçok yöntem kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmada ise antifouling uygulamalarında farklı polimerle ve metal oksit NP'ler ile modifikasyonların deniz suyundaki antifouling etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci basamağında paslanmaz çelik kupon üzerine anilin, N-metil anilin ve N-etilanilin homo-, ko- ve terpolimeri sentezlenerek denizde bekletilmiştir. Antifouling performanslarının araştırılması ve yüzey özelliklerinin karakterizasyonu sonrasında PmA polimer filmin en yüksek etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında ise 0,2M oksalik asit elektolit ortamına N-metil anilin monomeriyle beraber polimer film sentez çözeltisine ZnO, CuZnFeOx, ZnFeOx, NiZnFeOx ve ZnTiOx nanopartikülleri eklenerek metaloksit NP içeren polimer film sentezi gerçekleştirilmiştir. Aynı ortamda 6 gün boyunca 2 metre bekletilen kuponlarımızın bu bekleme süresindeki deniz suyu sıcaklık ortalamasının 30°C olduğu gözlemlenmiştir. 6 günün sonun sonunda kristal viyole yöntemiyle boyama sonucundaki spektrofotometrik sonuçlara baktığımızda en iyi antifouling özellik gösteren nanopartikülün ZnO nanopartikülü olduğu ZnO nanopartikülüne en yakın sonucu verenin ise ZnTiOx nanopartikülü olduğu gözlemlenmiştir. İlk aşamada olduğu gibi bu aşamada da floresan mikroskopu ve SEM analizlerini de incelediğimizde bunlarda da en iyi antifouling özellik gösteren nanopartikülün ZnO nanopartikülü olduğu anlaşılmıştır. Bu aşamadan sonra farklı derişimlerdeki ZnO nanopartikülünün antifouling özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında 0,2M oksalik asit elektolit ortamına N-metil anilin monomeriyle beraber film sentez çözeltisine derişimleri 0,25 mg/ml, 0,5 mg/ml, 0,75 mg/ml, 1,0 mg/ml olan ZnO NP'leri ayrı ayrı eklenerek metaloksit NP içeren polimer film sentezi gerçekleştirilmiştir. Yine aynı ortamda 2 metre derinlikte 6 gün denizde bekletilen kuponların denizde beklediği günlerdeki deniz suyu sıcaklıklarının ortalaması 23,6°C olarak hesaplanmıştır. 6. Günün sonunda denizden çıkarılan kuponlar içinde deniz

suyu bulunan kaplara birbirine temas etmeyecek şekilde konularak laboratuvara getirilerek kristal viyole ile boyama yöntemi sonucundaki spektrofotometrik sonuçlara baktığımızda derişimi 0,5 mg/ml olan ZnO nanopartikülünün en iyi antifouling özlleik gösterdiği gözlemlenmiştir. Floresan mikroskobu ve SEM analizleri de elde ettiğimiz bu sonucu desteklemektedir.

Yapılan tüm çalışma sonuçlarına baktığımızda en iyi anifouling özellik gösteren monomerin N-metil anilin olduğu, nanopartikülün ise derişimi 0,5 mg/ml olan ZnO NP olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak farklı zamanda yapılan bu çalışmalarda aynı kuponların farklı sonuçlar vermesi deniz suyu ve hava sıcaklıklarıyla denizdeki akıntılar gibi etkenlerin sonuçlar üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre paslanmaz çelik yüzeyin iletken polimerlerle kaplanması biyofilm gelişiminin azaltıcı bir rol oynamıştır. En yüksek antifouling performansı poli(N-metil anilin) kaplı yüzey göstermiştir. Polimer film içerisine metal oksit nanopartiküllerin katkılanmasıyla polimer filmin antifouling özelliği artmıştır. ZnO NP en yüksek etkinliği göstermiş, 0,5 mg/ml ZnO NP kullanıldığında antifouling performansı artmıştır.

