

100
TÜRKİYE CUMHURİYETİ'NİN YÜZÜNCÜ YILI

Malzeme Biliminde Güncel Yaklaşımlar

Editör
İLYAS KARTAL



BİDGE Yayınları

Malzeme Biliminde Güncel Yaklaşımlar

Editör: Doç. Dr. İlyas KARTAL

ISBN: 978-625-372-223-4

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 25.06.2024

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya /
Ankara



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	3
Ultrasonik Atomizasyonla 316L Tozu Üretiminde İşlem Parametrelerinin Görünür Yoğunluğa Etkisinin İncelenmesi.....	4
İnayet Burcu TOPRAK	4
Biyopolimer Malzemelerin Biyosensör Tasarımındaki Rolü ve Gelecek Perspektifi	18
Özgün UZ	18
Cem GÖK.....	18
Özge TÜZÜN ÖZMEN	18
Metal Esaslı Nanopartiküllerin Biyosentezi Ve Karakterizasyon Teknikleri.....	46
Sena SARITOP.....	46
Gizem KARABULUT ŞEVK	46
Nuray BEKÖZ ÜLLEN.....	46
Selcan KARAKUŞ	46
Uzay ve havacılık endüstrisinde kullanılan ileri kaynak teknikleri ve uygulama alanları	120
Seyedsina ALYASİN	120
Gizem KARABULUT ŞEVK	120
Nuray BEKÖZ ÜLLEN.....	120
Boksit ve Boksit İlişkili Cevherlerden Nadir Yer Elementi Kazanımına Genel Bir Bakış	162
Turan UYSAL	162
Epoksi Bazlı Kompozitlerde Kullanılan Sentetik Elyaf lar	187
İlyas KARTAL	187
Aslıhan AVŞAR	187

BÖLÜM I

Ultrasonik Atomizasyonla 316L Tozu Üretiminde İşlem Parametrelerinin Görünür Yoğunluğa Etkisinin İncelenmesi

İnayet Burcu TOPRAK¹

Giriş

Eklemeli imalat, tasarım özgürlüğünü genişleterek, malzeme kullanımını optimize ederek ve enerji verimliliğini artırarak endüstrilere esnek, verimli ve çevre dostu üretim süreçleri sağlama potansiyeline sahiptir. Farklı eklemeli imalat metotları, çeşitli sektörlerin imalat taleplerini karşılamak için geliştirilmiştir. Her bir yöntemin kendine özgü avantajları ve kullanım alanları vardır. Hangi yöntemin seçileceği, malzeme gereksinimleri, parça geometrisi, hassasiyet, üretim hızı, maliyet, malzeme özellikleri, prototip veya üretim gereksinimleri, ve teknolojik yetenekler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Havacılık ve savunma sektörlerinde kullanılan eklemeli imalat yöntemleri arasında Seçici Lazer Erime

¹ Öğr.Gör.Dr., Akdeniz Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu , Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Antalya/Türkiye, Orcid: 0000-0002-0894-5573, ibmutlu@akdeniz.edu.tr

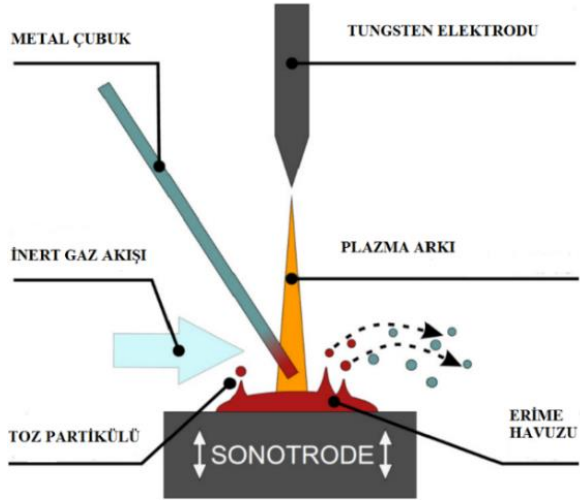
(SLM), Elektron Demeti Erime (EBM), Lazerle Metal Ekleme (DMLS), Seçici Lazer Sinterleme (SLS), Elektron Işınli Metal Ekleme (EBAM) ve LENS (Lazerle Metal Ekleme) yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin temel hammaddesi metal tozudur. Metal tozunun, yüksek akış özelliklerine, küresel partikül şekline, düşük poroziteye, yüksek kimyasal saflığa, kaliteli partikül yüzeyine ve düzgünlüğüne sahip olması beklenmektedir (Karakılınç, Yalçın & Ergen, 2019). Toz özellikleri, nihai ürünün kalitesi, performansı ve ekonomik başarısı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Başcı & Yamanoglu, 2019; Spierings & Herres, 2011). Toz üretim yöntemleri genellikle dört ana kategori altında incelenmektedir: mekanik, kimyasal, elektrolitik ve atomizasyon (Karakılınç, Yalçın & Ergen, 2019). Atomizasyon, metal tozu üretimi için en uygun yöntem olarak belirlenmiştir (Dawes, Bowerman & Trepleton, 2015; Kassym & Perveen, 2020). Gaz, su, santrifüj ve plazma atomizasyonu yaygın olarak kullanılan atomizasyon yöntemleridir (Başcı & Yamanoglu, 2019). Bu süreçlerin her birinde, farklı özelliklere sahip toz elde edilmektedir (Dawes, Bowerman & Trepleton, 2015). Ayrıca, üretim yöntemine ait parametrelerdeki değişimin, toz özelliklerini etkilediğini gösteren çalışmalarda bulunmaktadır (Uslan & Küçükarslan, 2010; Akkaş, Çetin & Boz, 2018; Akkaş, Akra, Çetin & Boz, 2019; Çetin, Akkaş & Boz, 2020; Mathias, Andreoli & Gargarella, 2023). Gaz atomizasyonu, diğer yöntemlere kıyasla yaygın olarak kullanılmaktadır (Luo ve ark., 2024). Bu yöntem ile elde edilen tozlar genellikle küresel veya küresel şekle yakın bir yapıya ve eklemeli imalatla kullanılabilen partikül boyutlarına sahiptir (Popovich & Sufiiarov, 2016). Ancak, tozların geniş partikül boyut dağılımına sahip olması eklemeli imalat için uygun değildir (Luo ve ark., 2024). Geniş partikül boyut

dağılımı, iç yapının farklı bölgelerinde topaklaşma, birleşmeme ve yapı içinde porozitelere sebep olabilir (Akyıldız & ark., 2023). İstenen partikül boyut dağılımı ve akışkanlık özelliklerini elde etmede ultrasonik atomizasyonun başarılı bir yöntem olduğunu açıklayan çalışmalar bulunmaktadır (Bielecki, Kluczyński & Słoboda, 2021; Bałasz & ark., 2023). Eklemeli imalatla mekanik özellikleri iyi bir ürün elde etmek için kullanılacak metal tozunun küreselliğinin yüksek olması gerekmektedir. Ultrasonik atomizasyon ile üretilen tozlar, gaz atomizasyonu yöntemiyle elde edilen tozlara kıyasla daha dar bir parçacık boyut dağılımına ve yüksek küresellik özelliklerine sahiptir. Bu özellik, tozların akışkanlık değerini artırmaktadır. Tozların maksimum yüzey alanına sahip olması, eklemeli imalatla daha iyi ısı absorpsiyonu sağlayarak enerji kullanımındaki verimi yükseltmektedir. Bu yöntemle üretilen tozların boyutu, çeşitli proses parametrelerine bağlı olarak değiştirilebilmektedir (Akyıldız & ark., 2023). Toz boyutunu etkileyen en önemli parametre titreşim frekansıdır (Alavi & Harimkar, 2017). Ergiyik metale ulaşan ultrasonik dalganın frekansı ile ortalama partikül boyutu ters orantılıdır. Tozların yüksek görünür yoğunluk değerleri sayesinde morfolojilerinde daha az poroziteye sahip olmaları, son ürünün mukavemet değerini artırmaktadır (Akyıldız & ark., 2023). Ultrasonik atomizasyon yöntemi, üretimde daha verimli toz elde edilmesi ve düşük inert gaz tüketimi sayesinde, gaz atomizasyonuna kıyasla maliyet açısından rekabetçi bir alternatif sunmaktadır. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, ultrasonik atomizasyon geniş bir malzeme yelpazesini etkili bir şekilde atomize edebilmekte ve hazırlanan toz miktarına yönelik minimum kısıtlamalar bulunmamaktadır. Bu özellikler, ultrasonik atomizasyon yöntemini oldukça avantajlı kılmaktadır.

Bu çalıřmada, ultrasonik atomizasyon teknolojisini kullanan, türünün ilk kompakt cihazı olan ATO ile 316L tozu üretilmiřtir. Aynı cihaz kullanılarak yapılan literatür alıřmaları (Bielecki, Kluczyński & Słoboda, 2021; Bałasz & ark., 2023; Grzelak & ark., 2022; Hinrichs & ark., 2021; Monti & ark., 2023) incelendiėinde üretim parametrelerinin toz özelliklerine etkisinin incelenmediėi grlmřtir. Bu doėrultuda, Taguchi ve Varyans Analizi (ANOVA) yaklařımları kullanarak belirlenen iřlem parametrelerinin görünür yoėunluk üzerindeki etkisi arařtırılmıřtır.

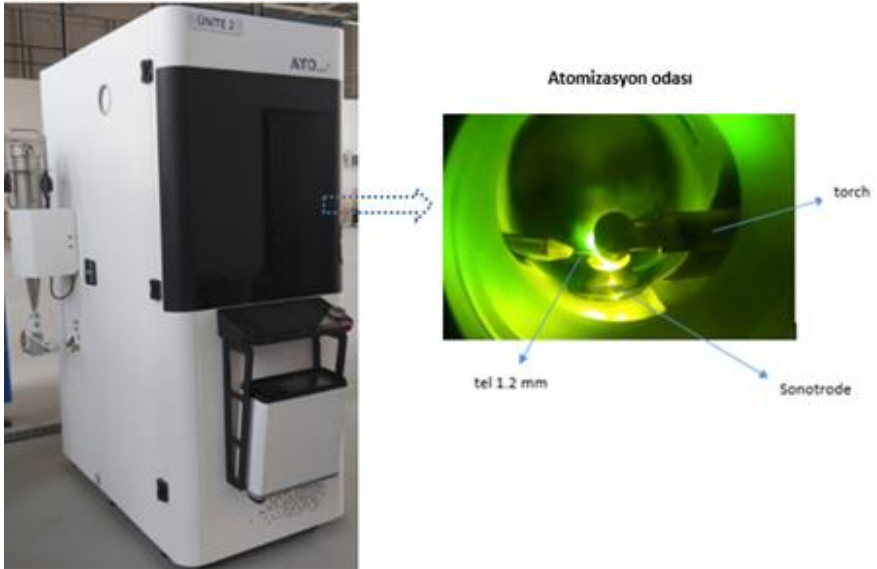
1. Materyal ve Metod

Çalışmada, Türkiye'de sadece Gazi Üniversitesi Eklemeli İmalat Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde (EKTAM) bulunan 20 KHz alışma frekansına sahip ATO Lab+ metal tozu atomizeri (3D Lab. Polonya) kullanılmıştır. Bu cihaz, hammaddeyi elektrik arkı ile ergiterek, ergiyik metal malzemeleri yüksek frekansta titreşen ultrasonik dalgalar yardımıyla ince partiküllere dönüştürmektedir (Bkz. Toprak, 2024). şekil 1' de ATO cihazının çalışma prensibi, şekil 2'de ATO metal tozu atomizeri ve atomizasyon odası görülmektedir.



Şekil 1. ATO ultrasonik atomizasyon şeması

Kaynak: Hinrich & ark., 2021



Şekil 2. ATO cihazı ve Atomizasyon odası

ATO cihazı kullanılarak gerçekleştirilen 316L tozu üretiminde üç parametre ve üç değişken seviyesi seçilmiştir. Seçilen işlem parametreleri ve parametrelere karşılık gelen değişken seviyeleri Tablo 1’de verilmiştir. Normalde, üç seviyeli üç faktörün etkilerini tam olarak belirleyebilmek için $3^3=27$ deney yapılması gerekmektedir. Ancak, Taguchi'nin deney tasarım matrislerinde ortogonal diziler kullanması, bu üç seviyeli üç faktörün görünür yoğunluk üzerindeki etkilerini sadece 9 deney ile belirlemeyi mümkün kılmaktadır. Deneyler, Taguchi L9 ortogonal tasarım matrisine göre yapılmıştır. Bu seçim, deney sayısını ve maliyetini azaltmıştır.

Tablo 1. Deney parametreleri ve seviyeleri

Faktörler	Sembol	Birim	Değişken seviyeleri
Elektrik akımı	EC	A	120 150 160
Ultrasonik titreşim genliği	UVA	%	65 70 75
Pompa akışı	MPF	%	60 65 70

Deneylerde kullanılan parametre seviyeleri, 316L için ATO cihazının üzerinde bulunan default ayarı, cihazın kullanma kılavuzunda verilen üretim önerisi ve literatür çalışması (Sajbura & Sokolowski, 2023) dikkate alınarak belirlenmiştir. Deneyler esnasında koruyucu gaz akışı 15L/dak olarak sabit tutulmuştur. Üretilen tozların görünür yoğunluk ölçümleri için Carpenter Additive Akış Ölçüm ve Görünür Yoğunluk Belirleme Cihazı kullanılmıştır. Şekil 3, görünür yoğunluk ölçümünü ve Tablo 2, her deneysel çalışmaya karşılık gelen görünür yoğunluk değerlerini göstermektedir.



Şekil 3. Görünür yoğunluk ölçümü

Deney no	EC	UVA	MPF	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)
1	120	65	60	4,50037
2	120	70	65	4,42880
3	120	75	70	4,53094
4	150	65	65	4,38900
5	150	70	70	4,42540
6	150	75	60	4,41716
7	160	65	70	4,44074
8	160	70	60	4,37840
9	160	75	65	4,37690

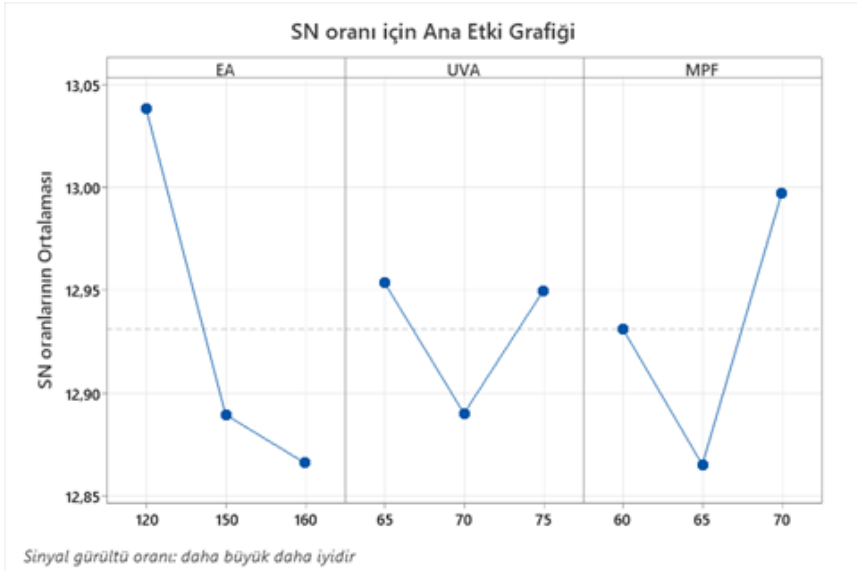
Tablo 2. L9 tasarımı ve deney sonuçları

Deneylerden elde edilen sonuçlarla, parametrelerin görünür yoğunluk üzerindeki etkisini incelemek için, Minitab 21 yazılımı kullanılarak Taguchi S/N analizi (sinyal/gürültü analizi) ve varyans analizi yapılmıştır. Bu çalışmada S/N oranlarının belirlenmesinde, maksimum görünür yoğunluk değeri aranmış ve "daha büyük daha iyi" yaklaşımı kullanılmıştır.

2. Bulgular ve Tartışma

Görünür yoğunluk için deney parametrelerinin optimum değerlerini gösteren S/N oranlarının ana etki grafiği Şekil 4' te

verilmiştir. Herhangi bir parametrenin tüm seviyeleri içinde en büyük S/N oranına sahip olan seviye, o parametre için en iyi performansın elde edildiği seviyeyi ifade etmektedir. Buna göre optimum görünür yoğunluk değeri; elektrik akımının birinci seviyesinde (120A), ultrasonik titreşim genliğinin birinci seviyesinde (%65) ve pompa akışının üçüncü seviyesinde (%70) elde edilmiştir. Tablo 3, Deney parametrelerinin Delta ve Rank (sıra) değerlerini sunmaktadır. Delta, S/N'deki maksimum ve minimum değerler arasındaki farkı ifade eder. Rank ise üretilen tozların görünür yoğunlukları üzerinde hangi değişkenin daha etkili olduğunu gösterir. Elektrik akımı, görünür yoğunluk üzerinde en büyük etkiye sahipken ultrasonik titreşim genliği diğer değişkenlere göre en düşük etkiye sahiptir. Optimum parametre seviyeleri koyu olarak belirtilmiştir.



Şekil 4. S/N sonuç grafiği

Tablo 3. Sinyal-Gürültü Oranları için Yanıt Tablosu.

Level	EC	UVA	MPF
1	13,04	12,95	12,93
2	12,89	12,89	12,87
3	12,87	12,95	13,00
Delta	0,17	0,06	0,13
Rank	1	3	2

Yapılan Taguchi analizi, görünür yoğunluk açısından en iyi sonucun hangi parametre seviyelerinde olduğunu belirlemiştir; ancak bu sonuç tek başına yeterli değildir. Parametrelerin deney sonucuna olan katkılarının yüzde olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi sonucunda parametreler için hesaplanan p değerlerinin 0.05’den küçük olması, bu parametrelerin görünür yoğunluk üzerindeki etkisinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermektedir. Tablo 4’ te verilen varyans analizi sonucu incelendiğinde görünür yoğunluğu etkileyen en önemli parametrenin %60,65’lik bir payla elektrik akımı olduğu, bunu %30,34 ile pompa akışının ve %8,83 ile ultrasonik titreşim genliğinin takip ettiği görülmektedir.

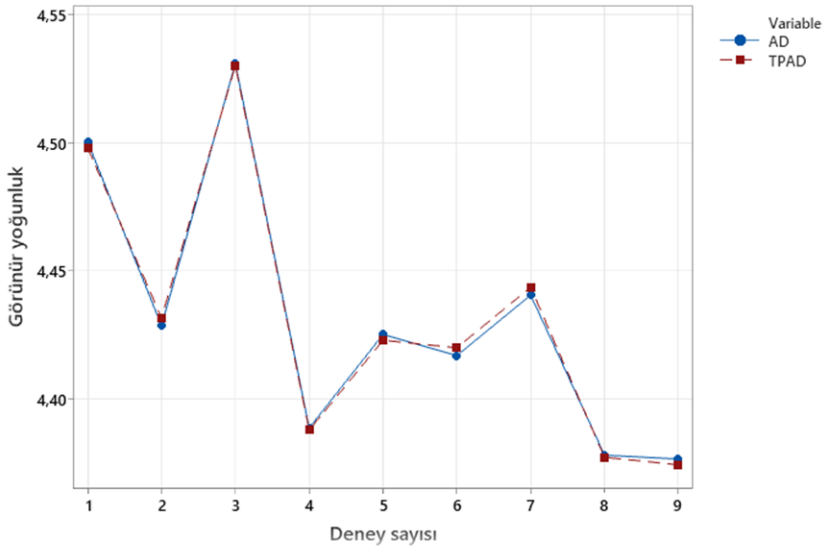
Tablo 4. S/N oranları için Varyans Analizi

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
EC	2	0,052127	0,052127	0,026063	343,71	0,003
UVA	2	0,007594	0,007594	0,003797	50,07	0,020
MPF	2	0,026079	0,026079	0,013039	171,96	0,006
Residual Error	2	0,000152	0,000152	0,000076		
Total	8	0,085951				

S=0,0087, R-Sq=%99,82, R-Sq(adj)=%99,29

Görünür yoğunluk için optimum sonuç mevcut deneylerden farklı olarak EA= 120A, UVA= %65 ve MPF= %70 üretim şartlarında elde edilmiştir. Bu parametrelerde üretilen tozun görünür yoğunluğu Taguchi tahmini ile 4.53183 g/cm³ olarak

hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen maksimum görünür yoğunluk değerini doğrulamak için belirlenen parametrelerde üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozun görünür yoğunluk değeri 4,455832 gr/cm³ ölçülmüştür. Şekil 5’ te deneylerden elde edilen görünür yoğunluk (AD) ile Taguchi tahmin değerlerinin (TPAD) karşılaştırması sunulmuştur. Aralarındaki korelasyon $r= 0,999$ dur ($p=0,000 <0,05$).



