



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

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

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



Fenol ve bor esaslı çevre dostu pigmentin deniz araçlarında boyalarak kullanılabilirliği

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

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

ORCID¹: 0000-0003-1017-4082

ORCID²: 0000-0002-7335-7583

ORCID³: 0000-0003-0557-5279

ORCID⁴: 0000-0001-7278-9301

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

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

DOI: 10.2339/politeknik.1008409

Fenol ve Bor Esası Çevre Dostu Pigmentin Deniz Araçlarında Boya Olarak Kullanılabilirliği

Usability of Phenol and Boron-Based Eco-Friendly Pigment as Paint for Marine Vehicles

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Özel bor bileşiklerinden biri olan fenil floroborat sentezi / Synthesis of phenyl fluoroborate, one of the special boron compounds
- ❖ Biyosit içermeyen antifouling boyası üretimi / Biocide-free antifouling paint production
- ❖ Agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak fenil floroboratın antibakteriyel aktivitesinin test edilmesi / Testing the antibacterial activity of phenyl fluoroborate using the agar disc diffusion method

Grafik Özeti (Graphical Abstract)

Bu çalışmada fenil floroboratın sentez parametreleri belirlenmiş, pigment olarak boyada kullanılabilirliği ile disk yöntemi ile antibakteriyel özelliği test edilmiştir. / In this study, the synthesis parameters of phenyl fluoroborate were determined, its use as a pigment in paint and its antibacterial properties were tested with the disc method.



Şekil. Deneyel çalışma planı / **Figure.** Experimental study plan

Amaç (Aim)

Bu çalışmada ticari olarak temin edilebilir, çevreye zarar vermeyen, biyosit içermeyen fenol ve bor esası pigment sentezlenmesi, bu pigmentin antifouling boyada kullanılabilirliğinin test edilmesi ve yeni nesil antifouling boyası üretimi amaçlanmıştır. / In this study, it was aimed to synthesize a commercially available, environmentally friendly, biocide-free phenol and boron based pigment, to test the usability of this pigment in antifouling paint and to produce a new generation antifouling paint.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Fenil floroborat sentezinde yaş yöntem kullanılmış olup epoksi reçine ile solvent bazlı boyaya haline dönüştürülmüştür ve agar disk yöntemi ile antibakteriyel aktivitesi test edilmiştir. / Wet method was used in the synthesis of phenyl fluoroborate and it was converted into solvent-based paint with epoxy resin and its antibacterial activity was tested with the agar disc method.

Özgünlük (Originality)

Literatürde herhangi bir floroboratın antifouling özelliklerinin çalışıldığı bir çalışma yoktur. / There is no study in the literature examining the antifouling properties of any fluoroborate.

Bulgular (Findings)

Fenil floroborat, reaktant mol oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi sırasıyla 2:1, 35 °C ve 90 dakika olduğunda % 62 verimle sentezlenmiştir. / Phenyl fluoroborate was synthesized in 62% yield when the reactant molar ratio, temperature and reaction time were 2:1, 35 °C and 90 minutes, respectively.

Sonuç (Conclusion)

Sentezlenen fenil floroborat pigmenti başarılı bir şekilde antifouling boyaya dönüştürülmüştür ve sentezlenen ürün antibakteriyel özellik göstermiştir. / The synthesized phenyl fluoroborate pigment was successfully converted into antifouling paint and the synthesized product showed antibacterial properties.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirdiğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Fenol ve Bor Esaslı Çevre Dostu Pigmentin Deniz Araçlarında Boya Olarak Kullanılabilirliği

Araştırma Makalesi / Research Article

Şeyma OLGUN^{1*}, Metin GÜRÜ¹, Duygu YILMAZ AYDIN², Aybüke Ayşe ERTÜRK¹

¹Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

²Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 11.10.2021 ; Kabul/Accepted : 21.20.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 02.11.2021)