Korozyon deniz suyuna maruz kalan metal yüzeylerde gözlenen önemli bir sorundur. Metallerin iletken polimerlerle kaplanarak korozyondan korunması literatürde yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Hazırlanan kaplamaların antifouling özelliklerinin yanında antikorozyon performanlarının da araştırılması çalışmaya daha derin bir boyut kazandırması açısından önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abdulkareem, E. H., Memarzadeh, K., Allaker, R.P., Huang, J., Pratten, J., Spratt, D., 2015 Anti-biofilm activity of zinc oxide and hydroxyapatite nanoparticles as dental implant coating materials. **Journal of Dentistry**. 43 (2015) 1462–1469
- Abinaya, M., Vaseeharan, B., Divya, M., Sharmili, A., Govindarajan, M., Alharbi, N. S., Kadaikunnan, S., Khaled, J. M., Benelli, G., 2017. Bacterial exopolysaccharide (EPS)-coated ZnO nanoparticles showed high antibiofilm activity and larvicidal toxicity against malaria and Zika virus vectors. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology** 45 (2018) 93–1
- Abiraman, T., Kavitha, G., Rengasamy, R. and Balasubramanian, S., 2016. Antifouling behavior of chitosan adorned zinc oxide Nanorods. **RSC Advances**. 73 (2016)
- Ahmad, R., Jung Da-Un-Jin, Hahn, Y-B., 2018. Nonenzymatic flexible field-effect transistor based glucose sensor fabricated using NiO quantum dots modified ZnO nanorods. **Journal of Colloid and Interface Science**. 512 (2018)21-28
- Al-Belushi, M.A., Myint, M. T. Z., Kyaw, H. H., Al-Naamani, L., Al-Mamari, R., Al-Abri, M., Dobretsov, S., 2020. ZnO nanorod-chitosan composite coatings with enhanced antifouling properties. **International Journal of Biological Macromolecules** 162(2020) 1743-1751
- Al-Fori, M., Dobretsov, S., Myint, M. T. Z. & Dutta, J., 2014. Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. **The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research** 30(7) 871-882
- Cai, W., Wang, J., Quan, X., Zhao, S., Wang, Z., 2018. Antifouling and anticorrosion properties of one-pot synthesized dedoped bromo-substituted polyaniline and its composite coatings, **Surface and Coatings Technology**. 334 (2018) 7–18.
- Chen, M., Qu, Y.Y., Yang, L. & Gao, H., 2008. Structures and antifouling properties of low surface energy non-toxic antifouling coatings modified by nano-SiO<sub>2</sub> powder. **Science in China Series B: Chemistry** 51 (2008), 848-852
- Chen, S., Ma, C., Zhang, G., 2018. Biodegradable polymer as controlled release system of organicanitofoulant to prevent marine biofouling. **Progress in Organic Coatings**. 104 (2017) 58–63
- Chungprempree, J., Charoenpongpool, S., Preechawong, J., Atthi, N. and Nithitanakul, M., 2021. Simple Preparation of Polydimethylsiloxane and Polyurethane Blend Film for Marine Antibiofouling Application. **Polymers** 2021, 13, 2242.
- Clare, A.S., Aldred, N., 2009. “Surface colonisation by marine organisms and its impact on antifouling research” Advances in marine antifouling coatings and Technologies. Ed. **Claire Hellio ve Diego Yebra**. CRC Pres, USA. ISBN: 978-1-4200-9490-9
- Cox, H. J., Cooper, I., Kaspar, H. F., Packer, M.A., Badyal, J. P. S., 2023. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 639 (2022) 128313
- Geldiy, R. ve Kocataş, A., 2002. **Deniz biyolojisine giriş**. Bornova: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kitaplar Serisi
- Giovambattista, N., Debenedetti, P. G. and Rossky, P. J., 2007. Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure. **J. Phys. Chem. B** 2007, 111, 9581-9587
- Gizdavic-Nikolaidis, M. R., Pagnon, J. C., Sum, N. A. R., Davies, N., Roddam, L. F., Ambrose, M., 2015. Functionalized polyanilines disrupt *Pseudomonas aeruginosa*