Şekil 5. Görünür yoğunluk için, Taguchi tahmin ve deney sonuçlarının karşılaştırılması

Sonuç

Bu çalışmayla, türünün ilk kompakt cihazı olan metal tozu atomizeri ATO Lab+ ile 20 KHz frekansta 316L tozu üretilmiştir. Farklı parametre seviyelerinde üretilen tozların görünür yoğunluk değerleri Taguchi ve ANOVA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Taguchi L9 ortogonal dizisi kullanılarak 27 (tam faktöriyel deney kombinasyonu sayısı) deney yerine 9 deney gerçekleştirilerek, maliyet ve süre açısından kazanç sağlanmıştır.

Maksimum görünür yoğunluk, $EC = 120A$, $UVA = \%65$ ve $MPF = \%70$ üretim şartlarında elde edilmiştir.

Varyans analizi sonucunda parametreler için hesaplanan p değerlerinin 0.05'den küçük olması, bu parametrelerin görünür yoğunluk üzerinde öneme sahip olduğunu göstermiştir. Görünür yoğunluğu etkileyen en önemli parametre $\%60,65$ lik payla elektrik akımıdır. Bunu $\%30,34$ ile pompa akışı ve $\%8,83$ ile ultrasonik titreşim genliği izlemektedir.

Taguchi metodunun verdiği optimum kombinasyon için doğrulama deneyi yapılmış ve görünür yoğunluk $4,455832 \text{ gr/cm}^3$ ölçülmüştür. Tahmin ve deney sonucu arasındaki $\%1,71$ lik hatanın üretim esnasındaki kontrol edilemeyen parametrelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

AD ve TPAD arasında 0.999 korelasyon tespit edilmiştir. Tahmin edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki korelasyon, modelin ne kadar iyi uyum sağladığını ortaya koymaktadır.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki destekleri için Gazi Üniversitesi EKTAM' a ve çalışanlarına, Görünür yoğunluk ölçümlerinin yapılmasındaki katkıları için TMC Powder Metal' e ve Sayın Semih Korkmaz'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Karakılınç U., Yalçın B. & Ergen B. (2019). Toz yataklı/beslemeli eklemeli imalatta kullanılan partiküllerin uygunluk araştırması ve partikül imalat yöntemleri. *Politeknik Dergisi*, 22(4), 801-810.

Başcı Ü.G. & Yamanoglu R. (2019). Eklemeli metal imalat teknolojileri için metal tozu üretim yöntemleri. *International Marmara Sciences Congress (Autumn)*, 1-3 Kasım, Kocaeli, 220-228.

Spierings A.B., Herres N. & Levy G. (2011). Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts. *Rapid Prototyping Journal*, 17(3), 195-202.

Dawes J., Bowerman R. & Trepleton R. (2015). Introduction to the additive manufacturing powder metallurgy supply chain. *Johnson Matthey Technology Review*, 59(3), 243-256.

Kassym K. & Perveen A. (2020). Atomization processes of metal powders for 3D. *Materialstoday: proceedings*, 26(2), 1727-1733.

Uslan İ. & Küçükarslan S. (2010). Kalay tozu üretimine gaz atomizasyonu parametrelerinin etkisinin incelenmesi. *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ*, 25(1), 1-8.

Akkaş M., Çetin T. & Boz M. (2018). Gaz atomizasyonu yöntemi ile Al12Si tozu üretimi ve karakterizasyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 9(2), 795-804.

Akkaş M., Akra K.M. Em, Çetin T. & Boz M. (2019). Gaz atomizasyon yöntemi ile Az31Mg tozu üretiminde gaz basıncının etkisinin araştırılması. *GÜFBED/GUSTIJ*, 9 (2), 215-221.

Çetin T., Akkaş M. & Boz M. (2020) Gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilen AM60 magnezyum alaşım tozunun toz karakterizasyonu üzerine gaz basıncının etkisinin araştırılması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2), 967-977.

Mathias L.E.T., Andreoli A.F. & Gargarella P. (2023). Gas atomization of A2 tool steel: Effect of process parameters on powders' physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170696.

Luo S., Ouyang Y., Lai S., Tang Z., Wu Y., Wang H. & Wang H. (2024). 3D numerical modeling of gas atomization process for powder preparation based on similarity theory. *Powder Technology*, 433, 119244.

Popovich A. & Sufiiarov V. (2016). Metal powder additive manufacturing. Igor V Shishkovsky (Ed.), New trends of 3D printing (s. 215-236). Philadelphia: InTech.

Akyıldız Y., Sarı S., Kaya O.F. & Ymanoğlu R. (2023). Ultrasonik atomizasyon: toz üretiminde alternatif bir yol. *Manufacturing Technologies and Applications*, 4(2), 81-91.

Bielecki M., Kluczyński J. & Słoboda Ł. (2021). Manufacturing of metallic powders for AM market by ultrasonic atomization method. In: *Proceedings of the Metal Additive Manufacturing Conference (MAMC 2021)*, 3-5 Kasım, Vienna.

Bałasz B., Bielecki M., Gulbiński W. & Słoboda Ł. (2023). Comparison of ultrasonic and other atomization methods in metal powder production. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 116(1), 11-24.

Alavi S.H. & Harimkar S.P. (2017). Ultrasonic vibration-assisted laser atomization of stainless steel. *Powder Technology*, 321, 89-93.

Grzelak K., Bielecki M., Kluczyński J., Szachogłuchowicz I., S'nieżek L., Torzewski J., Łuszczek J., Słoboda Ł., Wachowski M., Komorek Z., et.al. (2022). A comparative study on laser powder bed fusion of differently atomized 316L stainless steel. *Materials*, 15, 4938.

Hinrichs F., Kauffmann A., Schliephake D., Seils S., Obert S., Ratschbacher K., Allen M., Pundt A. & Heilmaier M. (2021). Flexible powder production for additive manufacturing of refractory metal-based alloy. *Metals*, 11, 1723.

Monti C., Turani M., Papis K. & Bambach M. (2023). A new Al-Cu alloy for LPBF developed via ultrasonic atomization. *Materials & Design*, 229, 111907.

Toprak İ.B. (2024). Yeni bir teknoloji: metal tozu atomizeri, ATO. 1. *Bilsel International Korykos Scientific Researches And Innovation Congress*, 27-28 Ocak, Mersin, 588-595.

Sajbura A. & Sokolowski P. (2023). Ultrasonic atomization as an novel route for the metal powder development. *Thermal Spray 2023: Proceedings from the International Thermal Spray Conference*, 22-25 Mayıs, Quebec City, 735-741.

BÖLÜM II

Biyopolimer Malzemelerin Biyosensör Tasarımındaki Rolü ve Gelecek Perspektifi

Özgün UZ¹

Cem GÖK²

Özge TÜZÜN ÖZMEN³

Giriş

Kimya, biyoloji ve mühendislik alanlarındaki bilgi birikimlerinin bir araya gelmesiyle biyolojik sistemlerden elde edilen bilgileri algılamak ve ölçmek amacıyla geliştirilen cihazlar olarak tanımlanan biyosensörler gün geçtikçe genişleyen bir uygulama yelpazesi ile birlikte sağlık, çevre ve endüstriyel sektörlerde yer bulmaktadır (Mehrotra, 2016, Bahadır ve Sezgintürk,

¹ Doktora Öğrencisi., İzmir Bakırçay Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid: 0000-0002-6752-2861, 6049005@bakircay.edu.tr

² Prof. Dr. İzmir Bakırçay Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid: 0000-0002-8949-8129, cem.gok@bakircay.edu.tr

³ Prof. Dr., İzmir Bakırçay Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid: 0000-0002-5204-3737, ozge.ozmen@bakircay.edu.tr

2015). Biyosensörlerin etkinliği ve çeşitliliği, tasarımlarındaki malzeme seçimine ve kullanılan teknolojiye bağlıdır. Bağlı olduğu temel disiplinlerdeki yeni gelişmelerle birlikte yeni özellikler kazanma fırsatı elde eden biyosensörler sürekli olarak geliştirilmekte ve yeni malzemelerle katkılanarak farklı özelliklere sahip olabilmektedir.

Son yıllarda biyosensörlerin yapısında sıklıkla kullanılmaya başlayan biyopolimerler de literatürde farklı çalışmalarla kendini göstermektedir (Sobhan vd., 2021). Biyosensörlerin temel yapı taşlarından biri haline gelen biyopolimerler, bu alandaki önemli yeniliklere öncülük etmektedir. Kitosan, aljinat, selüloz gibi biyopolimerler, doğal kaynaklardan türetilmiş veya sentetik yollarla üretilmiş biyolojik uyumlu polimerlerdir. Bu malzemeler, biyosensörlerin temel performans özelliklerini optimize ederek, biyolojik molekülleri algılamak ve analiz etmek için özel olarak tasarlanabilmektedir (Teepo vd., 2017., Márquez vd., 2017.).

Biyosensörlerin tasarım aşamasında hedeflenen özellikler arasında yüksek duyarlılık, doğru seçicilik, hızlı tepki süreleri ve stabil çalışma koşulları ön planda yer alır. Bunun yanı sıra, düşük maliyet ve geri dönüştürülebilirlik gibi avantajlar da bu cihazların günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlayan kritik faktörler arasındadır. Biyosensörlerin biyopolimer malzemelerle entegrasyonu, sağlık alanında teşhis ve izleme uygulamalarından, çevresel analizlere, gıda güvenliği kontrollerine kadar çeşitli avantajlar sunmaktadır. Daha hassas sonuçlar, taşınabilir cihazlarda kullanım kolaylığı ve biyolojik moleküllerin hızlı tespiti gibi özellikler, bu entegrasyonun getirdiği önemli avantajlar arasında yer almaktadır (Scala-Benuzzi vd., 2023).

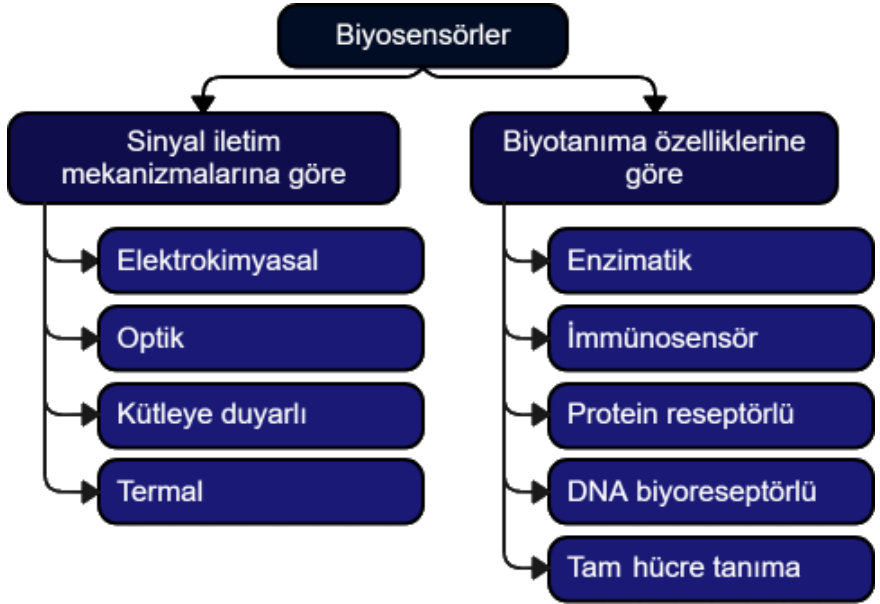
Bu araştırma çalışmasında, biyosensör teknolojisinin bu önemli gelişmeleri ve biyopolimer malzemelerin rolünü ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Biyosensör matrislerinde kullanılan çeşitli biyopolimer türlerinin özellikleri, tasarım stratejileri ve uygulama alanlarına odaklanarak, bu alandaki gelecek potansiyelini daha iyi anlamamıza katkı sağlamayı hedeflemektedir.

Biyosensörler

Biyosensörler, biyolojik ve kimyasal olayların hassas ve hızlı bir şekilde tespit edilmesini sağlayan teknolojik cihazlardır. Bu gelişmiş teknolojiyle birlikte biyosensörler günümüzde kendilerine tıp, gıda, çevre, biyoteknoloji gibi alanlarda yaygın kullanım fırsatı bulmaktadır. Biyosensörlerin kullanımı sayesinde tespit edilecek hedef moleküllerin tespit sürecinde kolaylık sağlanmaktadır.

Biyoelement ve sensör elemanlarının bir araya gelmesiyle meydana gelen biyosensörler; patojenik organizmaların, kanserojen, mutajenik ve toksik kimyasalların saptanması veya biyolojik bir etkinin raporlanması için kullanılan cihazlardır. Reaksiyonlarda istenen analitin algılanmasını sağlamak amacıyla biyosensörler kullanılabilir. Biyosensörlerin yapısını açıklamak gerekirse, bir biyolojik öge analit ile tepkimeye girer ve bu sayede biyolojik kaynaklı sinyal üretilir. Üretilen sinyal, transüder yapı sayesinde ölçülebilir hale getirilir ve değerlendirilmek üzere biyosensörden dışarı ihraç edilir.

Biyosensörlerin sınıflandırılması gerçekleştirilirken Şekil 1'de gösterildiği gibi iki farklı perspektif dikkate alınmıştır. Bu perspektiflerden ilki sinyal iletim unsurunu diğer perspektif ise biyotanıma unsurunu içermektedir.



Şekil 1. Biyosensörlerin sınıflandırılması

Biyosensörlerde Kullanılan Malzemeler

Biyosensörlerin yapı taşları arasında öne çıkan malzemeler arasında metal oksitler, karbon tabanlı malzemeler, değerli metaller, polimerler ve benzeri birçok malzeme bulunmaktadır.

Titanyum dioksit ve çinko oksit, yüksek yüzey alanları ve elektriksel özellikleri nedeniyle elektrokimyasal biyosensörlerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, değerli metaller, özellikle altın ve gümüş nanopartiküller, yüksek iletkenlikleri ve biyolojik materyallerle uyumlu olmaları nedeniyle optik ve elektrokimyasal sensör uygulamalarında sıklıkla tercih edilir.

Karbon tabanlı malzemelerde ise grafen, karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler, yüksek yüzey alanları ve benzersiz elektriksel özellikleri nedeniyle biyosensör platformları için örnek

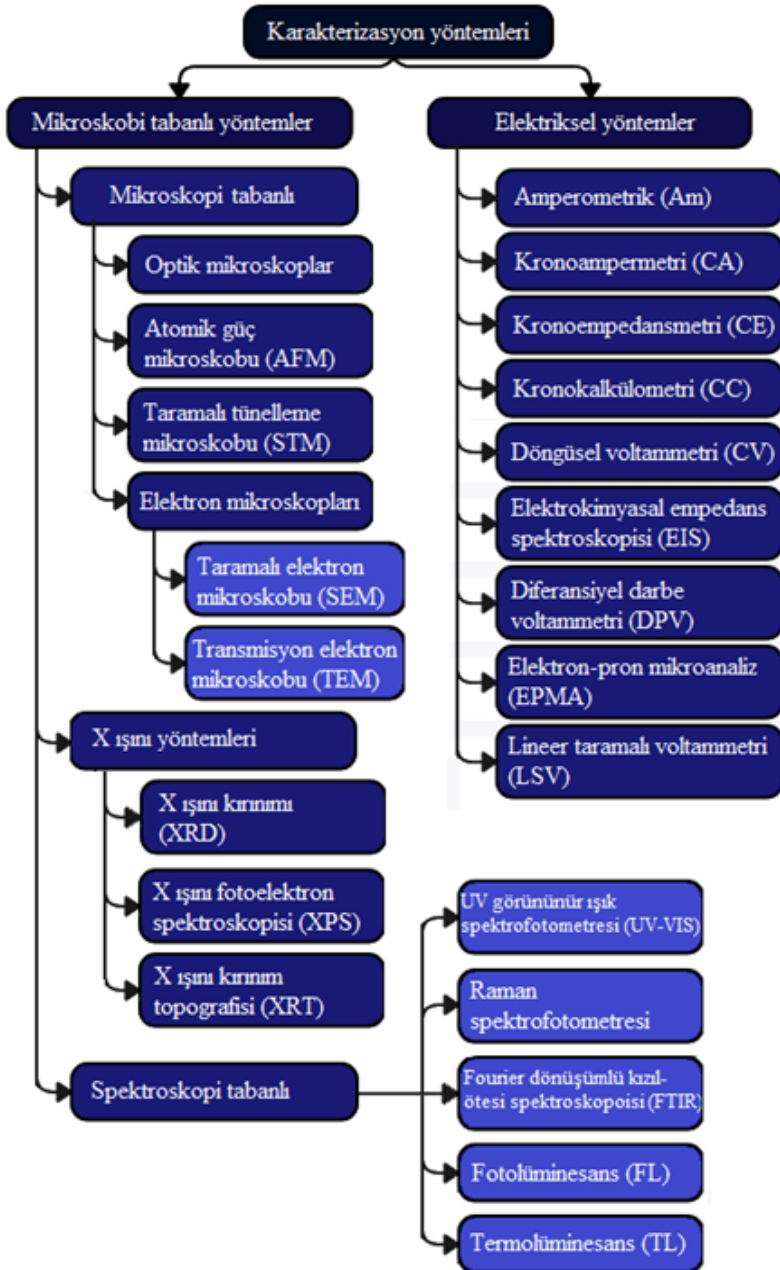
olarak gösterilebilirler. Bu karbon bazlı malzemeler, biyoözell reseptörlerin immobilizasyonu için uygun yüzeyler sunar.

Polimerler de biyosensörlerin temel malzemelerindendir. Özellikle biyopolimerler, çevre dostu ve biyolojik olarak uyumludur. Nişasta, selüloz ve proteinler gibi biyopolimerler, sensör platformlarında kullanılarak biyolojik algılamayı artırmak ve sensör performansını optimize etmek için özelleştirilebilir.

Bu malzemelerin etkili bir şekilde bir araya getirilmesi, biyosensörlerin yüksek duyarlılık, seçicilik ve hızla tepki verme yetenekleriyle biyolojik analiteleri tespit etmesini sağlar.

Biyosensörlerin Karakterizasyonu

Biyosensörlerdeki biyoreseptörlerin analitlerle etkileşimi sonucunda biyosensörlerin yapısında bazı değişimler meydana gelebilmekte ya da biyoreseptörlerde biyolojik sinyaller oluşabilmektedir. Bu değişimlerin ya da sinyallerin yorumlanması ile biyosensör tarafından algılanan analitlerin türü, miktarı ya da yoğunluğu hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Kısacası biyosensörlerin yapısındaki değişimler ve biyoreseptörlerde oluşan sinyaller, biyoalgılamanın temel işlevidir ve biyosensörlerin çalışması için son derece önemlidir. Biyosensörlerdeki karakterizasyon yöntemleri Şekil 2’de gösterildiği üzere elektriksel ve optik karakterizasyon yöntemleri olarak ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 2. Karakterizasyon yöntemlerinin sınıflandırılması

Karakterizasyon Yöntemleri

Mikroskopi Tabanlı Yöntemler

Mikroskopi tabanlı yöntemler genellikle malzemelerin kristal yapısını ya da topografik görüntüsünü oluşturmak için kullanılmaktadır. Mikroskopik yöntemler olarak; optik yöntemler, elektron mikroskopları, atomik güç mikroskobu, taramalı tünelleme mikroskobu, X ışını yöntemleri ve spektroskopi yöntemleri kullanılmaktadır.

Optik Mikroskoplar

Optik yöntemler, mikroskopi tabanlı yöntemler arasında en basit ve yaygın olan yöntemlerden biri olsa da ışığın dalga yapısından dolayı kısıtlı büyütme oranlarına sahiptir ve biyosensörlerde genellikle biyosensörleri oluşturan bölümleri ayırt etmek için ya da bazı mikro boyutlu biyolojik analitleri belirlemek için kullanılmaktadır. Ancak optik mikroskoplar biyosensörlerin kristal yapısını ya da topografik görüntülerini elde etmek için yeterli değildir. Bu nedenle diğer yöntemlere başvurulmaktadır.

Elektron Mikroskopları

Özellikle polimer malzemelerin oluşturduğu zincir yapıların biyosensörlerin morfolojik yapılarının belirlenmesindeki rolü oldukça önemlidir. Malzemelerin yüzeylerindeki topografik görüntüler ya da atomik düzeydeki morfolojik görüntüler biyosensörlerin karakterizasyonu için önemlidir. Elektron mikroskopları taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskobu olarak iki grupta incelenebilir.

Taramalı elektron mikroskopları geniş bir odak alanı ve yüksek alan derinliğinin yanı sıra yüksek bir çözünürlük sunmaktadır. SEM'ler elektron demetlerini numune yüzeyine

odaklayarak, numuneden yansıyan elektronları dedektörler yardımıyla toplayarak yüzey topografisi hakkında bilgi sağlayabilmektedir.