ÖZ

Türkiye, etrafi denizlerle çevrili bir ülke olması sebebiyle deniz araçlarında kullanılan boyalar oldukça önemli hale gelmektedir. Cu₂O₂ içeren antifouling boyaların salınınım sınırlamalarında kontrol gerekmektedir ve bakır içermeyen çevre dostu antifouling boyaların kullanımının zorunlu olacağı öngörmektedir. Deniz araçlarında kullanılan antifouling boyalarda pigmenti ilk olarak milli kaynaklardan sentezlenecek olup antifouling boyalarda piyasasındaki ihtiyaç karşılanmış olacaktır. Bu çalışmada ilk olarak özel bor bileşiklerinden biri olan fenil floroborat sentez parametreleri belirlenerek daha sonra elde edilen pigmentin boyada kullanılabilirliğini ve disk yöntemi ile antibakteriyel özelliğini test edilmiştir. Yaş yöntem ile fenil floroborat sentezinde reaktant olarak fenol ve floroborik asit kullanılmış olup H₂SO₄ katalizör olarak tercih edilmiştir. Reaktant mol oranı ((nC₆H₅OH / nHBF₄) = 1:1; 1,5:1; 2:1 ve 2,5: 1), sıcaklık (30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C) ve reaksiyon veriminde etkili reaksiyon süresi sentez parametreleri olarak incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için FT-IR ve BF₄⁻ iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Fenil floroborat, reaktant mol oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi sırasıyla 2:1, 35 °C ve 90 dakika olduğunda % 62 verimle sentezlenmiştir. Pigment epoksi tür bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling boyalarda dönüştürülmüş olup deniz suyunda bekletildiğinde boyalarda formunu korumuştur. Antibakteriyel aktivite, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak incelenmiş olup boyalarda formunu korumuştur. Antibakteriyel aktivite, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak incelenmiş olup boyalarda formunu korumuştur.

Anahtar Kelimeler: Fenil floroborat, bor, antifouling boyalarda.

Usability of Phenol and Boron-Based Eco-Friendly Pigment as Paint for Marine Vehicles

ABSTRACT

Due to the fact that Turkey is a country surrounded by seas, the paints used in marine vehicles become very important. It is necessary to control the emission limitations of antifouling paints containing Cu₂O₂ and it is foreseen that the use of eco-friendly antifouling paints that do not contain copper will be mandatory. The antifouling paint pigment used in marine vehicles will first be synthesized from national sources and thus the need in the antifouling paint market will be met. In this study, firstly, the synthesis parameters of phenyl fluoroborate, one of the special boron compounds were determined and then the usability of the obtained pigment in paint and its antibacterial properties were tested with the disc method. Phenol and fluoroboric acid were used as reactants in the synthesis of phenyl fluoroborate by wet method and H₂SO₄ was preferred as catalyst. Mole ratio of reactant ((nC₆H₅OH / nHBF₄) = 1:1; 1,5:1; 2:1 and 2,5:1), temperature (30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C) and reaction time that affect the reaction yield as synthesis parameters were investigated. FT-IR and BF₄⁻ ion selective electrodes were used for characterization studies. Phenyl fluoroborate was synthesized with 62% yield at a mole ratio of reactants of 2:1, 35 °C and 90 minutes. The pigment was converted into a solvent-based antifouling paint with an epoxy type binder and kept its paint form when immersed in sea water. Antibacterial activity was investigated using the agar disc diffusion method, and while the antibacterial property due to diffusion was not observed in the paint sample, the phenyl fluoroborate pigment showed antibacterial property.

Keywords: Phenyl fluoroborate, boron, antifouling paint.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Cam, seramik, temizlik- deterjan, tarım ve metalürji gibi birçok alanda kullanılan bor ürünleri, ülke ekonomileri için büyük önem taşımaktadır. Doğada 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır olup ticari açıdan önem taşıyanlar;

tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit ve hidroborasittir. Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'de en çok bulunan bor mineraleri tinkal ve kolemanittir [1, 2]. Ham ve rafine ürünler dışında yüksek teknoloji kullanılarak üretilen özel bor bileşikleri çeşitli sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bu ürünlerden en geniş kullanım alanına sahip olanlar; elementel bor, çinko borat, bor fosfat, bor triklorür, bor nitür, ferrobor, bor karbür, sodyum bor hidrür, floroborik asit ve floroboratlardır [3,4]. Metal floroboratlar; floroborik asit ve metal tuzlarının veya borik asit ya da hidroflorik asidin metal