- and Staphylococcus aureus biofilms. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 136 (2015). 666-673
- He, X., Cao, P., Tian, F., Bai, X., Yuan, C., 2019. Autoclaving-induced in-situ grown hierarchical structures for construction of superhydrophobic surfaces: A new route to fabricate antifouling coatings. **Surface & Coatings Technology** 357 (2019) 180–18
- Hou, J., Liu, S., Jiang, X., Waterhouse, G.I.N., Zhang, Z.-M., Yu, L.-M., 2021. Polyaniline/graphite carbon nitride composite coatings with outstanding photo-induced anodic antifouling and antibacterial properties under visible light. **Progress in Organic Coatings** 154(2021) 106203
- Hoyt, V. W., Mason, E., 2008. Nanotechnology: emerging health issues. **Journal of Chemical Health and Safety**, 15(2), 10-15.
- Jeong, W.H., Amna, T., Ha, Y.M., M. Hassan, S., Kim, H.C., Khil, M.S., 2014, Novel PANI nanotube@TiO<sub>2</sub> composite as efficient chemical and biological disinfectant, **Chemical Engineering Journal**. 246 (2014) 204–210
- Jin, H., Wang, J., Tian, L., Gao, M., Zhao, J., Ren, L., 2022. Recent advances in emerging integrated antifouling and anticorrosion coatings. **Materials & Design** 213 (2022) 110307
- Kanthasamy, R., Algarni, M., Peng, L.C., Zakaria, N. A. and Zwawi, M., 2023. The Effects of Solvent on Superhydrophobic Polyurethane Coating Incorporated with Hydrophilic SiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Antifouling Paint. **Polymers** 2023, 15, 1328
- Kapudan, T., 2020. Haliç yüzey suyunda antifouling içeriklerinin belirlenmesi, **İstanbul Üniversitesi deniz bilimleri ve işletmeciliği enstitüsü**, Kimyasal Oşinografi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 63 sayfa
- Kapuscinski, J., 1995. DAPI: a DNA-specific fluorescent probe. **Biotechnic & Histochemistry**. 70 (5): 220-233
- Liu, H., Ma, Z., Yang, W., Pei, X., Zhou, F., 2019. Facile preparation of structured zwitterionic polymer substrate via subsurface initiated atom transfer radical polymerization and its synergistic marine antifouling investigation. **European Polymer Journal**. 112 (2019) 146–1
- Liu, S., Wen, B., Jiang, X., Waterhouse, G.I.N., Zhang, Z.-M., Yu, L., 2020. Enhanced photocathodic antifouling/antibacterial properties of polyaniline–Ag–N-doped TiO<sub>2</sub> coatings. **Journal of Materials Science** 55(2020) 16255–16272
- Michailidis, M., Gutner-Hoch, E., Wengier, R., Onderwater, R., D'Sa, R. A., Benayahu, Y., Semenov, A., Vinokurov, V., Shchukin, D. G., 2020 .Highly Effective Functionalised Coatings with Antibacterial and Antifouling Properties. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 2020 8 (24), 8928-8937
- Neves, A. R., Pereira, D., Gonçalves, C., Cardoso, J., Pinto, E., Vasconcelos, V., Pinto, M., Sousa, E., Almeida, J. R., Cidade, H. and Correia-da-Silva, M., 2021. Natural Benzo/Acetophenones as Leads for New Synthetic Acetophenone Hybrids Containing a 1,2,3-Triazole Ring as Potential Antifouling Agents. **Mar. Drugs** 2021, 19, 682.
- Ni, X., Yu, J., Shao, P., Yu, J., Chen, H., Gao, H., 2021. Preservation of Agaricus bisporus freshness with using innovative ethylene manipulating active packaging paper. **Food Chemistry**. 345 (2021) 128757
- Ommen, P., Zobek, N., Meyer, R.L., 2017. Quantification of biofilm biomass by staining: Non-toxic safranin can replace the popular crystal violet. **Journal of Microbiological Methods**. 141.87-89

- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions. **Thin Solid Films**, 496: 431-437
- Qing, Y., Long, C., An, K., Liu, C., 2022. Natural rosin- grafted nanoparticles for extremely-robust and eco-friendly antifouling coating with controllable liquid transport. **Composites Part B: Engineering**. 236 (2022), 109797
- Scardino, A.J, 2009. “Surface modification approaches to control marine biofouling” *Advances in marine antifouling coatings and Technologies*. Ed. **Claire Hellio ve Diego Yebra**. **CRC Pres**, USA. ISBN: 978-1-4200-9490-9
- Shtykova, L., Fant, C., Handa, P., Larsson, A., Berntsson, K., Blanck, H., Simonsson, R., Nydén, M., Härelind, H. I., 2009. Adsorption of antifouling booster biocides on metal oxide nanoparticles: Effect of different metal oxides and solvents. **Progress in Organic Coatings**. 64 (2009) 20-26
- Sun, X., Zhang, F., Chen, Y., Cheng, Z., Su, Y., Hang, J., Jin, L., Li, N., Shang, D., Shi, L., 2015. Preparation and properties of crosslinked network coatings based on perfluoropolyether/poly(dimethyl siloxane)/acrylic polyols for marine fouling–release applications. **J. APPL. POLYM. SCI**. 2015, DOI: 10.1002/APP.41860
- Üstükarıcı, H., Ozyilmaz, G., Ozyilmaz, A.T., 2023. Marine antifouling properties of enzyme modified polyaniline coated stainless steel surface, **Enzyme and Microbial Technology**, (baskıda) Doi: 10.1016/j.enzmictec.2023.110340
- Wang, X.-H., Li, J., Zhang, J.-Y., Sun, Z.-C., Yu, L., Jing, X.-B., Wang, F.-S., Sunb, Z.-X., Yeb, Z.-J., 1999. Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent. **Synthetic Metals** 102 (1999) 1377-1380
- Xie, L., Hong, F., He, C., Ma, C., Liu, J., Zhang, G., Wu, C., 2011. Coatings with a self-generating hydrogel surface for antifouling. **Polymer** 52(2011) 3738-3744
- Yang, Y., Luo, H., Yang, J., Huang, D., Zhou1, S., 2016. Facile UV curing technique to establish a 3D-grafted poly (ethylene glycol) layer on an epoxy resin base for underwater applications. **J. Appl. Polym. Sci**. 2016, 133, 43972
- Yong, H.E., Krishnamoorthy, K., Hyun, K. T., Kim, S. J., 2015. Preparation of ZnO nanopaint for marine antifouling applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 29(2015) 39-42
- Zhao, Y., Tian, S., Lin, D., Zhang, Z., Li, G., 2022. Functional anti-corrosive and anti-bacterial surface coatings based on cuprous oxide/polyaniline microcomposites. **Materials & Design** 216(2022) 110589