TEM'ler ise nesnelerin atomik düzeydeki ayrıntılı analizini yapabilen ve yüzey topografisiyle sınırlı kalmayan veriler sunabilen gelişmiş bir elektron mikroskopisi yöntemidir. Yüksek çözünürlüğün yanı sıra malzemenin iç yapısı hakkında da bilgi sunabilmektedir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik güç mikroskopları nanometrik çözünürlükteki yüzeyleri incelemek için kullanılan güçlü bir mikroskopi yöntemidir. Kantilever adı verilen ince bir uç, örnek yüzeyine yaklaştırılır ve aralarındaki kuvvetler ölçülerek yüzeyin topografyası elde edilir. Bu ölçümler atomlar arasındaki Van-der-Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler gibi etkenlere dayanmaktadır. Kantivelerdeki yükseklik değişimleri hassas bir lazer ışığı kullanılarak ölçülür ve ölçüm verileri toplanarak yüzey topografyasının nanometrik bir haritasının çıkarılmasını sağlar.

Taramalı Tünelleme Mikroskobu

STM, çok küçük ölçekteki parçacıkların bir enerji bariyeri boyunca geçebilme yeteneğine dayanan kuantum tünellemesi olgusunu temel alarak çalışan bir mikroskopi yöntemidir. İğne ucu ve numune arasındaki atomik boşluklardan geçen elektronların oluşturduğu enerji ölçülerek numunenin atomik yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir. STM'in sunduğu yüksek çözünürlük sayesinde numunenin atom düzeyindeki detaylarına dair bilgiler edinilebilmektedir. Ancak çok yüksek maliyeti ve teknik zorlukları nedeniyle literatürdeki kullanımına çok sık rastlanılmamaktadır.

X-ışını Yöntemleri

X ışını yöntemleri, X ışınlarının malzeme içinde yayıldığında saçılarak oluşturduğu desenlerin yorumlanmasıyla malzemenin iç yapısı hakkında bilgi elde edilmesini sağlamaktadır. X ışını kristalografisi (XRD), X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X ışını tomografisi (XRT) yöntemleri en sık kullanılan X ışını yöntemlerindendir.

XRD yöntemin, X ışını kristal yapıdaki numuneler içinden geçirilerek kafes yapıdaki atomların düzenini ve uzaklıklarını belirlenmesine dayanmaktadır. Bu yöntem malzemenin kristal yapısını, kristallerin boyutlarını ve faz bileşimlerini anlamak için sıklıkla kullanılmaktadır.

XPS yöntemi, bir malzemenin yüzeyine gönderilen X ışınlarının etkisiyle ortaya çıkarak saçılan foton ya da elektronların ölçülmesiyle malzemenin yüzeyindeki kimyasal bileşimin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda malzemenin yüzey analizi, katman kalınlığı ve kimyasal durumu hakkında da bilgi vermektedir.

Spektroskopi Yöntemleri

Temel olarak malzemelerin elektromanyetik radyasyonla etkileşimini değerlendirerek çalışan spektroskopi yöntemleri, malzemenin atomik, moleküler ya da kristal yapılarında farklılık gösteren enerji seviyelerindeki değişikliklerin ölçülmesine dayanmaktadır. Bu uyarılmalar sonucunda ortaya çıkan değişiklikler malzemenin emisyon, saçılma, absorpsiyon veya fiziksel özelliklerini anlamak için kullanılır. Literatürde sıklıkla tasrılanan spektroskopi yöntemleri, Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopi, Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi

spektroskopisi (FTIR), Fotolüminesans (FL) ve termolüminesans (TL) olarak incelenmektedir.

UV-vis spektroskopisi, malzemenin UV ve görünür bölgedeki ışığı absorbe etme özelliğini değerlendirmektedir. Bu yöntemle malzemenin elektrokimyasal yapısı ve renk özellikleri belirlenebilmektedir.

Raman spektroskopisinde malzemenin inelastik saçılma özelliği kullanılarak moleküler titreşim ve rotasyonları analiz edilmektedir. Malzemenin oluşturmuş olduğu kimyasal bağlar, kristal yapılar ve moleküler yapılar belirlenmek için kullanılabilir. Farklı dalga boylarındaki saçılma desenleri de özellikle karbon bazlı malzemelerin karakterizasyonunda önemli olmaktadır.

FTIR spektroskopisi malzemenin kızılötesi bölgedeki ışığı absorbe etme özelliğini incelemektedir. Moleküler titreşimler malzemenin kimyasal grupları, bağlanma türleri ve kompozisyonu hakkında bilgi sağlamaktadır. Polimerler, organik moleküller ve biyolojik örneklerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.

FL, bir maddeye uygulanan enerjinin emilimi sonucunda madde tarafından yayılan ışık olarak tanımlanmaktadır. Floresans özellik gösteren maddelerin uyarılmasının ardından bu uyarılma enerjisinin bir kısmı ışık olarak saçılmaktadır. Saçılan ışık enerjisi malzemenin kendine has fotolüminesans özelliği hakkında bilgi vermektedir.

Termolüminesans ise bir malzemenin önceden absorbe ettiği radyasyon enerjisinin ısı uygulandığında serbest kalarak lüminesans özellik göstermesine dayanan bir tekniktir. Termolüminesans

malzemeler genellikle ışık gibi enerji kaynağından uygulanan enerjiyi önceden ansorbe eder ve ardından ısıtıldıklarında bu enerjiyi serbest bırakarak ışık yayarlar. Yayılan ışığın ölçülmesi malzemenin kendine has termolüminesans özelliği hakkında bilgi vermektedir.

Elektriksel Karakterizasyon

Kronoamperometri Yöntemleri

Kronoamperometri yöntemi, çalışma elektrodunun potansiyelini aniden değiştirerek gerçekleştirilen bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, anotta bir yükseltgenme ve katotta bir indirgenme reaksiyonu meydana geldiğinde faradaik reaksiyon gerçekleşir. Temel olarak, yüzeyde elektroaktif türlerin konsantrasyonunun neredeyse sıfır olduğu bir potansiyelden, elektron transfer hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele aniden değiştirilmesiyle durgun bir ortamda potansiyel-zaman ilişkisi incelenir.

Kronoamperometri, elektrot yüzeyindeki redoks türlerinin konsantrasyonlarını ve elektrokimyasal reaksiyon hızlarını belirlemede kullanılır. Potansiyelin ani bir değişikliği ile başlayan bu yöntem, elektrot yüzeyindeki reaksiyonların kinetik özelliklerini ortaya çıkarır. Bu, özellikle elektrokimyasal analizlerde ve sensör teknolojilerinde kullanılan bir tekniktir.

Kronoempedans Yöntemi

Kronoempedans analiz, empedansın gerçek zamanlı ölçümüne dayanan bir elektriksel karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem elektrot yüzeyi ile çözeltideki veya bileşiklerdeki maddeler arasındaki etkileşim sırasında belirlenen bir voltajın uygulanarak empedansın hesaplanmasına dayanmaktadır.

Kronoempedans analizinin en sık kullanıldığı alanlar biyosensör teknolojisi ve biyoelektrokimya çalışmalarıdır. Biyosensörlerde kronoempedans analizi, elektrot yüzeyindeki zamana bağlı empedans değişiklikleri, çözelti veya biyolojik materyallerle etkileşime giren biyosensörün performansını değerlendirmek için önemli bilgiler sağlar.

Kronokulometrik Yöntemler

Kronokulometrik analiz, elektrot yüzeyinde biriken yük miktarını ve bu miktarın zamanla nasıl değiştiğini inceleyen bir karakterizasyon tekniğidir. Kronokulometri yönteminde, akımın gösterdiği değişim zamana bağlı olarak ölçülür ve grafik haline getirilir. Elde edilen grafiğin, elektronik yöntemler veya matematiksel algoritmalarla integrali alınarak, yüzeyde ya da elektrotta bulunan toplam yük miktarı belirlenir. Böylece, analitin elektrot üzerindeki yük taşıma yeteneği ve oksidasyon durumları arasındaki ilişki ortaya çıkar.

Kronokulometri, elektrokimyasal tepkimelerin detaylı bir şekilde analiz edilmesi, elektrot performansının ölçülmesi ve analitik uygulamaların gerçekleştirilmesi gibi durumlarda sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir. Elektrot yüzeyindeki yük değişiklikleri ve bu değişikliklerin zamanla ilişkisi, analitik kimya ve elektrokimya disiplinlerindeki pek çok uygulama için değerli veriler sunar.

Modifiyeli Voltametrik Ve Amperometrik Yöntemler

Geliştirilmiş voltametri teknikleri, klasik voltametri metodlarını ileriye taşıyan veya özel uygulamalar için tasarlanan metodları kapsar. Bu gelişmiş yaklaşımlar, analitik sonuçların kalitesini yükseltmek, duyarlılığı artırmak ve belirli bir analiz için özel olarak ayarlamak için tercih edilir. Bu yöntemler Darbeli Voltametri (Pulse

Voltammetry), Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry), Darbeli Amperometri (Pulse Amperometry), Döngüsel Amperometri (Cyclic Amperometry) yöntemleridir.

Darbeli Voltametri (Pulse Voltammetry):

Darbeli voltametri, belirli bir frekansta ve genlikte darbe sinyallerinin uygulanmasına dayalı bir tekniktir. Bu yöntem, elektrokimyasal sistemlerin dinamik özelliklerini araştırmak ve çözelti içindeki düşük konsantrasyonlu analitleri saptamak için kullanılan etkin bir yöntemdir. Darbeli voltametri, daha spesifik olarak diferansiyel darbeli voltametri (DPV) ve kare dalga voltametri (SWV) gibi alt dallara ayrılarak incelenebilir.

Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry):

Döngüsel voltametri, elektrota uygulanan sinyalin genliğini düzenli bir şekilde değiştirerek elektrot üzerinden geçen akımın ölçülmesine dayanan ve bu sayede elektrokimyasal sistemlerin davranışlarını inceleyen bir elektriksel analiz yöntemidir. Sinyalin genlik değişimi genellikle belirli ve aynı döngüde tekrarlanır. Ölçülen akım değerleri analiz edilerek, redoks reaksiyonların hızları, difüzyon katsayıları ve elektrot yüzey özellikleri gibi birçok elektrokimyasal parametreyi belirlemede kullanılır.

Darbeli Amperometri (Pulse Amperometry):

Darbe amperometri, çok kısa süreli darbe sinyalleri ile elektrota uygulanan sinyalin geriliminin değiştirilmesinden kaynaklanan akım değişimini ölçen bir tekniktir. Bu yöntem, hızlı redoks reaksiyonlarını incelemek ve düşük konsantrasyon değerine sahip analitleri tespit etmek için uygundur.

Döngüsel Amperometri (Cyclic Amperometry):

Döngüsel amperometri, elektrot üzerinden geçen akımı belirli bir frekansta değiştirerek elektrokimyasal sistemlerin değişen akım tepkilerini inceleyen bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, redoks reaksiyonların kinetiklerini ve difüzyon katsayılarını belirlemede kullanılır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde kullanılan elektriksel bir karakterizasyon metodudur. Bu teknik, alternatif akımın farklı frekanslarda uygulanarak, sistemin empedansının bu frekanslara göre nasıl değiştiğinin ölçülmesine dayanır.

EIS, elektrokimyasal sistemlerin yüzey özelliklerini ve elektriksel dirençlerini yüksek hassasiyetle belirlemek için tercih edilir. Yüksek frekansta yapılan ölçümler, elektrot-sıvı arayüzündeki yük transferi özelliklerini değerlendirirken; düşük frekansta yapılan ölçümler, elektrot yüzeyindeki difüzyon süreçlerini analiz etmek için kullanılır.

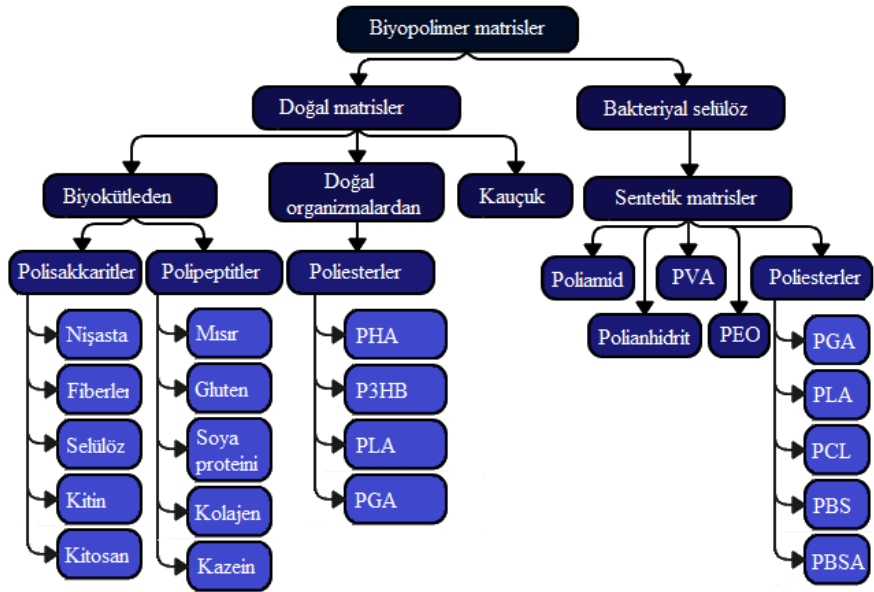
EIS, düşük ölçüm hataları göstermesi gibi bu yöntemin sıklıkla tercih edilmesini sağlayan bir avantaja sahip olsa da, tek bir değeri hesaplamak için genellikle çoklu empedans ölçümü gerektirmesi gibi kullanımını kısıtlayan dezavantajları da bulunmaktadır.

Biyopolimerler

Biyopolimerlerin Sınıflandırılması

Biyopolimerler, biyolojik kaynaklardan türetilen ve genellikle çevre dostu özelliklere sahip olan büyük moleküler yapılar

olarak bilinir. Bu doğal polimerler Şekil 3'te gösterildiği üzere birçok endüstriyel uygulama için potansiyel olarak önemli olan çeşitli özelliklere sahiptir. Biyopolimerleri monomerik türlerine göre inceleyecek olursak: DNA, RNA gibi kalıtsal bilgileri içeren polinükleotitler, proteinlerin temel yapısını oluşturan polipeptitler ve polimerik karbonhidratları olan polisakkaritler olarak gruplandırabiliriz.



Şekil 3. Biyopolimer matris türleri

Biyopolimerin Sentez Yöntemleri

Nişasta tabanlı polisakkaritler, bitki kaynaklı nişastanın çeşitli işlemlerle elde edilmesiyle üretilir. Bu işlemler arasında nişasta ayrılması, modifikasyon, polisakkarit üretimi ve formülasyon yer alır. Nişasta, enzimler veya kimyasal işlemlerle polisakkaritlere dönüştürülerek çeşitli özelliklere sahip ürünler elde edilir. Bu polisakkaritler biyosensör uygulamalarında matris yapı

olarak kullanılabilmekte ve çeşitli katkılarla farklı özellikler kazandırılabilir (Vicentini vd., 2023).

Kitosan, genellikle karides ve diğer kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarından elde edilen bir polisakkarittir. Üretim süreci, ham kitin temini ile başlar. Kabuklar öğütülerek küçük parçalara ayrılır ve ardından deproteinizasyon işlemine tabi tutularak proteinler çıkarılır. Deminerlizasyon adımıyla mineraller uzaklaştırılır. Elde edilen kitin, yıkama ve nötralizasyon adımlarıyla temizlenir ve pH nötralize edilir. Kitosan, asidik ortamlarda çözülebilen bir polimer olduğu için çözelti haline getirilir. Bu çözelti daha sonra filtre edilerek katı kitosan elde edilir ve genellikle kurutularak kullanıma hazır hale getirilir (Rinaudo, 2006). Kitosanın özellikleri, antimikrobiyal etkileri ve biyolojik uyumluluğu nedeniyle biyomedikal ve gıda endüstrisinde çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlar. Matris yapı olarak kitosanın kullanıldığı biyopolimerlerde oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği bilinmektedir.

Polipeptitler yüksek bağlanma yetenekleri ve çeşitli hedefleri algılama yetenekleri sayesinde biyosensörlerde tercih edilebilmektedir (Liu, 2015). Genellikle değerli metallerin yüzeyine kaplanarak elektrokimyasal ya da piezoelektrik tekniklerin bir araya gelmesiyle biyosensör olarak kullanılmaktadır.

P3HB (poli-3-hidroksibütirat) ve PGA (poliglukolik asit) biyopolimerleri de biyolojik kaynaklardan elde edilen çevre dostu polimerlerdir. P3HB, bakteriler tarafından sentezlenen polihidroksialkanotların bir türüdür ve genellikle mikroorganizmaların şekerleri kullanarak ürettikleri biyolojik kaynaklı polimerlerdir. P3HB, biyoplastik endüstrisinde çeşitli

uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle, biyobozunabilir özellikleri ve biyokompozit malzemelerdeki güçlendirici rolü nedeniyle ambalaj malzemeleri ve medikal implantlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Biyosensörlerde ise genellikle matris yapı olarak uygun maliyetli matris yapılar olarak tercih edilebilmektedir.

PGA ise bitki kaynaklı laktik asidin fermentasyonu yoluyla elde edilen polimerlerden biridir. Laktik asidin polimerizasyonu ile oluşan PGA, özellikle cerrahi dikişler gibi biyolojik olarak parçalanabilir medikal ürünlerin üretiminde kullanılır. PGA'nın avantajları arasında yüksek mukavemet, esneklik ve biyobozunabilirlik bulunur. Her iki polimer de biyolojik kaynaklı, biyobozunabilir ve sürdürülebilir özelliklere sahip oldukları için çeşitli endüstrilerde kullanılmakta ve çevre dostu alternatifler olarak dikkat çekmektedirler. Esnek yapıları sayesinde esnekliği veya biyobozunumu hedefleyen biyosensörlerde matris yapı olarak kullanılabilir.

Doğal kauçuğun biyolojik uyumlu özellikleri, hücre ve biyomoleküllere karşı düşük reaktivite göstermesi, biyosensörlerin hassas ve güvenilir bir şekilde çalışmasına olanak tanır. Genellikle *Hevea brasiliensis* ağacının lateksi sıvısından elde edilen doğal kauçuk, biyosensör matrisi olarak kullanılmak üzere özel formülasyonlara tabi tutulur. Bu matris, elektrot kaplaması, membran malzemesi veya sensör matrisi olarak tasarlanabilir.

Poliamid ve polianilin gibi polimerler, biyosensör uygulamalarında önemli rol oynayabilir. Poliamidler, biyolojik tanıma özelliklerini kullanarak çeşitli analitleri algılamak için tasarlanabilir. Bu polimerlerin biyosensörlerde kullanımı, yüzey modifikasyonları veya biyoaktif bileşenlerin entegrasyonu ile

gerçekleştirilebilir. Özellikle, poliamid membranların, protein veya DNA hedeflerini tespit edebilecekleri elektrokimyasal biyosensörlerde kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Öte yandan, polianilin, yüksek iletkenlik özellikleri nedeniyle biyosensörlerde elektrokimyasal transdüksiyon elemanı olarak kullanılabilir. Polianilin tabanlı elektrotlar, biyomoleküler etkileşimleri algılamak için özellikle tercih edilir.