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : seyma.olgun1@gazi.edu.tr

tuzları ile reaksiyonundan elde edilirler [5, 6, 7]. Ayrıca metal florür ve elementel borun katı faz reaksiyonu ile de elde edilebilmektedirler [8, 9]. Floroboratlar tekstil sektöründe alev geciktirici; çeşitli reaksiyonlarda katalizör; böcek ve mantarlara karşı pestisit; kaplama çözeltilerinde ve ayrıca camlarda optik özellik artırıcı olarak kullanılmaktadır [10].

Deniz araçlarının su içinde kalan kısımlarına yapışarak büyüyen deniz canlılarının (kabuklu, alg, mikroorganizma, vb.) oluşturduğu tabakaya fouling denmektedir. Yakıt tüketimi, hava kirliliği, işgalci türlerin taşımımı ve taşıt yüzeyinde tahribat gibi fouling oluşumunun birçok zararı vardır ve bu olumsuz etkileri engellemek amacıyla deniz araçlarında antifouling boyalar kullanılmaktadır [11]. Hareket halindeki gemide sürtünme direncini dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmak için yüzey oldukça pürüzsüz olmalıdır. Bu da bitkiler ve hayvanlar gibi deniz organizmalarının yüzeye bağlanması önleme ihtiyacı oluşturmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda deniz taşıtlarına uygulanan antifouling boyalar sadece su altı alanlarının kirlenmesini engellemek kalmamalı, yeni ortaya çıkan yönetmeliklere ve mevzuata uygun olarak yapılmalı ve ayrıca deniz suyuna biyosit salmamalıdır [12]. Gemi gövdelerinde kirlenmeyi önlemek için kurşun, arsenik, cıva gibi zehirli maddelerin biyosit olarak kullanımını çevresel riskler oluşturmalarından dolayı yasaklanmıştır [13]. 1960'larda gelişen kimya endüstrisi ile antifouling amaçlı metalik bileşiklerin araştırılması sonucu tribütütin (TBT) keşfedilmiştir [14]. TBT'nin etkili bir şekilde kullanılmasının en önemli nedeni düşük konsantrasyonlarda bile etkili olmasıdır. Ancak yararlı organizmalara olan toksik etkileri ve insanların besin zincirine kadar uzanan zararlı etkilerinden dolayı IMO tarafından 1 Ocak 2003'ten itibaren TBT içeriği antifouling boyaların kullanımı yasaklanmıştır [15]. Daha verimli, biyosit içermeyen ürünler geliştirilene kadar, sınırlı verimliliklerine rağmen bakır bazlı antifouling boyalar çevresel olarak kabul edilebilir tek alternatif gibi görülmektedir [12]. Ancak yüksek bakır konsantrasyonlarının deniz ortamındaki zararlı etkileri konusunda bazı endişeler bulunmaktadır. Genel olarak, Çevresel Kalite Standartlarının üzerindeki bakır konsantrasyonlarının, çeşitli omurgasız filmlerinde bir dizi alt öldürücü etkiye ve hatta erken yaşam evrelerinde öldürücü etkilere neden olması beklenmektedir [16].

Antifouling boyalarda zararlı maddelerin yasaklanması, standartlara uygun ve hem tüketicilere hem de su ortamına karşı ihmäl edilebilir olumsuz etkilere sahip yeni antifouling boyaların geliştirilmesini gerektirmektedir [14].