Polyethylenimine (PEI) ve Polivinil alkol (PVA), polimer bazlı malzemeler olarak biyosensör uygulamalarında kullanılabilecek çeşitli özelliklere sahip materyallerdir. Biyosensörlerde PEI, özellikle yüzey modifikasyonu ve immobilizasyonu için tercih edilebilir. PEI'nin amino grubu içermesi, biyolojik moleküllerin yüzeye etkili bir şekilde bağlanmasını sağlar. Bu özellik, biyosensörlerin duyarlılık ve özgüllüğünü artırabilir. PVA, suya dayanıklı, biyolojik olarak uyumlu ve düşük toksisiteye sahip bir polimerdir. Biyosensör uygulamalarında genellikle film veya membran formunda kullanılır. PVA filmleri, biyolojik materyallerin immobilizasyonu ve analitlerin algılanması için kullanılabilir. Özellikle elektrokimyasal biyosensörlerde, PVA matrisler, enzimlerin sabitlenmesi ve stabilizasyonu için etkili bir ortam sağlayabilir. Her iki polimer de biyosensör teknolojilerinde geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. PEI'nin yüzey modifikasyonu ve immobilizasyon yetenekleri, PVA'nın ise biyolojik uyumluluk ve mekanik dayanıklılığı, bu polimerleri çeşitli biyosensör uygulamalarında değerli kılar

Biyopolimer Yapılı Biyosensörler

Biyopolimerlerin matris yapı ya da katkı malzemesi olarak kullanıldığı birçok çalışmaya literatürde yer verilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Biyopolimer tabanlı biyosensörlerin karşılaştırılması

Malzeme	Katkı	Ölçüm	Analit	Referans
Kitosan	THEOS	Am	H ₂ O ₂	(Wang ve Zhang, 2006)
Protein-polisakkarit kompozit	APTES, TEOS, FAS, BSA, Kitosan	Am	H ₂ O ₂	(Matsuhisa vd., 2013)
Niştasta Hidrojel	Glikol, Polisakkarit, Polikasyonik	Am	Glikoz	(Fois vd., 2019)
Kitosan	Tirosinaz	CV, LSV, SWV, Am	DOPAC	(Liu vd., 2005)
Altın	diphenylalanine peptide	CV, CA	GOx, etanol	(Yemini vd., 2005)
PHA	anti-IL-1b antikoru	EIS, CV, SFI	IL-1b	(Aydın ve Sezgintürk, 2018)
PLA fiberleri	-	SEM, EPMA	streptavidin	(Li vd., 2006)
Bütadien kauçuk	Karbon nanoparçacık	CV, Am	peroksidaz	(Lee vd., 2010)
PEG	APBA-PEG-MN	FL	Staphylococcus aureus	(Wang vd., 2022)
PEG	CM-PEG-CM	DPV	GOx tespiti	(Sun vd., 2013)

PEG	SiO ₂ -Si-SiO ₂ plakalar	WGS	Factor IX protein tespiti	(Lakshmipriya vd., 2013)
PA6	MH1657, MBTH	UV/VIS	katekol	(Cano-Raya vd., 2020)
Poliamid	TMB, Kromojeni	UV-VIS	GOx	(Braz vd., 2023)
Polianilin	PPA, HBSA, SBA, HCl, PA	Cm	Bovine Viral Diarrhea Virus (BVDV) Tespiti	(Tahir vd., 2005)
Naylon membran	Kitosan, Glutaraldehit	Am	Polifenol	(Narang vd., 2011)
Kitosan	CNT, CO NP CoCl	CV	H ₂ O ₂ , GOx	(Yang vd., 2006)
Kitosan	Nitrojen katkılı grafen, Polistren sülfonat	CA	Ag/AgCl	(Barsan vd., 2014)
PEI	piren-aşılı PAA, grafen	UV/VIS, CV	H ₂ O ₂ , GOx	(Zeng vd., 2010)
PVA membran	Glutaraldehit	Am	trigliserit	(Pundir vd., 2010)
F+SnO ₂ (FTO)	ZnO, PVA, (NCCl) ₃	CV, EIS	Üre	(Rahmanian ve Mozaffari, 2015)

Üretim tekniklerinin zor olması ve daha yüksek maliyetler gerektirmesi nedeniyle düşük seçicilik gerektiren uygulamalarda pek kullanılsa da kitosanın sağladığı yüksek seçicilik avantajları bazı çalışmalarda kanıtlanmıştır. Kitosan'ın THEOS ile katkılandırılması ile H₂O₂ tespiti için geliştirilen bir biyosensörün algılama limiti 4.0 x 10⁻⁷ mol/L olarak belirlenmiştir (Wang ve Zhang, 2006). Oldukça

düşük bir algılama sınırı olan bir başka çalışmada ise kitosan matris yapılı bir biyosensöre tirosinaz katkılandırılması ile DOPAC tespitinde 3×10^{-9} mol/L algılama alt sınırı ile ölçüm yapıldığı tespit edilmiştir (Liu vd., 2005). Kitosanın CNT, CO NP ve CoCl katkılandırılması ile yapılan testlerde ise GOx tespiti için alt algılama sınırının 5×10^{-5} mol/L değerine kadar ulaştığı tespit edilmiştir (Yang vd., 2006). Kitosanın nitrojen katkılı grafen ve polistren sülfonat ile katkılandırılarak tasarlanan bir biyosensörde ise Ag/AgCl tespitinde 64×10^{-6} mol/L alt algılama sınırı belirlenmiştir (Barsan vd., 2014).

PEI matrisli piren asılı PAA ve grafenin katkılandırılmasıyla GOx ve H₂O₂ tespiti için geliştirilen biyosensörün GOx tespitindeki alt algılama sınırı 168×10^{-6} mol/L olarak belirlenmiştir (Zeng vd., 2010). Kitosan matrisli biyosensörlere nazaran daha düşük algılama sınırı sağlayabilen PEI matrisli biyosensörler GOx tespitinde daha düşük algılama alt sınırlarında da kullanılabilir.

PEG matrisli bir biyosensörün CM-PEG-CM katmanları halinde üretilerek GOx tespitinde kullanıldığı bir çalışmada alt algılama sınırı 124×10^{-7} mol/L olarak ölçülmüştür (Sun vd., 2013). Kitosan ve PEI matrisli biyosensörlerle karşılaştırıldığında daha düşük algılama alt sınırına sahiptir. PEG'in SiO₂-Si- SiO₂ katmanlı plakalara kaplanmasıyla geliştirilen biyosensörün Factor IX proteinin tespiti için yapılan bir çalışmada biyosensörün 0,1 pM algılama alt limitiyle çalıştığı belirlenmiştir (Lakshmipriya vd., 2013). PEG matrisli ARBA-PEG-MN katmanlara kaplanmasıyla geliştirilen biyosensörün Staphylococcus aureus bakterisinin tespitinde 2,7 CFU/mL sınırında tespit edebildiği gözlemlenmiştir (Wang vd., 2022).

Poliamid matrisli TMB ve Kromojeni katkılı biyosensörün GOx tespitinde 307 10⁻⁷ mol/L alt tespit sınırıyla algılama yapabildiği gözlemlenmiştir (Braz vd., 2023).

Sonuç

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde biyopolimerlerin biyosensörlere entegrasyonu, çevre dostu ve biyoyumlu özellikleri sayesinde önemli avantajlar sunar. Bu malzemelerin biyobozunur ve sürdürülebilir yapısı, çevresel etkileri azaltırken, biyosensörlerin çevre dostu olmasını sağlar. Ayrıca, biyopolimerlerin esnek ve işlenebilir yapısı, biyosensör tasarımlarında çeşitli şekil ve yapıların elde edilmesine imkan tanımaktadır. Biyopolimerler, doğal olarak biyolojik tanıma özelliklerine sahip olduğundan, biyosensörlerin yüksek duyarlılık ve spesifiklikte olmasını destekler. Bu malzemelerin düşük toksisiteye ve yüksek biyokompatibiliteye sahip olması, tıbbi uygulamalarda kullanıldıklarında güvenilir ve etkili sensörlerin geliştirilmesine olanak tanır.

Biyopolimerlerin sunduğu potansiyeller sayesinde biyosensörlere düşük maliyet avantajı da kazandırılabilir. Bazı malzemelerin daha düşük doğrulukta algılama göstermelerine karşın düşük maliyetle ve daha kolay tekniklerle üretilebilir olması, algılama doğruluğunun ön planda olmadığı biyoalgılama uygulamalarında maliyet avantajı sağladığı görülmektedir. Kitosan gibi yüksek maliyet ve teknik zorluk gerektiren biyopolimer matris yapılar alternatiflerine göre daha yüksek doğruluk ve daha düşük algılama sınırı avantajları sayesinde çok hassas doğruluk gerektiren uygulamalarda tercih edilebilmektedir.

Biyopolimerlerin biyosensörlerdeki gelecek perspektifi, sürdürülebilir, çevre dostu ve yüksek performanslı biyolojik algılama teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Aynı zamanda biyopolimerler biyobozunur avantajları sayesinde mikroplastik kirliliğini minimuma indirerek doğa düştü alternatifler sunabilmektedir. Biyopolimerler biyosensörlerde kullanıldıklarında biyo-uyumlu olmaları, biyobozunabilirlik özellikleri, düşük toksisite ve doğal biyolojik tanıma özellikleri sunmaktadır. Bu özellikler, biyosensörlerin tıp, çevresel izleme, gıda güvenliği ve endüstriyel uygulamalarda daha etkili ve çevre dostu hale gelmesine olanak tanır. Gelecekte, biyopolimer tabanlı biyosensörlerin nanoteknoloji, yapay zeka ve mikroelektronik gibi ileri teknolojilerle entegre edilerek daha hassas, hızlı ve taşınabilir cihazlar geliştirilmesi beklenmektedir. Bu cihazlar, tıbbi teşhislerden çevresel izleme uygulamalarına kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir ve biyosensör teknolojisinin sınırlarını genişleterek daha sürdürülebilir bir geleceğe katkı sağlayabilirler.

Kaynaklar

Aydın, E. B., & Sezgintürk, M. K. (2018). A disposable and ultrasensitive ITO based biosensor modified by 6-phosphonohehexanoic acid for electrochemical sensing of IL-1 β in human serum and saliva. *Analytica Chimica Acta*. doi:10.1016/j.aca.2018.07.055

Bahadır, E. B., & Sezgintürk, M. K. (2015). Applications of commercial biosensors in clinical, food, environmental, and biothreat/biowarfare analyses. *Analytical Biochemistry*, 478, 107–120. doi:10.1016/j.ab.2015.03.011

Barsan, M. M., David, M., Florescu, M., Țugulea, L., & Brett, C. M. A. (2014). A new self-assembled layer-by-layer glucose biosensor based on chitosan biopolymer entrapped enzyme with nitrogen doped graphene. *Bioelectrochemistry*, 99, 46–52. doi:10.1016/j.bioelechem.2014.06.004

Braz, Joana F., Nadya V. Dencheva, Shafagh D. Tohidi, and Zlatan Z. Denchev, (2023). Fast, multiple-use optical biosensor for point-of-care glucose detection with mobile devices based on bienzyme cascade supported on polyamide 6 microparticles, *Polymers*, 15, no. 13: 2802. doi:10.3390/polym15132802

Cano-Raya, C., Dencheva, N. V., Braz, J. F., Malfois, M., & Denchev, Z. Z. (2020). Optical biosensor for catechol determination based on laccase-immobilized anionic polyamide 6 microparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 49131. doi:10.1002/app.49131

Fois, M., Arrigo, P., Bacciu, A., Monti, P., Marceddu, S., Rocchitta, G., & Serra, P. A. (2019). The Presence of Polysaccharides, Glycerol, and Polyethyleneimine in Hydrogel

Enhances the Performance of the Glucose Biosensor. *Biosensors*, 9(3), 95. doi:10.3390/bios9030095

Lakshmipriya, T., Fujimaki, M., Gopinath, S. C. B., Awazu, K., Horiguchi, Y., & Nagasaki, Y. (2013). A high-performance waveguide-mode biosensor for detection of factor IX using PEG-based blocking agents to suppress non-specific binding and improve sensitivity. *The Analyst*, 138(10), 2863. doi:10.1039/c3an00298e

Lee, B.-G., Rhyu, K.-B., & Yoon, K.-J. (2010). Amperometric study of hydrogen peroxide biosensor with butadiene rubber as immobilization matrix. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 340–343. doi:10.1016/j.jiec.2010.01.016

Li, D., Frey, M. W., & Baeumner, A. J. (2006). Electrospun polylactic acid nanofiber membranes as substrates for biosensor assemblies. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 354–363. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.036

Liu, A., Honma, I., & Zhou, H. (2005). Amperometric biosensor based on tyrosinase-conjugated polysacchride hybrid film: Selective determination of nanomolar neurotransmitters metabolite of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (DOPAC) in biological fluid. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(5), 809–816. doi:10.1016/j.bios.2005.03.005

Liu, Q., Wang, J., & Boyd, B. J. (2015). Peptide-based biosensors. *Talanta*, 136, 114–127. doi:10.1016/j.talanta.2014.12.020

Márquez, A., Jiménez-Jorquera, C., Domínguez, C., & Muñoz-Berbel, X. (2017). Electrodepositable alginate membranes

for enzymatic sensors: An amperometric glucose biosensor for whole blood analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 97, 136–142. doi:10.1016/j.bios.2017.05.051

Matsuhisa, H., Tsuchiya, M., & Hasebe, Y. (2013). Protein and polysaccharide-composite sol–gel silicate film for an interference-free amperometric glucose biosensor. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 523–529. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.06.046

Mehrotra, P. (2016). Biosensors and their applications – A review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 6(2), 153–159. doi:10.1016/j.jobcr.2015.12.002

Narang, J., Chauhan, N., Singh, A., & Pundir, C. S. (2011). A nylon membrane based amperometric biosensor for polyphenol determination. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 72(3–4), 276–281. doi:10.1016/j.molcatb.2011.06.016

Pundir, C. S., Sandeep Singh, B., & Narang, J. (2010). Construction of an amperometric triglyceride biosensor using PVA membrane bound enzymes. *Clinical Biochemistry*, 43(4–5), 467–472. doi:10.1016/j.clinbiochem.2009.12.003

Rahmanian, R., & Mozaffari, S. A. (2015). Electrochemical fabrication of ZnO-polyvinyl alcohol nanostructured hybrid film for application to urea biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 772–781. doi:10.1016/j.snb.2014.10.129

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Scala-Benuzzi, M.L., Piguillem Palacios, S.V., Takara, E.A., Fernández-Baldo, M.A. (2023). Biomaterials and Biopolymers for the Development of Biosensors. In: Kumar, P., Dash, S.K., Ray, S., Parween, S. (eds) *Biomaterials-Based Sensors*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-19-8501-0_1

Sobhan, A., Muthukumarappan, K., & Wei, L. (2021). Biosensors and biopolymer-based nanocomposites for smart food packaging: *Challenges and opportunities*. *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100745. doi:10.1016/j.fpsl.2021.100745

Sun, C., Miao, J., Yan, J., Yang, K., Mao, C., Ju, J., & Shen, J. (2013). Applications of antibiofouling PEG-coating in electrochemical biosensors for determination of glucose in whole blood. *Electrochimica Acta*, 89, 549–554. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.005

Tahir, Z. M., Alocilja, E. C., & Grooms, D. L. (2005). Polyaniline synthesis and its biosensor application. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(8), 1690–1695. doi:10.1016/j.bios.2004.08.008

Teepoo, S., Dawan, P., & Barnthip, N. (2017). Electrospun Chitosan-Gelatin Biopolymer Composite Nanofibers for Horseradish Peroxidase Immobilization in a Hydrogen Peroxide Biosensor. *Biosensors*, 7(4), 47. doi:10.3390/bios7040047

Vicentini, F.C., Silva, L.R.G., Stefano, J.S., Lima, A.R.F., Prakash J., Bonacin, J.A., Janegitz, B.C. (2023). Starch-Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Biomedical Materials & Devices* 1, 319–338. <https://doi.org/10.1007/s44174-022-00012-5>

Wang, Z., Feng, X., Xiao, F., Bai, X., Xu, Q., Xu, H., (2022) A novel PEG-mediated boric acid functionalized magnetic nanomaterials based fluorescence biosensor for the detection of *Staphylococcus aureus*, *Microchemical Journal*, 178, 107379. doi:10.1016/j.microc.2022.107379

Wang, G.H., Zhang, L.M. (2006). Using Novel Polysaccharide–Silica Hybrid Material to Construct An Amperometric Biosensor for Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(49), 24864–24868. doi:10.1021/jp0657078

Yang, M., Jiang, J., Yang, Y., Chen, X., Shen, G., & Yu, R. (2006). Carbon nanotube/cobalt hexacyanoferrate nanoparticle-biopolymer system for the fabrication of biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(9), 1791–1797. doi:10.1016/j.bios.2005.09.004

Yemini, M., Reches, M., Gazit, E., & Rishpon, J. (2005). Peptide Nanotube-Modified Electrodes for Enzyme–Biosensor Applications. *Analytical Chemistry*, 77(16), 5155–5159. doi:10.1021/ac050414g

Zeng, G., Xing, Y., Gao, J., Wang, Z., & Zhang, X. (2010). Unconventional Layer-by-Layer Assembly of Graphene Multilayer Films for Enzyme-Based Glucose and Maltose Biosensing. *Langmuir*, 26(18), 15022–15026. doi:10.1021/la102806v

BÖLÜM III

Metal Esaslı Nanopartiküllerin Biyosentezi Ve Karakterizasyon Teknikleri

Sena SARITOP¹

Gizem KARABULUT ŞEVK²

Nuray BEKÖZ ÜLLEN³

Selcan KARAKUŞ⁴

1.Giriş

Son yıllarda, nanoteknoloji alanında yapılan araştırmalar, metal NPlerin (MNP) üstün özellikleri ve geniş uygulama yelpazesi nedeniyle büyük bir ivme kazanmıştır. Biyosentez, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem olarak, kimyasal sentez yöntemlerine kıyasla daha az toksik ve daha güvenli bir alternatif sunmaktadır. Bu

¹ Yüksek Kimyager., TC İstanbul Kültür Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0001-5053-093X. senabuyukdurmus@hotmail.com

² Arş. Gör., İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0003-0930-5380. gizem.karabulut@iuc.edu.tr

³ Doç. Dr., , İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0003-2705-2559. nbekoz@iuc.edu.tr

⁴ Doç Dr., İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0002-8368-4609. selcan@iuc.edu.tr

bölümde, NPlar (NP'ler) hakkında genel bilgiler verildikten sonra, genel olarak MNP'lerden ve biyosentez süreçlerinde kullanılan biyolojik ajanlar, NP sentezinin mekanizmaları ve bu süreçlerin optimizasyonu ele alınacaktır. Ayrıca, sentezlenen MNP'lerin yapısal, morfolojik ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılan karakterizasyon tekniklerine dair kapsamlı bilgiler sunulacaktır. Bu teknikler, NP'lerin boyut, şekil, yüzey özellikleri ve kristal yapısı gibi kritik parametrelerini incelemeye olanak tanır. Metal esaslı NP'lerin biyosentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu derinlemesine analiz, nanoteknolojinin tıp, çevre, enerji ve diğer birçok alandaki uygulamalarına ışık tutmayı amaçlamaktadır.

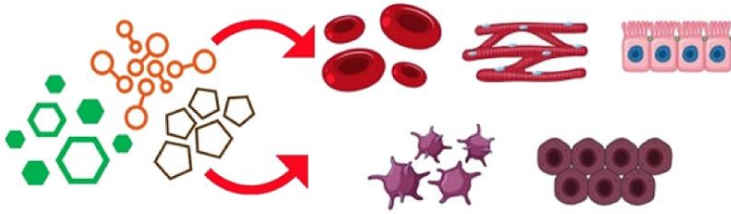
2.NPlar

Nanoteknoloji, son zamanlardaki teknolojinin kaçınılmaz bir parçası haline gelen ve insanların günlük hayattaki uygulamalarında bu teknolojinin kolaylığına tanık olduğu bir terimdir. NP'ler ve nanoyapılı malzemeler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bilimlerdeki muazzam uygulamaları sayesinde dünya çapında aktif bir araştırma konusudur (Thiruvengadam & ark., 2018). NP'ler, erime noktası, elektriksel ve termal iletkenlik, katalitik aktivite, ışık absorpsiyonu ve saçılma gibi fizikokimyasal özellikleri ve yüksek performansları sayesinde, teknolojik gelişmelerde ön plana çıkmıştır.

Partikül boyutunun nano boyuta düşmesi, partikül boyutu dağılımı ve morfoloji gibi, yığın malzemelerin daha büyük partiküllerinin sahip olamadığı, kendine özgü ve gelişmiş özellikler gösterir (V.D. Willems, & ark., 2005).

NP'lerin 100 nm'den küçük boyutları, çözünürlükleri, şekilleri, kümelenme özellikleri; yüzey alanları, yüzey yapısı, yüzey

yükleri, yüzey reaktivitesi, yüzeye bağlı grupları ve yüzey kaplamaları ile birlikte sahip oldukları kimyasal bileşimleri; kristallik ve elektronik özellikleri, bunun dışında farklı ortamlardaki davranışları, içerdikleri yüksek yüzey enerjileri ve yüzey alanı-hacim oranı sahip oldukları kimyasal özellikleri etkiler (Ameen & ark., 2021; N. I. Hulkoti & Taranath, 2014; Mauter & ark., 2018) (Şekil 1).



Şekil 1: NP'lerin farklı şekilleri

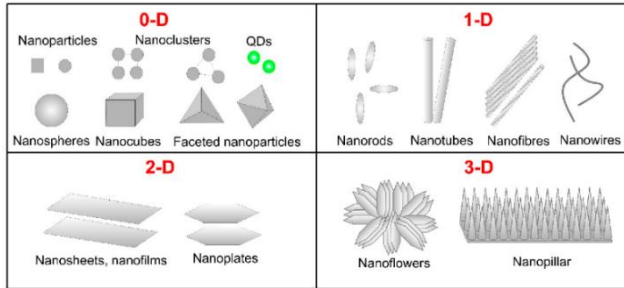
Kaynak: Kumar & ark., 2021

NP'ler, teorik olarak, en az bir boyutta 1-1000 nm uzunluğunda malzemeler olarak tanımlanmıştır; ancak bunların çapı genellikle 1 ila 100 nm aralığında olacak şekilde tasarlanır. (Jeevanandam & ark., 2018). NP'ler; karbon nanotüpler (CN),MNP'ler, seramik NP'ler (CN), yarı iletken NP'ler (SN), polimerik ve lipid bazlı NP'ler gibi nanomalzemelerin çeşitli boyutlarının geliştirilmesinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu tür NP'ler morfolojileri, boyutları, şekilleri ve optik özellikleri açısından farklılık gösterir ancak farklı alanlardaki çeşitli uygulamalarda üstün başarı gösterirler (Bhatia, 2016).

2.1.Nanopartiküllerin Türleri

NP'ler boyutlarına göre sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu NP'ler olmak üzere dört grupta sınıflandırılır. Tek boyutlu NP'ler onlarca yıldır kullanılmaktadır. Tek boyutlu NP'lere, ince

filmler (1-100 nm arası boyutlarda) veya tek katmanlı güneş pilleri, kimyasal ve biyolojik sensörler, bilgi depolama sistemleri, manyeto-optik ve optik cihaz, fiber optik sistemler gibi farklı teknolojik uygulamalar; iki boyutlu NP'lere karbon nanotüpler; üç boyutlu NP'lere ise dendrimerler, kuantum noktaları ve fullerener örnek olarak verilebilir (Annabelle H., 2004). Şekil 2'de farklı boyutlardaki nanoyapılar şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 2: Farklı morfolojilere sahip nanoyapılı malzemelerin şematik gösterimi

Kaynak: Nikolova & ark., 2020

NP'ler, malzeme bazlı olmak üzere dört kategoride sınıflandırılabilir (Jeevanandam & ark., 2018):

(i) *Karbon bazlı:* Genellikle bu nanomalzemeler karbon içeriklidir ve içi boş tüpler, elipsoidler veya küreler gibi morfolojilerde bulunur. Fullerenerler (C60), karbon nanotüpler (CNT'ler), karbon nanofiberler, karbon siyahı, grafen, karbon bazlı nanomalzemeler kategorisine dahildir.

(ii) *İnorganik bazlı:* Bu tür nanomalzemeler, metal ve metal oksit NPleri ve nanoyapıdaki malzemeleri içerir. Bu nanomalzemeler, Au veya Ag NPler gibi metallere, TiO₂ ve ZnO NPler gibi metal oksitlere ve silikon veya seramik gibi yarı iletkenler içerisinde sentezlenebilir.

(iii) *Organik bazlı*: Bu tür nanomalzemeler, karbon bazlı veya inorganik bazlı nanomalzemeler dışında, çoğunlukla organik maddeden yapılan nanomalzemeleri içerir. Moleküllerin tasarımı için kovalent olmayan (zayıf) etkileşimlerin kullanılması, organik nanomalzemelerin dendrimerler, miseller, lipozomlar ve polimer NP'ler gibi istenen yapılara dönüştürülmesine yardımcı olur.

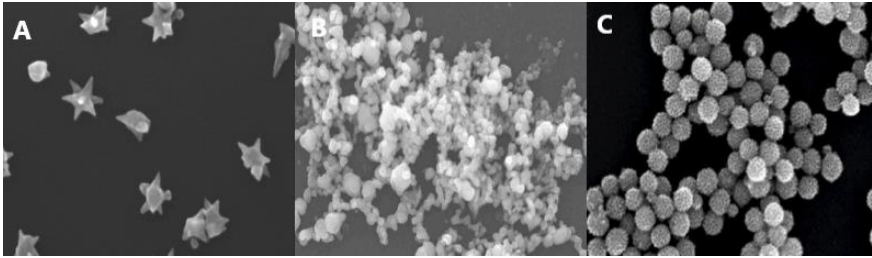
(iv) *Kompozit bazlı nanomalzemeler*: Kompozit nanomalzemeler, NP'leri hibrit nanofiberler gibi daha büyük ya da yığın tipi malzemelerle veya metal organik çerçeveler gibi daha karmaşık yapılarla birleştirebilen çok fazlı NP'lerdir. Kompozitler; karbon bazlı, metal bazlı veya organik bazlı nanomalzemelerin, herhangi bir metal, seramik veya polimer yığın malzemeyle kombinasyonu ile elde edilebilir.

2.2.Metal NP'ler

1857'de Hollandalı Bilim Adamı Faraday, boyutları küçülen altının farklı özellikler gösterdiğinden belirterek metal bazlı NP'lerin sulu formda varlığını öne sürmüştür; Mie ise sulu çözeltide tespit edilen NP'lerin kantitatif doğasını fark etmiştir. Metal bazlı NP'lerin yüksek yüzey enerjileri, maksimum yüzey alanı/hacim oranı ve plazmonik uyarım gibi göze çarpan özellikleri vardır (Kumar & ark., 2021).

MNP hazırlama yönteminin doğru seçimi çok önemlidir. Bunun sebebi, NP sentezi sırasında metal iyonlarının indirgeyici ajanla etkileşim kinetiği, stabilize edici ajanın MNP'lerle adsorpsiyon süreci ve uygulanan çeşitli deneysel yöntemler, yapı ve boyut gibi morfolojik ve fizikokimyasal özellikler üzerinde oldukça güçlü bir etki yaratır (Vijayakumar & ark., 2013).

Kozmetik ürünler, deterjanlar, diş macunları, sabunlar, şampuanlar, ilaçlar ve eczacılık ürünleri gibi ürünlerde bulunan birçok metal partikül doğrudan insanla temas etmektedir (Bhattacharya & ark., 2008). Özellikle altın, gümüş ve platin gibi sağlık üzerine faydalı etkileri olan soy metaller, NPların sentezi için kullanılmakta ve MNP olarak adlandırılmaktadır (Bhattacharya & ark., 2008). (Şekil 3).



Şekil 3: a) Altın (Nehl & ark., 2006) b) Gümüş (Bogle & ark., 2006) c) Platin (Zhao & ark., 2022) NP SEM görüntüleri

Altın NP'leri çok önemlidir ancak gümüş muadillerine göre daha az ilgi görmektedir. Gümüş NP'ler, mükemmel antibakteriyel özelliklerinin yanı sıra tek değerlikli gümüşten metal bazlı gümüş NPlara daha kolay indirgenmesi nedeniyle yaygın olarak tercih edilmekte ve yeşil yol mekanizması ile hazırlanmaktadır.

Altın ve gümüş NP'ler birçok hastalık teşhisinde, ilaç dağıtım sistemlerinde ve çeşitli biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Bhattacharya & ark., 2008; Bhumkar & ark., 2007; Puvanakrishnan & ark., 2012). Gümüşün sahip olduğu antimikrobiyal ve enflamatuar potansiyeli sayesinde gümüş NP'ler yara iyileşmesini hızlandırmak için ticari olarak yara pansuman ekipmanlarında, farklı farmasötik dozaj formülasyonlarında ve tıbbi implant kaplamasında sıklıkla kullanılır. Platin NP'ler de sahip olduğu sağlığa olumlu etkileri sayesinde biyomedikal

uygulamalarda saf halde ya da diğer MNP'lerle birlikte başarıyla kullanılmıştır. MNP'lerin kullanımı biyotıp ve benzeri disiplinlerde dünya çapında sürekli artmaktadır (AshaRani & ark., 2009; Chung & ark., 2016).

2.3.Metal Oksit NPler

Metal oksit bazlı NP'ler, iki metal kısmın (-O-) oksijen veya hidroksil köprülerle (-OH-) birleştirilmesiyle elde edilebilir, böylece sulu bir çözelti içinde metal oksit veya metal hidroksit bazlı NP'ler üretilir (Kumar & ark., 2021).

Metal oksit NP'ler tamamen metal öncülerinden yapılır. Bu NP'ler fizik, kimya ve malzeme biliminin birçok alanında önemli bir rol oynamaktadır. Termal elementler çok çeşitli oksit bileşiklerini oluşturma kapasitesine sahiptir. Bunlar yalıtkan, yarı iletken veya metalik özellikler sergileyebilen elektronik bir yapıya sahip çok sayıda yapısal geometride meydana gelebilir. Bu NP'ler, iyi bilinen lokalize yüzey plazmon rezonans özelliklerinden dolayı benzersiz opto-elektriksel özelliklere sahiptir. Alkali NP'ler ve gümüş, altın ve bakır gibi soy metaller, görünür elektromanyetik spektrum bölgesinde geniş bir soğurma bandına sahiptir. Günümüzün en gelişmiş malzemelerinde MNP'lerin sentezinin yönü, boyutu ve şekli büyük önem taşımaktadır (Dreaden & ark., 2012). Tablo 1'de bazı NP'lerin özelliklerinin kısa bir listesi gösterilmiştir.

Tablo 1: Bazı NPlerin özelliklerinin kısa bir listesi

Malzeme	Özellik
TiO ₂ NP	Antimikrobiyal, fotokatalizör, kendi kendini temizleyen, UV korumalı, su ve hava temizleyici, boya bozunması, gaz sensörü, güneş pili, hidrofilik, süper hidrofobik, pamuğun çapraz bağlanması için yardımcı katalizör,
Ag NP	Antimikrobiyal, dezenfektan, elektrik iletken, UV koruması, antifungal
ZnO NP	Antimikrobiyal, UV engelleme, fotokatalizör
CuO NP	Antimikrobiyal, UV korumalı, elektrik iletken
MgO NP	Antimikrobiyal, alev geciktirici, UV emici
CaO NP	Antimikrobiyal, katalizör, etkili kimyasal emiciler

Kaynak: Parham & ark., 2016

2.4.Çinko Oksit NP'ler

Çinko oksit (ZnO), günlük yaşamda yaygın olarak kullanılan inorganik bir kimyasal bileşiktir. Son yıllarda dikkat çeken nanoteknolojinin çok hızlı gelişmesi, yeni özelliklere sahip ZnO nanomalzemelerinin gelişmesine yol açmıştır (Espitia & ark., 2012). Çapı 100 nm'nin altında olan ZnO NP'ler, NP yüzeyinin hacmine oranının büyük olmasından kaynaklanan üstün katalitik özelliklere sahiptir (Khan & ark., 2019; Zhou & ark., 2010). ZnO NP'lerinin en büyük avantajlarından biri, güneş koruyucu etkisidir. 200 ila 400 nm arasındaki ZnO partikülleri, önce ultraviyole (UV) radyasyonu büyük ölçüde absorblayarak güneş kremlerini ciltte görünmez hale getirir ve tüketiciler tarafından arzu edilen özelliklere sahiptir (Osmond & ark., 2010). ZnO NP'lerinin bir diğer avantajı da antimikrobiyal etkisidir. ZnO NP'ler, yara iyileşmesini hızlandırmak için merhem ve krem şeklinde kullanılmaktadır. Ayrıca geçici diş dolgularında ZnO NP'ler kullanılmaktadır (Kołodziejczak-Radzimska & ark., 2014). Tüm bunların dışında, gıda kaynaklı bakterilere karşı oldukça aktif olduğundan dolayı gıda ambalajlarında koruyucu olarak kullanılmaktadır (Akbar & ark.,

2014; Espitia & ark., 2012). ZnO NP'lerin mühendislik özellikleri büyük ölçüde boyut, şekil, yüzey özellikleri, çözünürlük, topaklanma eğilimi, çevresel pH, sentez sırasında kullanılan ürünlerin varlığı veya içerisine eklenen bileşenler gibi faktörlere bağlıdır (Altunbek & ark., 2014; Król & ark., 2017).

2.5.Demir Oksit NP'ler

Demir oksit (Fe_2O_3) doğada bol miktarda bulunan mineral bir bileşiktir. Birden fazla kristal yapı ve aynı zamanda farklı yapısal ve manyetik özellikler gösterir (Cornell & Schwertmann, 2003; MacHala & ark., 2011). Bu minerallerin ana formları hematit, manyetit ve maghemittir (Babay & ark., 2015; Cornell & Schwertmann, 2003). Polimorfizmi nedeniyle (Babay & ark., 2015) manyetit (Fe_3O_4), özellikle nano boyutlu formlarında demir oksidin en ilginç kristalografik fazlarından biridir. Benzersiz manyetik özelliklere sahip dört farklı kristal polimorfu sergiler. Ana formları olan hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) doğada oluşurken; beta ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve epsilon ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formlarındaki diğer oksitler genellikle laboratuvarla sentezlenen nanometrik yapılardır (MacHala & ark., 2011).

2.6.Titanyum Dioksit NP'ler

Titanyum metalinin oksit formu, doğal olarak oluşan ve anataz, rutil veya brookit gibi minerallerden elde edilebilen titanium dioksittir (TiO_2). TiO_2 NP'ler, düşük maliyet, toksik olmayan, kimyasal erozyona karşı mükemmel direnç gibi benzersiz özelliklere sahip, değerli yarı iletken geçiş metali oksit malzemesidir. TiO_2 NP'lerin UV ışığı absorplaması ve uygulanan malzemeyi güçlendiren yüksek kırılma indeksi gibi fizikokimyasal özelliklerinden dolayı kozmetikler ürünlerde, güneş kremlerinde, gıda koruma ve ilaç dağıtım sistemlerinde yaygın olarak

kullanılmaktadır (Grande & ark., 2016; Shi & ark., 2012). Bunların dışında, TiO_2 , fotokatalitik aktivite gerektiren uygulamalarda da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. TiO_2 NP'lerin foto katalitik özellikleri, hidroliz tekniği kullanılarak atık sudan siyanürün uzaklaştırılmasına yardımcı olur (Ijadpanah-Saravy & ark., 2014). Benzer şekilde, TiO_2 ile aktifleştirilmiş karbon kompozitlerinin atık sudan β -naftolün foto katalitik bozunmasında uygulandığına dair bir rapor bulunmaktadır (Ijadpanah-Saravi & ark., 2016).

3.Metal NPlerin Sentezi

Metal NP'lerin sentezi aşağıdan yukarıya yöntemler ve yukarıdan aşağıya yöntemler olarak iki ana türe ayrılır. Her iki yöntem arasındaki temel fark, NP hazırlamanın başlangıç malzemesidir (Jamkhane & ark., 2019). Tablo 2'de NP'lerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler verilmiştir.

Tablo 2: NP hazırlamada yukarıdan aşağıya yöntemler ve aşağıdan yukarıya yöntemler

Yukarıdan Aşağı Metotlar		Aşağıdan Yukarı Metotlar	
Metot	Örnek	Metot	Örnek
Mekanik frezeleme	Bilyalı öğütme Mekanokimyasal Yöntem	Katı hal metotlar	Fiziksel buhar biriktirme Kimyasal buhar biriktirme
Lazer ablasyon		Sıvı hal sentez metotlar	Sol jel yöntemleri Kimyasal indirgeme Hidrotermal metot
Püskürtme		Gaz hal metotlar	Sprey pirolizi Lazer ablasyon Alev pirolizi
		Biyolojik metotlar	Bakteri Mantar Maya Yosun Bitki özü
		Diğer metotlar	Elektrodepozisyon süreci Mikrodalga tekniği Süperkritik akışkan çöktirme süreci Ultra ses tekniği

Kaynak: Jamkhane & ark., 2019

Yukarıdan aşağıya yöntemlerde başlangıç malzemesi olarak bulk malzeme kullanılır ve parçacık boyutu farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik işlemlerle NP'lere indirgenirken, aşağıdan yukarıya yöntemlerde atomlar veya moleküller başlangıç malzemesidir (Jamkhande & ark., 2019) Bulk yapıdaki malzeme küçük nano boyutlu parçacıklara dönüştürülmesi işlemi yukarıdan aşağı metod olarak adlandırılır . NP'lerin hazırlanması, farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerle başlangıç malzemesinin boyutunun küçültülmesine dayanır (Meyers & ark., 2006). Mekanik frezeleme, termal ve lazer ablasyon gibi yöntemleri içerir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin uygulanması kolay olmasına rağmen, resmi olmayan şekilli ve çok küçük boyutlu parçacıkların hazırlanması için uygun bir yöntem değildir. Bu yöntemle ilgili en büyük sorun, NP'lerin yüzey kimyası ve fizikokimyasal özelliklerinin değişmesidir (Nadagouda & ark., 2011).

Aşağıdan yukarıya yöntemler ile NP'lerin sentezi, atomların, moleküllerin veya küçük parçacıkların birleştirilmesi gibi daha küçük moleküllerden NP'lerin oluşturulması esasına dayanır. Bu yöntemde, NP yapı taşları önce oluşturulur ve daha sonra nihai NP üretmek üzere birleştirilir (Mukherjee & ark., 2001a). Katı hal yöntemleri, sıvı hal sentez yöntemleri, gaz fazı yöntemleri, biyolojik/yeşil sentez yöntemi gibi yöntemleri içerir. Elektrodepozisyon, mikrodalga tekniği, süperkritik akışkan çökeltme ya da ultrasonik ses tekniği gibi NP sentezleme yöntemleri de mevcuttur (Jamkhande & ark., 2019).

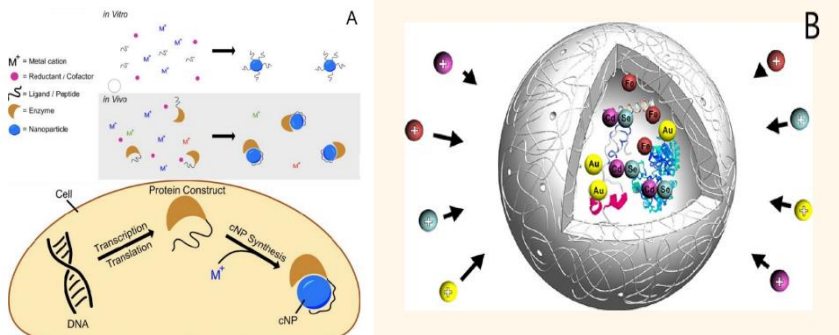
3.1.Nanopartiküllerin Biyosentezi

Biyosentez yöntemleri kullanılarak NP'lerin hazırlanması, nanoteknolojinin yeni ortaya çıkan eğilimlerinden biridir. Bu teknikler, geleneksel yöntemlerin reaksiyon komplikasyonları, yüksek maliyetleri ve güvenlik sorunları gibi problemlerin

üstesinden gelmek için ortaya çıkmıştır. Yeşil kimya yaklaşımları, sağlık ve çevreye yönelik tehdidi azaltmak için sentez süreçlerine yeni teknikler ve kimyasal maddelerin çok sayıda uygulamasını dahil etmiştir. Bu tekniklerin, uygun maliyetli, çevre dostu bir yöntem olması ve büyük ölçekli üretim için kolaylıkla ölçeklendirilebilmesi nedeniyle diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Ayrıca biyosentez, yüksek basınç, enerji, sıcaklık ve toksik kimyasalların kullanımını içermez. Yeşil kimyanın hedefleri temel olarak; temiz kimya, atom ekonomisi, çevre açısından zararsız kimya ve tasarım kimyasına göre iyi huylu olmasıdır. NP hazırlamanın biyolojik yöntemleri, farklı mikroorganizmaların ve bunların enzimlerinin, izolatlar ve ekstraktlar gibi bitki ürünlerinin uygulanmalarını içerir (Bhosale & ark., 2014; Karnani & ark., 2013).

Bakteri, mantar, maya ve alg gibi mikroorganizmalar, daha kolay yetiştirilebilmeleri, hızlı büyüme oranları ve uygun sıcaklık, basınç, pH ortamı koşullarında büyüebilmeleri nedeniyle NP sentezi için çoğunlukla tercih edilmektedir. NP oluşumu için, farklı biyolojik ajanlar farklı metal çözeltileri ile farklı reaksiyonlar gösterir. Hücre dışı veya hücre içi olarak, çok sayıda mikrop farklı inorganik malzemeler üretir ve mekanizma hem hücre içi hem de hücre dışı olarak bir organizmadan diğerine farklılık gösterir (Fariq & ark., 2017; N. Hulkoti & ark., 2014). Metal iyonları başlangıçta hücre yüzeyinde tutulur ve ardından mikroplar tarafından sentezlenen enzimlerin varlığıyla metal iyonları NP'lere indirgenir (Saravanan & ark., 2021). Şimdiye kadar, çok sayıda hem tek hücreli hem de çok hücreli organizmanın hücre içi veya hücre dışı MNP'ler ürettiği bilinmektedir (K. Thakkar, Mhatre, 2010). Çoğunlukla doğal düzenleyici süreçlerden kaynaklanan MNP oluşumuna birkaç örnek

olarak, bakterilerde çinko sülfür NP'leri; Prekambriyen alg patlamalarında, alg hücrelerinde ve bakterilerde altın NP'leri; bakteri ve mayada CdS NP'leri ve bakterilerde manyetit NP'leri verilebilir (Bansal, & ark., 2012; Sastry & ark., 2004) (Şekil 4).



Şekil 4: a) İndirgeyici NP sentezi yaklaşımlarını in vitro ve in vivo gösteren şemalar (Hendricks & ark., 2023) b) Mikroakışkan bir cihaz kullanılarak in-vitro mikrodamlacık oluşturma modelinin (Lee & ark., 2012) şematik gösterimi

Metallerin biyoremediasyonda mikroorganizmaların kullanımı da daha önce rapor edilmiştir (Carney & ark., 2006). Ag(I), Hg(II), Cd(II), Pb(II) ve Au(III) gibi metal iyonları, tiyol veya oksijen içeren gruplara güçlü bir şekilde bağlanarak temel metalleri (örneğin Mg, Na, Fe ve Zn) doğal bağlanma bölgelerinden uzaklaştırdıkları için hücreler için toksiktir. Bakteriler gibi mikroorganizmalar, toksik metal türlerini metal NP'lere indirgeyerek yakın hücre ortamını detoksifiye etmek için bir mekanizma geliştirmiştir (Carney & ark., 2006; Deplanche & ark., 2008). Bu nedenle, birçok mikroorganizmanın NP sentezi için olası adaylar olduğu bulunmuştur (Priyadarshini & ark., 2013). Doğal biyogenik MNP sentezi iki kategoriye ayrılır:

1) *Bioeredüksiyon*: Bu yöntemde metal iyonları, mikroorganizmalar ve onların enzimleri kullanılarak kimyasal olarak biyolojik olarak stabil forma indirgenir. Oluşturulan MNP, kontamine numuneden güvenli bir şekilde ayrılabilen, doğası gereği stabil ve inerttir (Deplanche & ark., 2010; Pantidos & ark., 2014a).