Bu çalışmada üretimi henüz gerçekleşmeyen bor uç ürünlerinden biri olan fenil floroborat pigmenti ilk defa sentezlenmiş olup epoksi tür bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling boya haline dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Öncelikle fenil floroborat pigmenti, yaş yöntem ile sentezlenip karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmişdir. Üretilen pigment, boya haline dönüştürülp uygulanabilirliği ve agar disk difüzyon

yöntemi ile antibakteriyel aktivitesi test edilmiştir. Uluslararası Denizcilik Örgütünün (IMO) ideal antifouling boyadan beklenileri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. IMO'nun ideal bir antifouling boyadan beklenileri (IMO's expectations from an ideal antifouling paint)

2. MATERİYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada fenil floroborat yaş metod ile sentezlenmiştir. Yaşı sentez yöntemi verimli, basit, hızlı, yüksek düzeyde kontrol edilebilir, ölçeklenebilir ve herhangi bir saflaştırma adımı gerektirmeyen bir yöntemdir. Reaktant olarak fenol (%99,9 saflıkta Carlo Erba), floroborik asit (%50 saflıkta Merck) ve katalizör olarak sülfürik asit (%95-98 saflıkta Merck) kullanılarak yaş yöntemle fenil floroborat elde edilmiş olup reaksiyon Eş. 1'de verilmiştir.



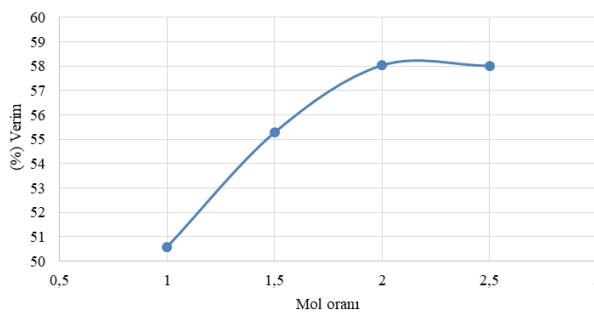
Reaksiyon kabının tipi, reaksiyon esnasında floroborik asidin korozif etkilerini önlemeye önemlidir. Bu yüzden teflon reaktörler tercih edilmiştir. Reaksiyona göre $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{HBF}_4$ mol oranı (1:1; 1,5:1; 2:1 ve 2,5:1), sıcaklık (30°C , 35°C , 40°C , 50°C , 60°C) ve reaksiyon süresi sentez parametreleri olarak belirlenmiştir. Deneyler karıştırma hızı 400 rpm (rotation per minute) ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken süre 120 dakika olacak şekilde sabit şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Deney süresi sonunda ürün soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra derin dondurucuda soğutularak kristal haline gelmesi sağlanmıştır. Eş. 1'de verilen reaksiyon denklemine göre olabileceği teorik fenil floroborat miktarı hesaplanıp üretilen ürünün miktarından, mol oranının verime etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için FT-IR (Jasco FT-IR-480+) ve BF_4^- iyon seçici elektrot (Mettler Toledo DX287) kullanılmıştır. Sentezlenen fenil floroborat pigmenti, adezyon artırma açısından önemli olan epoksi tür bağlayıcı ile solvent bazlı antifouling boya haline dönüştürülmüştür. Elde edilen boyalar yedi ay tuzu deniz suyunda bekletilmiştir

ve agar disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal aktivite, *E. coli* bakterisinde değerlendirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

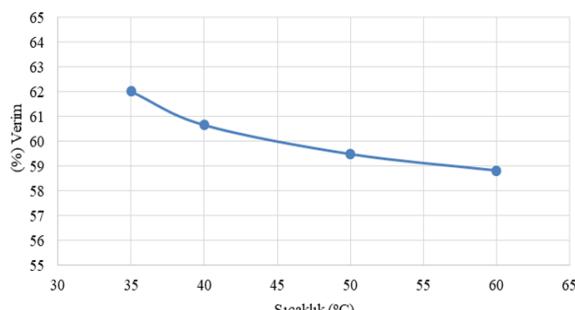
Fenil floroborat sentezi

Deneysel çalışmanın ilk kısmında değişik parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Fenil floroborat sentezinde optimum mol oranını belirlemek için $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 400 rpm'de $\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{nHBF}_4$ oranı 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 olduğu durumlarda çalışılmış olup tüm mol oranlarında kristal oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat fenol miktarı ne kadar yüksekse verimin de o kadar yüksek olduğu belirlenmiştir. Mol oranının verim üzerindeki etkisi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi mol oranı 2:1 olduğunda en yüksek verim %58 olarak elde edilmiştir. Daha sonraki deneylere, $\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{nHBF}_4$ 'ün molar oranı 2:1 alınarak devam edilmiştir.