2) *Biyosorpsiyon*: Bu, sulu ortamdaki metal katyonlarının organizmanın hücre duvarı ile bağlanmasına izin verildiği ve ayrıca hücre duvarı veya peptit etkileşimi nedeniyle stabil NP'lerin oluşumuna yol açan eşsiz bir NP sentezi yöntemidir (Priyadarshini & ark., 2013; Yong & ark., 2002).

NP'lerin biyolojik sentezinin, bakteri sentezi, mantar sentezi ve bitki aracılı sentez olmak üzere üç ana türü vardır. Bu sınıflandırma, NP üretimi için kullanılan biyolojik materyallerin veya organizmanın türüne dayanmaktadır (Jeevanandam & ark., 2016).

3.2. 3.2.Nanopartiküllerin Bakteriyel Sentezi

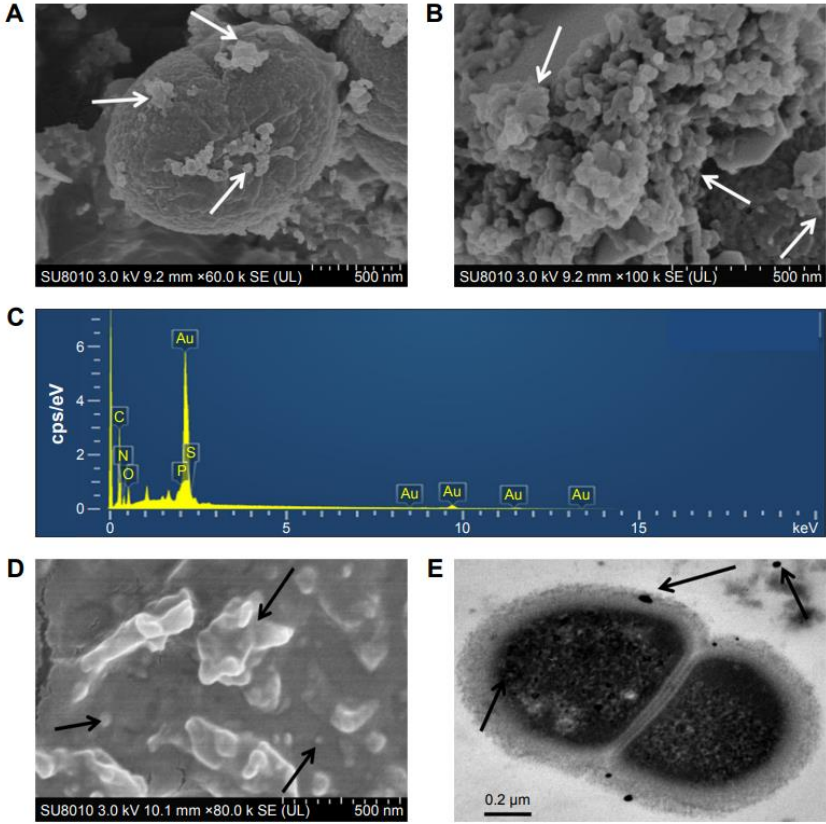
NP'lerin sentezi için mikroorganizmalar gibi doğal olarak oluşan kaynakların uygun şekilde kullanılmasına olan ilgi dünya çapında sürekli olarak artmaktadır. Bakteriler, metal iyonlarını metalik parçacıklara indirgeyerek hücre dışı olarak NP'ler üretirler ve çevredeki bollukları ve aşırı koşullara uyum sağlama yetenekleri nedeniyle MNP sentezi için iyi bir aday olduğu kanıtlanmıştır (Jamkhande & ark., 2019; Jeevanandam & ark., 2016).

Bakterilerin hızlı çoğalma, yetiştirilmesi ve işlenmesinin kolay olması gibi bazı avantajları vardır. Büyüme; oksijenlenme, sıcaklık ve inkübasyon süresi gibi koşulların değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. He ve diğ. (2007), inkübasyon sırasında büyüme

ortamının pH'ının değiştirilmesinin, farklı boyut ve şekilde NP'ler ürettiğini öne sürmüştür.

Tüm NP'lerin bakteriler tarafından sentezlenme mekanizması aynıdır ve bu da genellikle bakteriler tarafından biyoredüksiyon mekanizmasına yardımcı olan redüktaz enzimlerinin sentezlenmesini öne sürmektedir (Saravanan & ark., 2021).

Bakteriler, ekimi ve manipölasyonunun nispeten kolay olması nedeniyle, MNP'lerin sentezi üzerine yapılan ilk çalışmalarda kullanılan ilk mikroorganizmalardır (Lee SY., 1996). Yapılan ilk çalışmalarda genel olarak Au NP'lerinin sentezine odaklanılmıştır. Au NP'lerin biyosentezi için *Bacillus subtilis*, *Cupriavidus metallidurans*, *Shewanella algleri*, *Rhodopseudomonas capsulata*, *P. aeruginosa* ve *Shewanella oneidensis* kullanılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda bakteri hücreleri altın klorür çözeltisi ile inkübe edilmiş ve bunun sonucunda çapı 5-200 nm olan NP'ler oluşmuştur. Deney koşullarına bağlı olarak altın iyon öncüleri hücre içi veya hücre dışı olarak NP'lere dönüştürölmüştür. Altın iyonlarının mikrobiyal indirgenmesiyle genel olarak oktahedral, üçgen, altıgen ve küresel şekillere sahip NP'ler oluşturulmuştur ve bu NP'ler geleneksel kimyasal sentetik yöntemler kullanılarak sentezlenen altın NP'lerinin tipik yapılarına benzerlerdir (Beveridge & ark., 1980; Karthikeyan & ark., 2002; Kashefi & ark., 2001; Lengke & ark., 2006). şekil 5'te Li ve diğ. (2016) tarafından yapılan *Deinococcus radiodurans* bakterileri ile Au NP'lerin üretimine ait SEM-EDXA ve TEM analizi görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5: *Deinococcus radiodurans* bakteri türü tarafından sentezlenen AuNP'lerin SEM-EDX ve TEM analizi. (A ve B) AuNP yüklü *D. radiodurans* hücrelerinin sırasıyla 1 mM Au(III) ve 5 mM Au(III) SEM görüntüleri. (C) AuNP yüklü *D. radiodurans* hücrelerinin EDX spektrumları. (D) *D. radiodurans* tarafından 1 mM Au(III) ile sentezlenen saflaştırılmış AuNP'lerin SEM görüntüsü. (E) AuNP yüklü *D. radiodurans* hücrelerinin TEM görüntüsü

Kaynak: J. Li & ark., 2016

Bakteriler genellikle hücre dışı ve hücre içi inorganik materyallerin üretiminde yer alır ve bunlar Ag NP'lerin sentezi için kullanılabilir (Rafique & ark., 2016). Jorge de Souza ve diğ. (2019)

gümüş madeninden izole edilen *Pseudomonas stutzeri* AG259 suşunun bakterilerden gümüş NP sentezine ilişkin ilk kanıt olduğunu rapor etmişlerdir. Temel olarak Ag NP'ler, uygun basınç ve sıcaklık koşulları altında bakteriyel biyokütle ve gümüş nitrat çözeltisi (AgNO_3) kullanılarak sentezlenir. Mekanizma, bakteriler tarafından biyolojik indirgemeyi içerir; burada redüktaz enzimleri, gümüş iyonlarının indirgeme konumuna bağlı olarak hücre içi veya hücre dışı olarak Ag^+ iyonlarını Ag NP'lere indirger. Nikotinamid adenin dinükleotit (NADH)'ye bağımlı redüktaz enzimi tarafından NADH'den elektronların kazanılması ve Ag^+ iyonlarının Ag NP'lere indirgenmesinin eş zamanlı sürecini öne sürer (Javaid & ark., 2018).

Au ve Ag'nin yanı sıra diğer birçok MNP bakteriler kullanılarak biyolojik olarak sentezlenebilir. Manyetik özelliklere sahip demir NP'leri *Desulfovibrio magnetus* RS-1 (Pósfai & ark., 2006), *Thermoanaerobacter etanolicus* (Klaus-Joerger & ark., 2021; Roh & ark., 2001; Yeary & ark., 2001), *Magnetospirillum magnetotacticum* (Philipse & Maas, 2002), *Alteromonas putrefaciens* (Lovley & ark., 1989), *Pelobacter acetylenicus*, *Pelobacter venetianus*, *Pelobacter carbinolicus* (Lovley & ark., 1995) ve *Desulfomonas asetoksidanlar* (Roden & Lovley, 1993) kullanılarak sentezlenmiştir. Benzer şekilde paladyum metali, *Desulfovibrio desulfuricans* (Lloyd & ark., 1998; Yong & ark., 2002) bakterileri tarafından NP'lere indirgenmiştir. Benzer şekilde platin NP'leri *Shewanella algleri* kullanılarak sentezlenmiştir (Konishi & ark., 2007).

NP üretmek için farklı bakteri türleri üzerine yapılan çeşitli çalışmalar, bakteri türlerinin belirli molekülleri indirgeme olasılığını göstermekte ve bu da bakteri aracılı NP sentezi için yöntemlerin

geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Bakteri tabanlı NP geliştirmenin temel faydası, tehlikeli ve pahalı kimyasalların minimum kullanımıyla büyük ölçekli sentezin kolaylaştırılmasıdır (Iravani, 2014; K. Thakkar & ark., 2010). Bakteri aracılı NP biyosentezinin dezavantajı ise, boyut, şekil ve kristalinite üzerinde kontrol sağlamanın zaman alıcı olması ve bakteri kültürü tekniklerinin zor olmasıdır (Narayanan & ark., 2010).

3.2.Nanopartiküllerin Mantar Sentezi

Mantarların MNP'lerin üretiminde kullanılması, NP'lerin sentezi için bakterilerin kullanımına göre belirli avantajlar sunduğundan büyük ilgi görmüştür. Bakterilerle karşılaştırıldığında mantarlar daha büyük miktarlarda nano parçacık sentezleyebilir (Mohanpuria & ark., 2008). NP'lerin mantarla sentezinde ölçeklendirmenin yukarı ve aşağı doğru işlenmesinin kolaylığı, ekonomik fizibilite ve artan yüzey alanı sunan misellerin varlığı yöntemin önemli avantajlarından (Mukherjee & ark., 2001). Ayrıca, mantar misel ağının biyoreaktörlerde yüksek akışa ve çalkalanmaya karşı yüksek dayanım yeteneği nedeniyle, mantar NP sentezi diğer mikrobiyal sentezlere göre tercih sebebidir (Saravanan & ark., 2001).

Mukherjee ve ark. ayrıca mantarların bakterilerden önemli ölçüde daha yüksek miktarda protein salgılaması nedeniyle bunun NP sentezi verimliliğini artıracakını öne sürmüştür (Mukherjee & ark., 2001).

NP'lerin mantar biyosentezinin bir diğer avantajı da, mantarların çok yüksek hücre içi metal alım kapasitelerine sahip olması ve birim biyokütle başına büyük miktarda enzim üretilmesidir (Volesky & Holan, 1995). Redüktazlar gibi mantarların

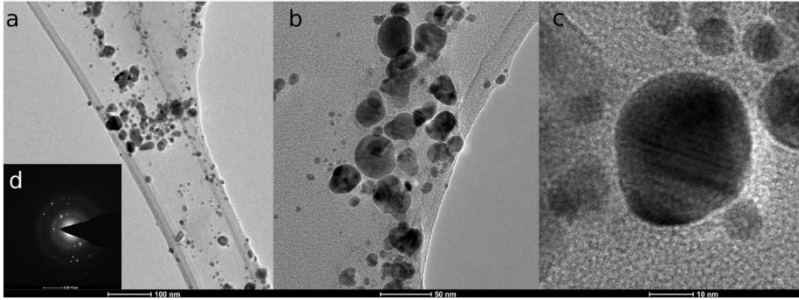
salgıladığı hücre dışı enzimler, farklı kimyasal bileşimlere sahip metal NP'lerin formülasyonunu kolaylaştırmıştır. Öte yandan, mantarların inorganik substratların yüzeyine ekilmesi de metalin katalizör olarak etkili bir şekilde dağılmasıyla sonuçlanmıştır (Hietzschold & ark., 2019). Ayrıca, farklı mantar türleri tarafından üretilen NP'ler, geniş bir uygulama yelpazesine izin veren farklı boyut ve şekillere sahiptir (Malik & ark., 2014).

NP'lerin mantar aracılı biyosentezi çoğunlukla iyi tanımlanmış boyutlara sahip monodispers NP'ler üretir. Hücre içi enzimlerinin çeşitliliği nedeniyle mantarlar, metal ve metal sülfür NP'lerinin sentezi için mükemmel biyolojik ajanlar olarak kabul edilir (Nanoparticles for Catalysis - Google Kitaplar, 2017).

Bu avantajların yanı sıra, mantarlar tarafından NP üretimi için gereken süre 24 ila 120 saat arasında değişmektedir, bu da diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında büyük bir dezavantajdır (Ahmad & ark., 2001; Mukherjee, & ark., 2004).

Ag NP üretimi, bilim camiasının araştırmalarının odak noktası olmuştur. Ag NP'ler antimikrobiyaller ve elektronik gibi bir dizi endüstride büyük potansiyele sahiptir (Rai & ark., 2009; Ummartyotin & ark., 2012). *Fusarium oxysporum* mantarı, özellikle Ag'den yapılmış MNP'ler yaratmaya çalışan çok sayıda çalışmada kullanılmıştır (Pantidos & ark., 2014b). Ag NP'leri *Fusarium oxysporum* (Ahmad, Senapati, & ark., 2005; Senapati & ark., 2004) dışında *Aspergillus fumigatus* (Bhainsa & ark., 2006), *Phanerochaete chrysosporium* (Vigneshwaran & ark., 2006), *Aspergillus flavus* (Vigneshwaran, Ashtaputre, & ark., 2007), *Aspergillus niger* (Gade & ark., 2008) gibi farklı mantar hücreleri kullanılarak da sentezlenmiştir. Şekil 6'da Trzcińska ve ark. (2023)

tarafından *F. culmorum* JTW1 mantarı kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6: *F. culmorum* JTW1 mantar türü tarafından sentezlenen gümüş NPlerin 3,58 ila 58,63 nm boyut aralığında olduğunu gösteren TEM görüntüleri

Kaynak: Trzcińska-Wencel & ark., 2023

Au NP'ler *Verticillium luteoalbum* (Gericke & Pinches, 2006), *Fusarium oxysporum* (Senapati & ark., 2005), *Asperigillus oryzae* (Binupriya & ark., 2010), *Trichothecium* sp. (Ahmad, & ark., 2005) ve *Collitotrichum* sp. (Shankar & ark., 2003) gibi farklı mantar türleri kullanılarak sentezlenmiştir. Au NP'lerin önemi son yıllarda artmaktadır, ancak altın NP'lerin mantarlar tarafından sentezlendiğine dair örneklerin sayısı, Ag NP'lerin sentezlendiği örneklerine göre daha azdır. Au NP'lerin küçük boyutları, altının yığın formundan farklı olarak onları reaktif hale getirir, bu da Au NP'leri katalizör olarak ve elektronik uygulamalar için öncü olarak kullanım için ideal kılar (Eustis & ark., 1997; Mukherjee, & ark., 2001). Mukherjee ve diğ. *Verticillium* sp. mantarını kullanarak Au NP'lerin sentezini rapor etmişlerdir; bu sayede hücre içi Au NP'lerin $AuCl_4^-$ 'ün biyolojik indirgenmesi yoluyla misel yüzeyinde lokalize olduğu gözlemlenmiştir (Mukherjee & ark., 2001).

MNP' lerin fungal sentezindeki en önemli gelişmelerden biri, Ag ve Au NP'lerin sadece hücre içi üretimini rapor eden araştırmaların aksine, *F. oxysporum*'un bu NP'leri hücre dışı olarak üretmesi olmuştur (Ahmad & ark., 2003). *Fusarium oxysporum*'un büyüme ortamına uygun tuz eklendiğinde kadmiyum sülfür (CdS), kurşun sülfür (PbS), çinko sülfür (ZnS) ve molibden sülfür (MoS) NP'leri ürettiği de gösterilmiştir (Ahmad & ark., 2002).

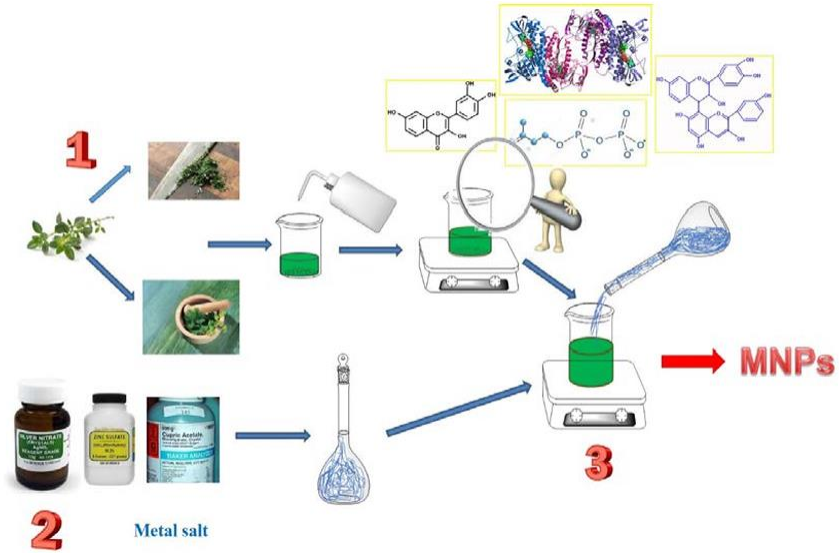
Aspergillus flavus TFR7'nin mantar sporları, TiO₂ NP'lerinin (Raliya & ark., 2015) üretiminde kullanılmış ve ZnO NP'leri, *Aspergillus terreus* (Baskar & ark., 2013) kullanılarak sentezlenmiştir. *Fusarium oxysporum*'un mantar sporları, Baryum titanatın (BaTiO₃) (Bansal & ark., 2006) ve Bizmut oksitin (Bi₂O₃) (Uddin & ark., 2008) yeni tersiyer oksit NP'lerin sentezi için kullanılmıştır. Silika, titanyum, manyetit, kadmiyum selenit ve zirkonya NP'leri, *Fusarium oxysporum* (Bansal & ark., 2015); kadmiyum sulfur NP'leri ise *Fusarium oxysporum* ve *Cariolusversicolor* (Ahmad & ark., 2002) mantar hücreleri kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

3.3.Nanopartiküllerin Bitki Ve Algler ile Sentezi

Son zamanlarda bitki ile NP sentezi dünya çapında geniş ilgi görmektedir. Au, Ag, Cu ve Zn gibi çeşitli MNP'lerin hazırlanmasında ekstraktlar gibi çok sayıda bitki ürünü kullanılmaktadır. Bitki biyoçeşitliliği, NP sentezi için heyecan verici biyokimyasal ve verimi yüksek kaynaklar sunar. Metal iyonlarını NP'lere indirgeme yeteneğine sahip koenzim ve vitamin bazlı ara maddeler gibi biyomoleküllerin varlığı, bitkileri vazgeçilmez kaynaklar haline getirmektedir (Malik & ark., 2014). Bitki ekstraktları genellikle kolay bulunabilirliği, toplu üretime uygun

olması ve oluşan yan ürün veya atık ürünlerin çevre dostu olması nedeniyle tercih edilmektedir (Dubey & ark., 2009).

Bitkilerde bulunan polifenoller, enzimler ve diğer şelatlayıcı ajanların varlığına bağlı olarak iyonların indirgenme potansiyeli ve bitki kapasitesinin azaltılması, NP üretim miktarları üzerinde kritik etkilere sahiptir (Şekil 7) (Sorbiun & ark., 2018).



Şekil 7: Bitki ekstraktı kullanılarak metal NP sentezinin şematik gösterimi

Kaynak: Sorbiun & ark., 2018

Mantarlar ve bakteriler, metal iyonlarının indirgenmesi için daha uzun kuluçka süresine ihtiyaç duyar, ancak suda çözünebilir fitokimyasallar, metal iyonlarını çok daha kısa sürede azaltabilir (Jha & ark., 2009). Bu nedenle bitki yaprağı ekstraktları, kolayca ekstrakte edilebilir çeşitli fitokimyasalların varlığı nedeniyle metal ve metal oksit NP sentezi için mükemmel bir kaynak olarak hizmet eder (Benelli, 2015; Thamima & Karuppuchamy, 2016). Ayrıca,

bitki yaprağı ekstraktlarının NP sentezinde hem indirgeyici hem de stabilize edici ajanlar olarak görev yaptığı düşünülmektedir (Malik & ark., 2014). Yaprığın bileşimi ekstraktı aynı zamanda NP sentezini de etkiler çünkü farklı yaprak ekstraktları değişen konsantrasyonlarda biyokimyasal indirgeyici ajanlar içerir (X. Li & ark., 2010; Mukunthan & Balaji, 2012). NP'lerin sentezinden sorumlu olan ana fitokimyasallar terpenoidler, flavonlar, ketonlar, aldehitler, amidler ve karboksilik asitler olarak tanımlanmıştır (Anastas P.T. & ark., 2010).

Ham ekstraktlar, metalik iyonu seçici olarak azaltan ve toplu metalik NP oluşumuna yol açan fenolik asit, flavonoidler, terpenoid ve alkaloid gibi ikincil bitki metabolitleri açısından zengindir. Bitkinin birincil ve ikincil metabolitleri, bitki metabolik yollarının redoks reaksiyonlarında sürekli olarak yer alır. Bu özellikler indirgeyici madde ve sınırlandırıcı madde (*capping agent*) olarak kullanılır ve çevre dostu NP'lerin sentezini sağlar (Iravani & ark., 2011; Kuppusamy & ark., 2016). *Brassica juncea*, *Ilex crenata*, *Sesbania davulmondii*, *Clethra barbinervis* ve *Acanthopanax scidophylloides* gibi bitkiler, ağır metallerin fotoremediasyonunu üretme yeteneğine sahiptir (Iravani & ark., 2011). NP sentezi, biyolojik ekstraktan biyo-indirgeyici maddenin saflaştırılmasının ardından ilgili metal öncül çözeltisi ile kontrollü bir şekilde karıştırılmasıyla gerçekleşir. Oda sıcaklığında nano boyutlu parçacıklar üreten çeşitli spontan reaksiyonlar meydana gelir. Bazen sentez sürecini hızlandırmak için karıştırılarak ve ısıtılarak Cd eklenmesi gerekebilir (Dubey & ark., 2009).

Bitki yaprağı ekstresi aracılı çalışmalar alkaloidler (Iravani & ark., 2011; Dubey ve diğ., 2009), amino asitler (Durán & ark.,

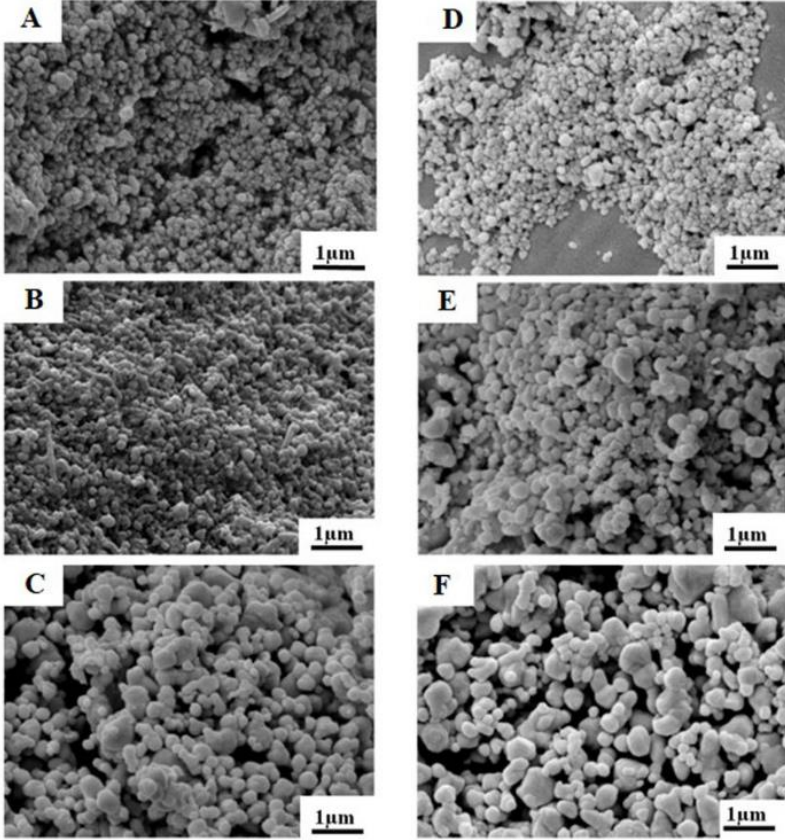
2011; Rajasekharreddy & ark., 2010), alkolik bileşikler (Chandran & ark., 2006a; Das & ark., 2010) ve çeşitli şelatlama proteinleri (N. Ahmad, Sharma, & ark., 2010; S. S. Shankar & ark., 2003) gibi çeşitli biyoaktif bileşiklerin varlığıyla ilişkilendirilmiştir ve bunlar toplu olarak metal iyonlarının NP'lere indirgenmesinden sorumlu kabul edilmiştir. Yaprak özleri bu biyoaktif bileşikler açısından zengin olduğundan, NP biyosentezi için mükemmel bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, bitki kültürleri tarafından NP'lerin biyosentezi yalnızca belirli koşullar altında gerçekleşebilir. Bitki yaprağı ekstraktının fitokimyasal konsantrasyonu, metal tuzu konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi doğasının NP üretim hızını, üretim miktarını, stabilitesini ve kalitesini etkilediği bilinmektedir (Dwivedi & ark., 2010).

Diğer biyosentez yöntemlerine benzer şekilde, Au ve Ag NP'leri ilk olarak bitki ekstraktı aracılı sentezde araştırıldı. *Acalypha indica* (Krishnaraj & ark., 2010), *Aloe barbadensis* (Chandran & ark., 2006), *Datura metel* (Kesharwani & ark., 2009), *Nelumbo nucifera* (Santhoshkumar & ark., 2011), *Jatropha curcas* (Bar & ark., 2009), *Ocimum* yaprağı (Koduru & ark., 2011), *Cassia auriculata* (Udayasoorian & ark., 2011) ve *Rhododendron dauricum* (Mittal & ark., 2012) gibi bitkiler Ag NP'ler üretmek için kullanılmıştır.

Au NP'leri *Aloe barbadensis* Miller (Chandran & ark., 2006b), *Medicago sativa* (Gardea-Torresdey & ark., 2002), *Magnolia Kobus*, *Diopyros kaki* (Song & ark., 2009), *Cinnamomum camphora* (Huang & ark., 2007a) ve *Pelargonium graveolens* yaprağı (Elia & ark., 2014) gibi bitki türleri kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir.

Lyngbya majuscula, *Spirulina subsalsa*, *Rhizoclonium heiroglyphicum*, *Chlorella vulgaris*, *Cladophora prolifera*, *Padina pavonica*, *Spirulina platensis* ve *Sargassum fluitans* gibi siyanobakteriler ve ökaryotik alg cinsleri, altının sulu çözeltilerden biyolojik olarak geri kazanılması ve Au NP'lerin oluşturulması için uygun maliyetli araçlar olarak kullanılabilir (Chakraborty & ark., 2009; M. F. Lengke & ark., 2006; Niu & ark., 2010). *Chaetoceros calcitrans*, *Chlorella salina*, *Isochrysis galbana* ve *Tetraselmis gracilis* gibi deniz algleri de Ag iyonlarının indirgenmesi ve dolayısıyla Ag NP'lerin sentezi için kullanılabilir (Shukla & Iravani, 2017).

Şekil 8'de Tipayawat ve diğ. (2016) tarafından aleo vera kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin farklı sıcaklık ve inkübasyon sürelerinde elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 8: Farklı sıcaklık ve zaman kombinasyonlarında inkübasyonun ardından *aleo vera* kullanılarak üretilen gümüş NPlerin SEM görüntüleri. AgNP'lerin SEM görüntüleri (A) 100 °C'de 6 saat, (B) 150 °C'de 6 saat, (C) 200 °C'de 6 saat, (D) 100 °C'de 12 saat, (E) 150 °C'de 12 saat, (F) 200 °C'de 12 saat süreyle elde edildi

Kaynak: Tipayawat & ark., 2016

Bitki özleri, MNP'lerin biyosentezi için mükemmel bir kaynak görevi görür. Örneğin demir oksit NP'leri bitki kaynaklarından geniş ölçüde sentezlenmiştir (Herlekar & ark., 2014). *Camellia sinensis*'ten (yeşil çay ekstresi) elde edilen ekstraktlar, küresel (Hoag & ark., 2009) ve düzensiz küme şekilli

(Shahwan & ark., 2011) demir oksit NP'leri sentezlemek için kullanılmıştır. Kuang ve diğ. (2013), 20-40 nm boyutunda düzensiz şekilli demir oksit NP'leri üretmek için üç farklı türden (yeşil çay, oolong çay ve siyah çay) çay ekstraktları kullanıldı. Bunun dışında *Sorghum sp.*'den kepek ekstraktı (Njagi & ark., 2011) ve muz kabuğu ekstraktı (Venkateswarlu & ark., 2013) gibi tarımsal atıklardan elde edilen ekstraktlar demir oksit sentezi için kaynak görevi görür.

Demir dışında, ZnO NP'ler gibi diğer oksitler *Coriandrum sativum* (nas, P.T. ve diğ, 2000), *Calotropis gigantea* (Clark & Macquarrie, 2008), *Acalypha indica* (Gnanasangeetha & ark., 2013) gibi bitkiler kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca, TiO₂ NP'leri *Jatropha curcas* (Hudlikar & ark., 2012) ve Neem yaprak ekstresi gibi (Hirameth, 2016) bitkiler kullanılarak sentezlenmiştir. CuO NP'ler *Malva sylvestris* (Awwad & ark., 2015) ve *Aloe barbadensis Miller* (Gunalan & ark., 2012) yaprak özütleri ile üretilmiştir.

MNP'lerin canlı büyüyen bitkiler içinde sentezlenmesi de mümkündür. Parker ve diğ. (2014), *Arabidopsis thaliana* bitkisini kullanarak Pd NP'lerin biyolojik üreticileri olarak bu tür NP'ler oluşturmanın bir yöntemi bu çalışma ile bulmuştur. *Arabidopsis thaliana* bitkisinin yetiştirilmesinden sonra, ortam potasyum tetrakloropaladat (K₂PdCl₄) ile değiştirilmiştir ve 24 saat boyunca tuz çözeltisi içinde inkübe edilmiştir. Alınan TEM sonuçları, üretilen Pd NP'lerin 2-4 nm boyut aralığında olduğunu göstermiştir. Üretilen Pd NP'ler daha sonra Suzuki-Miyaura birleştirme reaksiyonlarında kullanılmıştır; burada biyojenik Pd NP'lerin ticari olarak temin edilebilen Pd NP'lerden daha yüksek bir katalitik aktivite taşıdığı gösterilmiştir (Pantidos & ark., 2014).

Nikel, kobalt, çinko ve bakır gibi yeni NP'ler daha sonra *Brassica juncea*, *Medicago sativa* ve *Helianthus annuus*'un canlı bitkilerinde sentezlendi (Bali & ark., 2006).

4.Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

MNPLerin karakterizasyonuna dayanan temel özellikler optik özellikler, boyut,  ekil (morfoloji) ve yüzey yüküdür. Optik  zellikleri incelemek için spektroskopi kullanılır. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını Difraktometresi (XRD), ve Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDX), MNP'lerin temel moleküler ve kimyasal bileşimini incelemek için kullanılır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ise morfoloji ve topografyayı incelemek amacıyla görüntüleme için kullanılır (Shnoudeh & ark., 2019).

4.1.UV-görünür Bölge Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunun bir fonksiyonu olarak, ışık ve diğ r radyasyon türlerinin, maddeler tarafından emisyon ve absorpsiyonunun incelenmesidir. UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, NP'lerin optik özelliklerinin araştırılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu teknik yardımıyla kantitatif oluşum izlenebilmekte ve NP'lerin boyutları incelenebilmektedir (Upstone., 2000). UV görünür bölge spektroskopisi uygulamaları genel olarak UV (185-400 nm) ve görünür (400-700 nm) bölge ile ilgilidir. Beer-Lambert yasasını kullanarak, absorblanan ı ı ın ölçülmesiyle çeşitli  zeltelerin konsantrasyonu hesaplanabilir (Fleming & Williams, 1966; Poole, R.K., Kalneniesks, U., 2000). Genellikle demir, selenyum ve diğ r

MNP'ler, özellikle sentezden sonra reaksiyon karışımının rengi değişeceğinden spektroskopi ile karakterize edilir (Poinern, 2014).

Bununla birlikte, MNP'lerde, özellikle de Au ve Ag, emilim, plazmon rezonansı ile karakterize edilen yoğun renk çözeltilerine yükselir. Her metal farklı renkte bir çözeltiyle sonuçlanır; örneğin 20 nm'lik bir Au partikülü için 520 nm'de soğurulan kırmızı renkli çözeltide bir artış vardır (Filipponi, L., Sutherland, D., 2010). Ancak Martinez ve diğ. (2012), 5 ila 80 nm boyutları için altın kolloidlerin görünür spektrumunun, NP çapında bir artışla kırmızıya kaymaya neden olduğunu göstermiştir (Carlos Martinez & ark., 2012). Kırmızıya kayma sadece boyutla ilgili değil aynı zamanda şekille de ilişkilendirilebilir. Bu nedenle UV görünür ölçümleri, Au NP'lerin antikorlara bağlanma (Ai Tran & ark., 2010) veya agregasyon (Raouf & ark., 2012) gibi durumları incelemek için de kullanılır.

UV-Vis spektroskopinin uygulamalarına örnek olarak; Awaad ve Salem (2012) dut yaprağı ekstresi ile Ag NP'lerin yeşil sentezini bildirmişlerdir. Yeşil sentezle sentezlenen Ag NP'lerin oluşumunu ve stabilitesini doğrulamak için 200 - 800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumunu kullandılar. Saf Ag^+ iyonunun Ag^0 NP'lerine indirgenmesini düzenli aralıklarla izlediler ve 425 nm'de 30 dakika sonra bir zirve elde edebildiler. Zamanla tepe pozisyonunda dalga boyunda bir değişiklik olmadı ve 60 dakika sonra NP'lerin sayısında ve boyutunda bir artış olmadığı, bunun nedeninin ekstrakttaki Ag^+ iyonlarının tükenmesi olduğu sonucuna varılabilir (M. Awwad & M. Salem, 2012).

4.2.Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi yöntemi, absorpsiyon veya emisyonun IR spektrumlarındaki pik konumlarından, farklı fonksiyonel gruplar

hakkında bilgi edinmek için uygulanır. Tüm frekans aralığını (5000-400 cm^{-1}) kapsayan ışık (Fleming & Williams, 1966), NP'lerle ilişkili fonksiyonel grupların titreşimini incelemek için kullanılabileceği gibi, yeşil MNP sentezinden önce bitkilerdeki fonksiyonel grupların ölçümü, sentez ve stabiliteden sorumlu biyolojik bileşiklerin araştırılması için de kullanılabilir (Sharma & ark., 2014).

Çeşitli doğalara sahip NP'ler kızılötesi aralıkta farklı spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiş ve tanımlanmıştır. Karakteristik kızılötesi absorpsiyona sahip NP'ler veya yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar bu nedenle IR spektroskopisi ile doğrudan karakterize edilebilir. Buna ek olarak, FTIR, NP'lere bağlı farklı ligandları belirlemek için hızlı, hassas ve sorunsuz bir yol sağlar ve bu da titreşimsel hareketlerine dayanır (López-Lorente & ark., 2016). Demir oksit NP'ler için bazı titreşimler Tablo 3'te özetlenmiştir.

Tablo 3: Bazı NPLerin özelliklerinin kısa bir listesi

Demir oksit NPLer için bazı titreşimler

Fonksiyonel Grup	Titreşimler	Pik Değeri (cm^{-1})
Fe-O-Fe	Germe Titreşimi	462, 560
O=C=O	Germe Titreşimi	1481
O-H	Gerilme	3354
O-H	Bükülme Titreşimi	1680
O=C=O ve H ₂ O, bazı NPLerin mezomorf yapıları nedeniyle çevreden absorbe ettikleri nanomalzemeler	Absorbsiyon Bandı	1481 1680, 3354

Kaynak: Rahman & ark., 2013

UV-Vis spektroskopinin uygulamalarına örnek olarak; Banerjee ve diğ. (2014) tarafından, üç Hint şifalı bitkisi olan *M. balbisiana* (muz), *A. indica* (neem) ve *O. tenuiflorum*'dan (siyah tulsi) elde edilen Ag NP'leri karakterize etmek için FT-IR analizi rapor edilmiştir. Her üç bitki ile elde edilen Ag NP'lerde de, 1025, 1074, 1320, 1381, 1610 ve 2263 cm⁻¹ civarında belirgin absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Gözlenen piklerin sırasıyla -C-O-C-, eter bağları, -C-O-, germinal metiller, -C=C- grupları veya aromatik halkalar ve alkin bağlarını gösterdiği sonucuna varmışlardır. Bu bantların, elde edilen Ag NP'lerin etkili bir şekilde kapatılmasından ve stabilizasyonundan sorumlu olabileceğini öne sürmüşlerdir (Banerjee & ark., 2014).

4.3.X-ışını Difraktometresi

X-ışını difraktometresi (XRD) tekniği, kristal MNP hakkındaki yapısal bilgileri incelemek için kullanılır. Enerjik X ışınları malzemelerin derinliklerine nüfuz edebilir ve yığın yapısı hakkında bilgi sağlayabilir (Huang & ark., 2007). NP'ler amorf bir yapıda üretilirse, kırınım piki gözlenmez ve bu teknik numunenin tanımlanmasına yardımcı olamaz (Noruzi, 2015a). XRD'deki piklerin genişlemesi nano boyutta partikül oluşumunu doğrular.

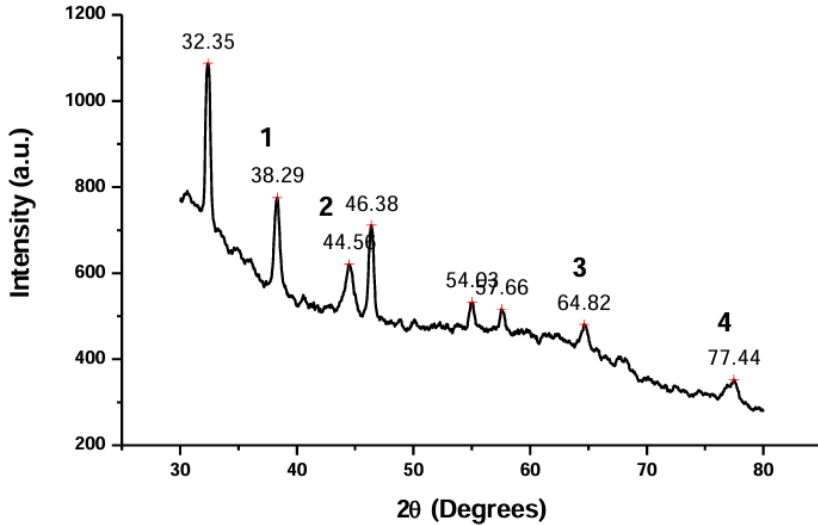
NP boyutu Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanabilir (Huang & ark., 2007). Debye-Scherrer denklemi, Eşitlik (7.1)'de gösterildiği şekilde, Bragg yansımasının genişliğini belirlenerek XRD verilerinden parçacık boyutunu elde etmek için kullanılmaktadır:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

Burada d , parçacık boyutunu (nm), K , Scherrer sabitini, β , tam genişlik yarı maksimumunu, θ , Bragg açısının yarısını ve λ , X-ışının dalga boyunu göstermektedir (Prathna & ark., 2011).

Gao ve diğ. (2014) yeni sentezlenen Au NP'lerinin XRD deseninin (111), (200), (220), (311) ve (222)'nin yoğun piklerini gösterdiğini gözlemlemiş ve bu da yüzey merkezli kübik simetriye sahip saf Au'nun monofazik doğasını doğrulamıştır. Buna ek olarak, Au tozunun nanokristal yapısını gösteren makul yoğunluktaki pikler geniştir.

Örnekleme amacıyla, *Santalum album* (Sandal ağacı) kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin XRD grafiğı Şekil 9'de sunulmuştur.