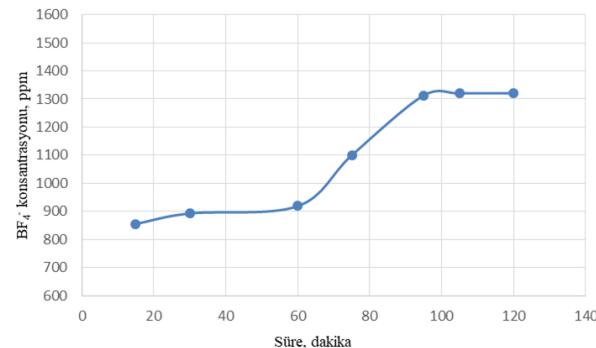
Şekil 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{HBF}_4$ molar oranının reaksiyon verimine etkisi (The effect of $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{HBF}_4$ molar ratio on reaction yield) ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 400 rpm)

Optimum mol oranı ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{HBF}_4$:2/1) belirlendikten sonra deneylere farklı sıcaklıklarda ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) devam edilmiş ve sıcaklığın verim üzerine olan etkisi incelenmiştir. Fenolun $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de floroborik asit içerisinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın verim üzerine etkisi Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi en yüksek verim $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta %62 verimle fenil floroborat sentezi gerçekleşmiştir. Ancak $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen verim oldukça yakındır. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fenolun çok daha hızlı çözündüğünü göz önünde bulundurularak optimum sıcaklık $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak kabul edilmiştir.



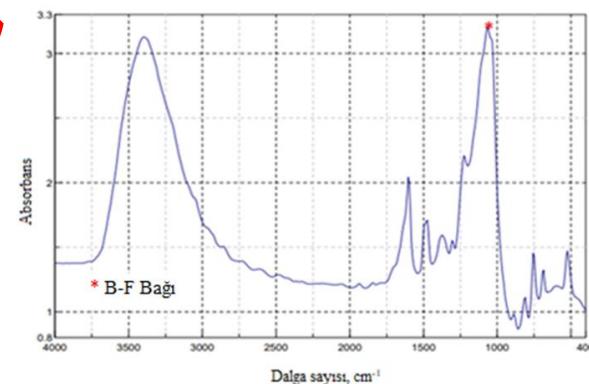
Şekil 3. Sıcaklığın reaksiyon verimine etkisi (The effect of temperature on reaction yield) ($(\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$: 2/1), 400 rpm)

$\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$ oranı 2/1 ve sıcaklık $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğunda, karışımından belirli aralıklarla 1 ml numune alınarak 300 ml'ye seyreltilmiştir ve BF_4^- konsantrasyonu BF_4^- iyon seçici elektrot yardımı ile iyon metrede okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun 90 dakika sonra yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlemlenmiştir. Optimum reaksiyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonun zamanla değişimi Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Reaksiyon süresinin floroborat iyon konsantrasyonuna etkisi (The effect of reaction time on fluoroborate ion concentration) ($(\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$): 2/1, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400 rpm)

Sentezlenen fenil floroborat, Fourier transform spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. B-F bağınnın karakteristik FT-IR absorpsiyon bandının $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu literatürden belirlenmiştir [17]. FT-IR spektrümünde $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ arasında B-F piki gözlemlenmiştir ve sentezlenen ürünün optimum koşullarda FT-IR spektrumu Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Sentezlenen fenil floroboratin FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of synthesized phenyl fluoroborate) ($(\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{nHBF}_4$): 2/1, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400 rpm)

Sentezlenen fenil floroboratin boyaya dönüştürülmesi

Çalışmanın bu aşamasında 2:1 mol oranında $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde sentezlenen fenil floroborat pigmentleri epoksi reçine kullanılarak boyaya formuna dönüştürülmüştür. Kristal halindeki fenil floroborat pigmenti toluen ile çözüllererek eklenmiş olup tuzlu suya dayanıklı sertleştirici tercih edilmiştir.

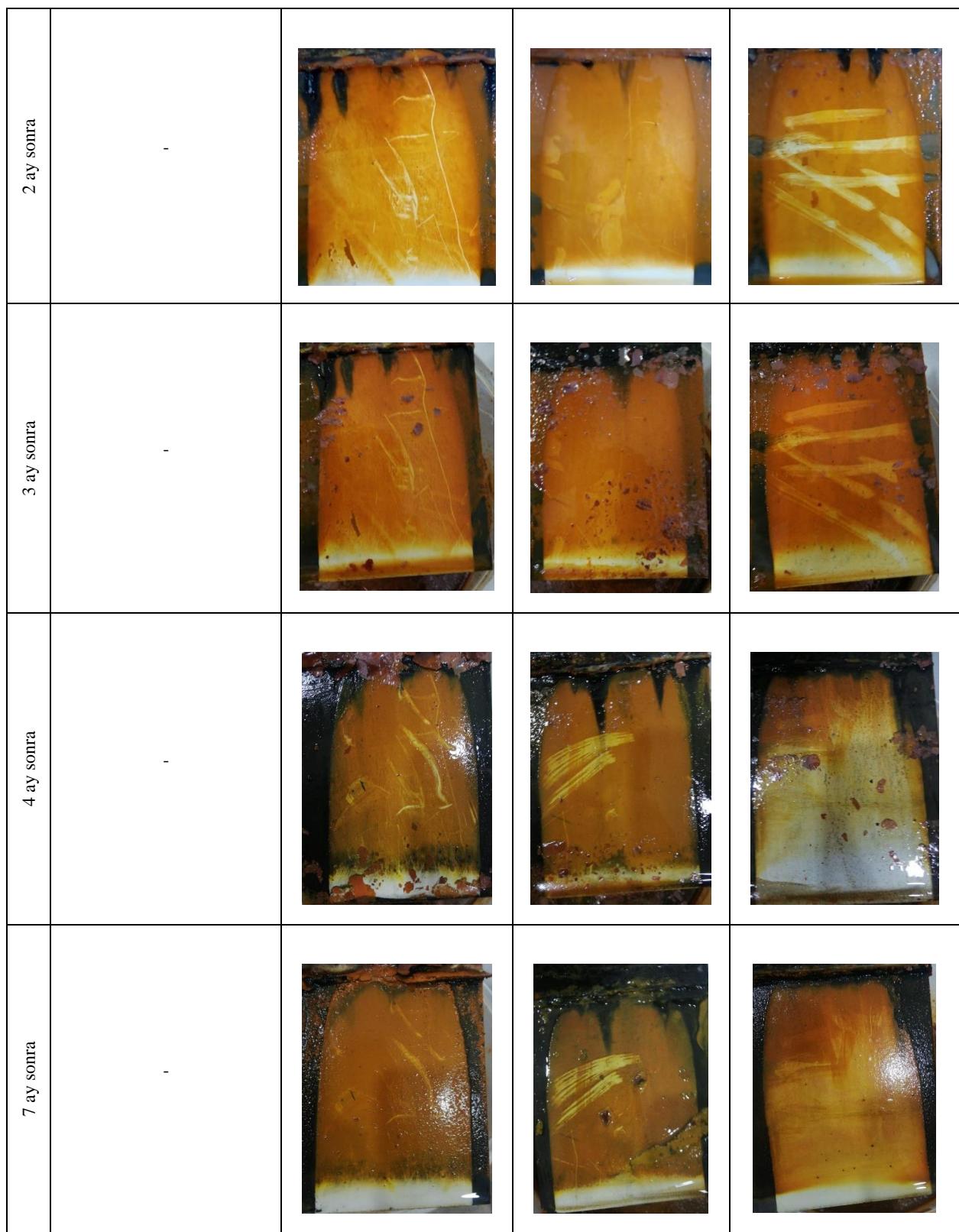
Oluşturulan boyalı aplikatör yardımıyla metal levhalara çekilmiş ve kuruması beklenmekten sonra örtme gücüne bakılmıştır. Hazırlanan numunelerin standart boyanın sahip olduğu örtme gücüne sahip oldukları tespit edilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 2:1 mol oranında 35 °C ve 40 °C sıcaklıkta sentezlenmiş fenil floroborat numuneleri köpürme sorunu yaşanmadan boyalı formuna dönüştürülebilmiştir. Fenil floroborat pigmenti ile hazırlanan boyalarda ISO 15181-2:2007 standardına göre bakır iyonu derişiminin tayini yapılmış boyanın bakır içermediği gözlenmiştir. Fenol floroborat katkılı boyalı muamele edilmiş levhalar tuzlu deniz suyunda bekletilerek belirli aralıklarla kontrol edilmiştir. 1. numunedeki boyalı bir ay içerisinde yüzeyden soyulmuştur ancak diğer üç numunedeki herhangi bir problem çalışmamış olup belirli aralıklarla incelemeler devam etmiştir. Epoksi içeren antifouling boyalı formülasyonu Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. %2 Fenil floroborat katkılı antifouling boyası içeriği
(Content of 2% phenyl fluoroborate added
antifouling paint)

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

10

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



Şekil 6. Fenil floroborat katkılı boyalı muamele edilmiş metal levhaların deniz suyunda farklı sürelerde bekletildikten sonraki görüntüleri (Images of metal sheets treated with phenyl fluoroborate added paint after being kept in sea water for different periods)

Agar disk difüzyon yöntemi

%2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın ve ham fenil floroboratın antibakteriyel aktivitesi, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (+) antibiyotikli süzgeç kağıdı, (-) bor içermeyen epoksi boyanın, F₁ ise %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın numunelerini içermektedir. Antimikrobial aktivitesini belirlemek için numunelerin çevresindeki inhibisyon bölgeleri dikkate alınmaktadır. 37 °C'de 18 saat *E.coli* bakterisinde, (+) kontroller net bir şekilde antibakteriyel inhibisyon bölgeleri göstermektedir.



Şekil 7. Antibakteriyel test sonuçları (a) %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın numunesi uygulanan bölge (b) ham fenil floroborat uygulanan bölge
(Antibacterial test results (a) 2% phenyl fluoroborate added antifouling paint sample applied area (b) raw phenyl fluoroborate applied area)

Şekil 7'de görüldüğü üzere %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın numunelerinde difüzyon kaynaklı antibakteriyel etki gözlenmezken, ham fenil floroborat inhibisyon bölgesi oluşturarak antibakteriyel aktivite göstermiştir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, fenil floroborat 2:1 reaktant mol oranı ve 35 °C şartlarında %62 verimle sentezlenmiştir. Optimum reaksiyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Sentezlenen fenil floroborat pigment olarak kullanılarak hazırlanan boyalar metal levhalara uygulanmış yedi ay sonunda boyanın formunu korumuştur. %2 fenil floroborat katkılı antifouling boyanın ve ham fenil floroboratın antibakteriyel aktivitesi, agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ham fenil floroborat, inhibisyon bölgesi oluşturarak antibakteriyel aktivite göstermiştir. Bor ürünlerinin en önemli avantajlarından biri de balık türü deniz canlılarına ve insanlara karşı zararsız olmalarıdır. Yüksek teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda bor kullanımının artması, borun bir hammadde olarak kullanılmasını ve değerini daha da arıtmaktadır. Floroboratlar çevre kirliliğine ve insanlar üzerinde toksik etkilere neden olmadıkları için endüstriyel uygulamalarda kullanıma uygundurlar ve dış piyasada çok yüksek fiyatlara satılmaktadır. Ancak çalışmamız kapsamında fenil floroborat sentezi

hammadde maliyetine göre çok daha düşük bir fiyata mal edilmiştir. Fenil floroboratin başarılı bir şekilde boyaya dönüştürülmesi, boyanın uzun süre koruması ve sentezlenen ürünün antibakteriyel özellik göstermesi biyosit içermeyen yeni nesil antifouling boyalar için umut verici olmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenmiştir. Boya uygulama çalışmaları Kardelen Boya ve Kimya San. Ltd. Şti. tarafından yürütülmüştür.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI

(DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirdiğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI

(AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Metin Gürü: Sonuçları analiz etmiş ve makalenin yazımına katkı sağlamıştır.

Seyma Olgun: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazımına katkı sağlamıştır..

Duygu Yılmaz Aydın: Sonuçları analiz etmiş ve makalenin yazımına katkı sağlamıştır..

Aybuke Ayşe Ertürk: Deneyleri yapmış ve sonuçların analizine katkı sağlamıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yünlü, K. "Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları. ", [Boron: Its Compounds Synthesis Methods, Properties and Applications] *Aydılık Advertising Agency*, Ankara, (2019).
- [2] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı "Bor Sektor Raporu", 5/2021, 1-37.
- [3] İpek, D., "Bakır floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği [Synthesis of copper fluoroborate and usability as flame retardant]", (*Yüksek Lisans Tezi*), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2018).
- [4] Aydın, D. Y., "Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği [Synthesis of zinc fluoroborate and usability as flame retardant]", (*Yüksek Lisans Tezi*), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2015).
- [5] Gürü, M., Güngör, G., Aydın, D. Y., Çakanyıldırım, Ç., "Calcium fluoroborate synthesis, determination of kinetics and flame retardant properties", *Boron*, 6: 326-331, (2021).
- [6] Aydın, Y. D., Gürü, M., Akkurt, M., "Investigation Of Synthesis Parameters Of Antimony Fluoroborate And Its Usability As A Flame Retardant For Cellulosic Fabrics", *Cellulose Chem. Technol.*, 55 (7-8): 893-900, (2021).

- [7] Ceyhan, A. A., Bağcı, S., Baytar, O., Şahin, Ö., “Ammonium fluoroborate production and determination of production parameters”, *Boron*, 5: 63-72, (2020).
- [8] Aydin, Y. D., Gürü, M., İpek, D., Özyürek, D., “Obtainment of copper(II) fluoroborate by high-energy impacted ball-milling”, *Acta Physica Polonica A*, 135: 888-891, (2019).
- [9] Aydin, Y. D., Gürü, M., İpek, D., Özyürek, D., “Synthesis and characterization of zinc fluoroborate from zinc fluoride and boron by mechanochemical reaction”, *Arabian Journal of Science Engineering*, 42: 4409-4416, (2017).
- [10] Biberoğlu, R., “Kobalt floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği [Synthesis of cobalt fluoroborate and usability as flame retardant]”, (*Yüksek Lisans Tezi*), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2020).
- [11] Okay, O., “Antifouling İçeren Gemi Boyalarının Uluslararası Kurallar ÇerçEVesinde Kirletici Etkilerinin İncelenmesi”, *Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu*, (2004).
- [12] Almeida, E., Diamantino, T. C., and de Sousa, O., “Marine paints: the particular case of antifouling paints”, *Progress in Organic Coatings*, 59:2-20, (2007).
- [13] Chambers L.D., Stokes K.R., Walsh F.C. and Wood R.J.K., “Modern approaches to marine antifouling coatings”, *Surface & Coatings Technology*, 201: 3642–3652, (2006).
- [14] Löschau, M., Kratke R., “Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints”, *Environmental Pollution*, 138: 260-267, (2005).
- [15] Ercan M., “Bor Akrilat Bazlı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonları ve Antifouling Deniz Boyalarında Kullanımı”, (*Yüksek Lisans Tezi*), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2016).
- [16] Yebra, D. M., Kiil, S., and Dam-Johansen, K., “Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, pp. 75-104, (2004).
- [17] Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D., & Sabatino, P., “Coordinated water/ anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium(II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans-[(Cy₃P)₂Pd(H)(H₂O)]BF₄ (Cy=cyclohexyl)”, *Organometallics*, 10(4): 1038-1044, (1991).

ERKEN Görünüm