Şekil 1: *Santalum album* kullanılarak sentezlenen gmiş NP'lerin XRD grafiğı

Kaynak: Mehta & ark., 2017

4.4.Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi (EDX)

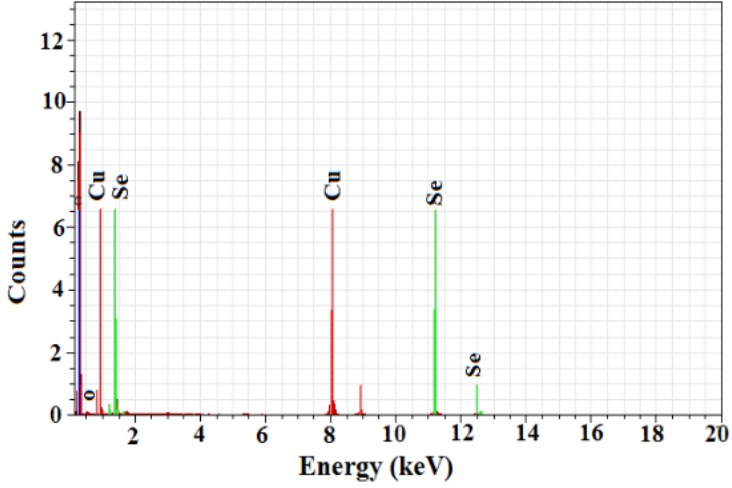
EDX, malzemelerin elementel düzenini tespit etmek için kullanılan bir X-ışını tekniğidir. EDX sistemi, mikroskop görüntülemesinin ilgili numuneyi ayırt etme kabiliyeti nedeniyle TEM veya SEM cihazlarına takılabilir. EDX analizi, analiz edilen numunenin elementleriyle ilgili pikleri gösteren spektrumlardan oluşan veriler üretir.

EDX, haritalama yoluyla element dağılımını sağlayan kalitatif, kantitatif ve yarı kantitatif analiz için kullanılabilen tahribatsız bir tekniktir. Bununla birlikte, numune tanımlaması için EDX verilerinin yetersiz olması durumunda nükleer MR spektroskopisi, Raman mikroskopisi, FTIR mikroskopisi ve yüzey analizi için uçuş süresi ikincil iyon kütle spektrometresi (MS) veya X-ışını fotoelektron spektroskopisi gibi diğer teknikler kullanılabilir (Shnoudeh & ark., 2019).

EDX aşağıdaki avantajlara sahiptir (Shnoudeh & ark., 2019):

- Süreç optimizasyonu ve değiştirilmiş kalite kontrolü,
- Safsızlıkların ve kaynağın hızlı tanımlanması,
- Çevresel faktörlerin kontrol edilebilmesi,
- Daha yüksek üretim verimi.

EDX spektroskopisi analizi, Sharma ve diğ. (2014) tarafından Se NP'lerin sentezinde ve diğer çalışmalarda olduğu gibi, uygun sentezi ve saflığı doğrulamak için MNP'lerde bulunabilecek ilgili element bileşenlerini tespit etmek için kullanılmaktadır (Şekil 10).



Şekil 10: Vitis vinifera ekstraktı kullanılarak üretilen selenyum NPlerinin EDX spektroskopisi

Sharma & ark., (2014).

4.5.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

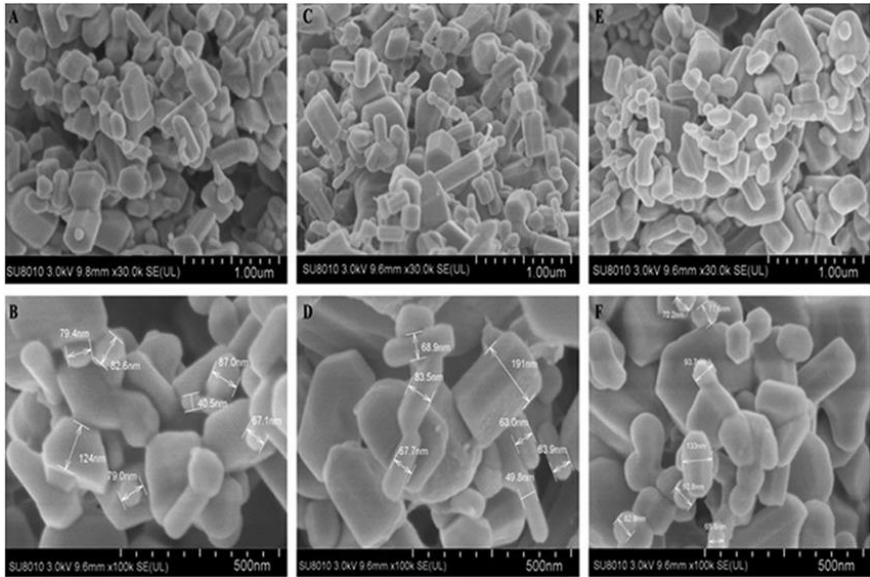
Sentezlenen NP'lerin şekli, boyutu, morfolojisi ve dağılımı SEM kullanılarak karakterize edilir. Bu teknik, büyütülmüş görüntüler oluşturmak için ışık kaynakları (fotonlar) ve bir cam mercek kullanan optik mikroskop ile benzerlik göstermektedir. Ancak elektron mikroskobu, gelen elektron demetinin numuneyi enine taradığı elektronları kullanır (Filipponi & ark., 2010) ve numunelerin topografik ayrıntılarının yanı sıra atomların bileşimi hakkında bilgi sağlar (Johal L. & ark., 2011). Ek olarak, elektron mikroskobu teknikleri de istatistiksel yazılım kullanılarak NP'lerin ortalama boyutunu ölçmek için kullanılabilir (Vijayakumar & ark., 2013).

SEM, rutin olarak ikincil elektron görüntüleme (SE), geri saçılan elektron görüntüleme (BSE) ve geçirimli elektron

mikroskobunda olduğu gibi enerji dağıtımlı X-ışını dedektörü olmak üzere üç analiz modu kullanan yüzeye duyarlı bir görüntüleme prosedürüdür (Chekli & ark., 2016). Bu modlar arasında SE modu en çok kullanılan moddur (<1 nm çözünürlük) (Johal L. & ark., 2011). Birçok iletken olmayan biyokimyasal malzeme yük kazanır ve elektron ışınına yetersiz bir şekilde kırar, bu da görüntülemelerde hatalara ve artefaktlara yol açar. Bu artefaktların üstesinden gelmek için, numunelerin hazırlanması sırasında biyomoleküller ultra ince bir elektriksel olarak iletken malzeme tabakası ile kaplanır (Hall & ark., 2007; Suzuki, 2002).

SEM görüntüleri aracılığıyla Anand ve diğ. (2015), *Moringa oleifera* çiçek özleri tarafından sentezlenen Au NP'lerinin 100 nm boyutunda küresel biçimde olduğunu doğruladı. Benzer şekilde Rajiv ve diğ. (2013), SEM görüntüleri aracılığıyla *Parthenium hysterophorus* ekstraktı kullanılarak sentezlenen küresel ve altıgen şekilli ZnO NP'lerini ayırt etti.

Şekil 11, Ogunyemi ve ark. (2019) tarafından, *Xanthomonas oryzae* bakterisi kullanılarak sentezlenen ZnO NP'lerinin SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2: Xanthomonas oryzae bakterisi kullanılarak sentezlenen ZnO NP'lerinin SEM görüntüsü

Kaynak: Ogunyemi ve ark. (2019)

4.6.Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

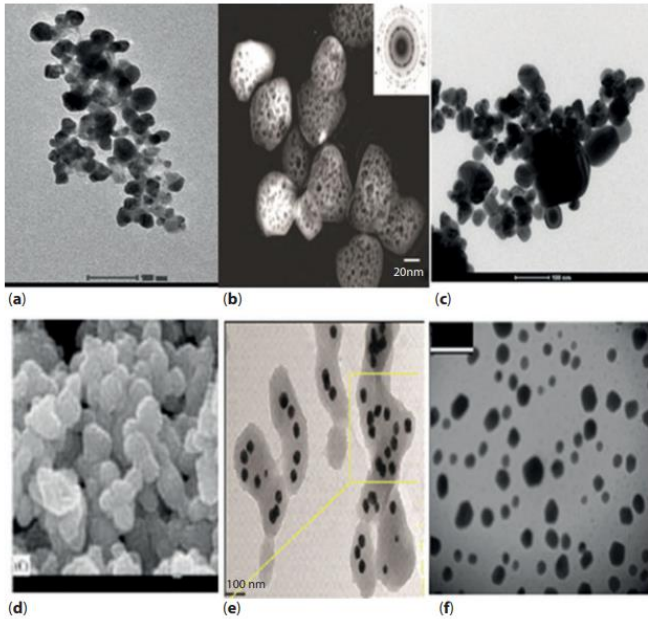
Geçirimli elektron mikroskopisi şüphesiz en önemli NP karakterizasyon tekniklerinden biridir. TEM, yüksek yanal uzaysal çözünürlüğe sahip nano ölçekli malzemelerin mikrograflarını üretmek için genellikle 60 ila 150 keV enerjili tekdüze akım yoğunluklu elektron ışını ile ince bir numune arasındaki etkileşimden yararlanan bir mikroskopi tekniğidir (Kohl & ark., 2008). Bu teknikte, ultra ince numune katmanı bir elektron ışınıyla etkileşime girer. İletilen elektronlar objektif bir mercekten büyütülüp odaklandıktan sonra numune görüntüsünün oluşmasına sağlar. Etkileşimin büyüklüğü, boyut, numune yoğunluğu ve element bileşimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Son görüntü iletilen elektronlardan elde edilen bilgilerle oluşturulur (Mourdikoudis &

ark., 2018). NP'ler destekleyici filmler veya ızgaralar üzerinde biriktirilir. Kullanımı kolaylaştırmak ve alet vakumuna dayanabilen NP'ler oluşturmak için, örneğin uranil asetat, fosfotungstik asit veya türevleri gibi plastik gömme veya negatif boyama malzemesiyle sabitleme gereklidir. Alternatif olarak, NP numunesi vitröz buza gömüldükten sonra sıvı nitrojen sıcaklığına maruz bırakılır & ark., 2008a; Molpeceres & ark., 2008).

TEM aynı zamanda kristal malzemelerin seçilen mikroskopik bölgelerinin kristal yapısının incelenmesine de olanak tanımaktadır. Bu yüksek uzamsal çözünürlük ve seçicilik sayesinde TEM, tek parçacık düzeyinde boyut, şekil ve kristal yapının araştırılmasına olanak tanımaktadır (W. Zhou & ark., 2016). Sadece numunenin doğrudan görüntülerini sağlamakla kalmayıp aynı zamanda NP homojenliğinin en doğru tahminini de sağladığı için NP boyutunu ve şeklini analiz etmek için yaygın bir tekniktir. Ancak geleneksel TEM, çözeltideki NP'lerin büyümesini incelemek için kullanılamaz. Bununla birlikte katı öncüllerden kolloid oluşumunu karakterize etmek için kullanılabilir. (Mourdikoudis & ark., 2018).

NP'lerin yüzey morfolojisini ve şeklini incelemek için birçok araştırmacı TEM tercih etmiştir. TEM tekniği SEM'e göre daha fazla büyütme ve çözünürlüğe sahiptir ve görüntüler NP'lerin boyutu, şekli ve kristalografisi hakkında daha doğru bilgi sağlar (Schaffer & ark., 2009). Philip (2010) *Hibiscus rosa-sinensis* yaprak ekstraktı ile Ag ve Au iyonlarının biyo-indirgenmesinden sonra TEM görüntülerinde ortalama 13-14 nm boyutunda üçgen, altıgen, dodekahedral ve küresel şekilli Ag ve Au NP'leri gözlemledi. Benzer şekilde Dhayananthaprabhu ve diğ. (2013) Au NP'lerinin *Cassia auriculata* çiçek ekstraktı aracılı biyosentezini

gerçekleştirdiler ve TEM görüntüleri aracılığıyla boyutları 10 ila 55 nm arasında değişen küresel, altıgen ve üçgen şekilli Au NP'lerini fark ettiler (Dhayananthaprabhu & ark., 2013). TEM analizinin SEM görüntülerine göre bir diğer avantajı, TEM görüntülerinin seçilen alan elektron kırınım tekniğini kullanarak amorf yapıları kristal yapılardan ayırt etmek için kullanılabilmesidir (Noruzi, 2015). Şekil 12'de, Chokkareddy ve Redhi (2018) tarafından çeşitli bitkiler kullanılarak sentezlenen NP'lerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 12: (a) *Lantana aculeata* L. yaprak ekstraktından sentezlenen çinko oksit NPlerin TEM görüntüsü; (b) yeşil çay yapraklarından sentezlenen demir NPlerin TEM görüntüsü; (c) aloe vera bitki özü çözeltisi kullanılarak sentezlenen gümüş NPlerinin TEM görüntüsü; (d) *Psidium guajava* özü kullanılarak sentezlenen titanyum oksit NPlerinin TEM görüntüsü; (e) *Garcinia mangostana* kabuğu özü kullanılarak oluşturulan altın NPlerinin TEM görüntüsü; ve (f) *Plantago asiatica* yaprağı özü kullanılarak oluşturulan bakır NPlerinin TEM görüntüsü

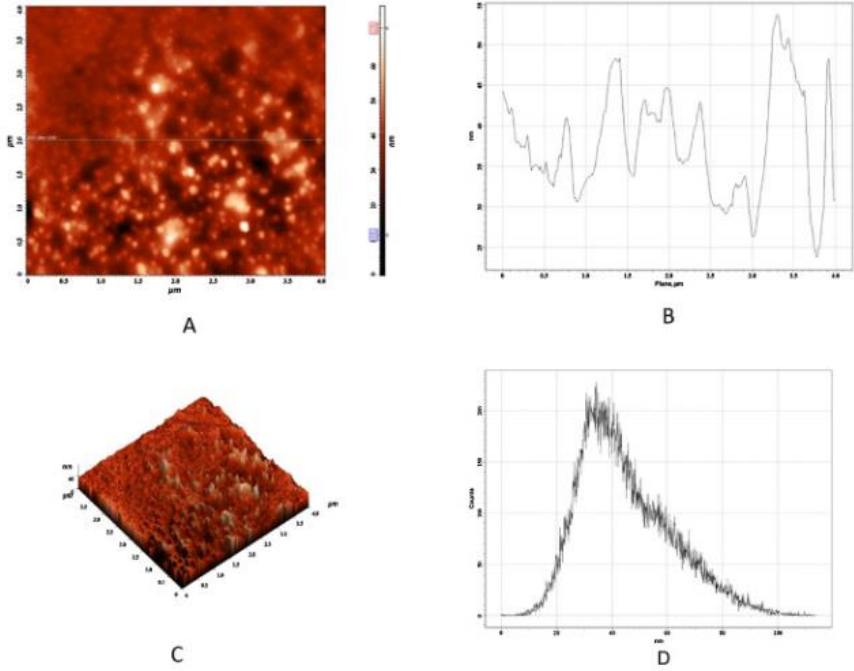
4.7.Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM, yüzey pürüzlülüğünün niteliksel olarak ölçülmesi ve NP'lerin yüzeyinin görselleştirilmesi için ideal bir karakterizasyon yöntemidir. Çok yüksek üç boyutlu uzaysal çözünürlüğe sahiptir. AFM, atomik ölçekte prob ucu ile mikron altı seviyede örnek tarayarak parçacık boyutunu yüksek çözünürlükle ölçebilen fiziksel bir tarama sağlar (Joshi & ark., 2008; Zur Mühlen & ark., 1996).

AFM'nin çeşitli avantajları vardır, herhangi bir spesifik numune işlemi olmaksızın iletken olmayan bir modda tarama yapma yeteneği, hassas biyolojik numunelerin görüntülenmesinde en önemli avantajdır, ayrıca polimerik mikro ve nano yapıda da ölçüm yapılabilir (H. G. Shi & ark., 2003). İkinci avantajı ise AFM'nin numunenin boyut ve boyut dağılımını herhangi bir matematiksel işleme ihtiyaç duymadan en doğru tanımlamayla sağlayabilmesidir. Ayrıca parçacık boyutunun gerçek bir resminin sağlanması, çeşitli biyolojik koşulların etkisinin daha iyi anlaşılmasına yol açar (Maver & ark., 2016; Polakovič & ark., 1999). Ayrıca AFM, SEM'den daha yüksek çözünürlük sağlar. Ancak AFM, görüntüleri SEM kadar hızlı tarayamaz ve görüntü yapaylıkları içerir (Punjabi & Mukherjee, 2015).

AFM, MNP'ler ve biyomoleküller de dahil olmak üzere nanomalzemeler/partiküller arasındaki etkileşimleri incelemek ve anlamak için etkili bir araçtır. AFM taraması, CdS nanokristalleri ve Au NP'leri gibi MNP'lerin boyutsal ve morfolojik özelliklerini karakterize etmek için kullanılmıştır (Latterini & ark., 2012). Ayrıca AFM, Ag ve Au gibi diğer MNP'lerin topografisini incelemek için de kullanılabilir (Alaqa & ark., 2016). Şekil 13'te Majeed ve diğ.

(2016) tarafından *Penicillium brevicompactum* küf türü kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 13: Ag NP'lerin AFM analizi (A) Ag NP'lerin yatay kesitinin 2 boyutlu görüntüsü (B) çizgi profili (C) Ag NP'lerin 3 boyutlu görüntüsü (D) Ortalama parçacık boyutunu gösteren histogram analizi

Kaynak: Majeed & ark., 2016

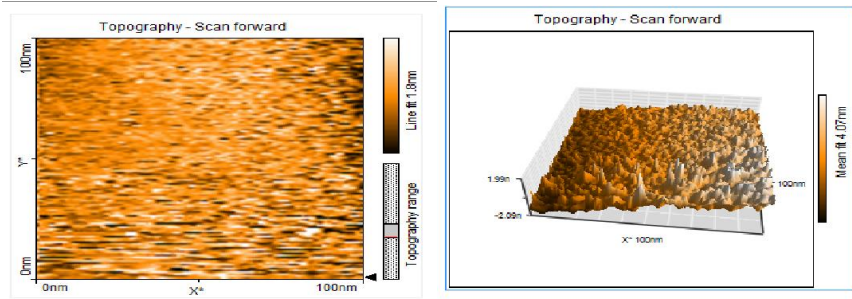
4.8.Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

STM, elektronların nanometre altı ölçekteki kuantum mekaniksel doğasına dayanan taramalı prob mikroskobudur (Tiede & ark., 2008). Nanobilim ve nanoteknolojilerde temel bir araçtır ve yarı iletken yüzeylerin ve metallerin atomik ölçekte görüntülerini elde etmek için kullanılır. Yüzey tespiti ve moleküllerin ve

agregaların boyut ve konformasyonunun belirlenmesi için kullanılır (Filipponi, L., & ark., 2010).

Elektron mikroskobu, elektronların NP'lerin yüzeyi ile etkileşimini kullanırken, STM'de yüzey prob tarafından taranır ve etkileşim, STM'nin türüne bağlı olarak elektriksel, kimyasal, mekanik, manyetik ve optik olabilir ve bir sensör tarafından ölçülen sinyalin üretilmesine neden olur. STM, nanomalzemelerin yapısı, yüzeyi, arayüzü ve yüzey modifikasyonunun incelenmesi için merkezi bir öneme sahiptir. Böylece, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerin bireysel düzeyde denenmesine olanak tanır (Feltin & ark., 2020).

STM'nin avantajları arasında, yaklaşık 1 nm veya daha iyi çözünürlükteki redoks özelliklerini görüntülemek için çevresel örneklerle kullanılabilmesi yer almaktadır (Tiede K., & ark., 2008). Ayrıca, biyolojik moleküller gibi iletken olmayan örnekler, altın gibi çok ince bir iletken malzeme tabakası ile kaplanarak görüntülenebilir (Filipponi, L., & ark., 2010). STM'nin uzaysal çözünürlüğünden, altın ve karbon gibi metal nanomalzemelerin boyut, şekil, yapı, dağılım ve toplanma durumlarının karakterizasyonunda yararlanılmaktadır. STM, nanotüpler gibi atomik yapıların karakterizasyonu için tercih edilen bir araçtır (Wang H. & ark., 2013). Şekil 14'te Hungund ve diğ. (2015) tarafından portakal suyu kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin STM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 14: Portakal suyundan biyosentezlenen Ag NP'lerin taramalı tünelleme mikroskobu görüntüsü

Kaynak: Hungund & ark., 2015

5.Sonuç

Bu bölümde, NP'ler, MNP'ler, MNP'lerin biyosentezi ve karakterizasyon teknikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Biyosentez yöntemlerinin, çevre dostu ve sürdürülebilir yaklaşımlar sunarak kimyasal sentez yöntemlerine kıyasla önemli avantajlar sağladığı vurgulanmıştır. Biyolojik ajanların kullanımı, NP'lerin kontrollü ve verimli bir şekilde sentezlenmesine olanak tanırken, bu süreçlerin optimizasyonu, hedeflenen uygulamalar için istenilen özelliklerde NP'lerin elde edilmesini sağlamaktadır. Karakterizasyon teknikleri, NP'lerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu teknikler sayesinde, NP'lerin boyut, şekil, yüzey özellikleri ve kristal yapısı gibi parametreleri detaylı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Sonuç olarak, MNP'lerin biyosentezi ve karakterizasyonu, nanoteknoloji alanında önemli bir araştırma konusu olarak karşımıza çıkmakta ve tıp, çevre, enerji gibi birçok alanda potansiyel uygulamaları ile dikkat çekmektedir. Bu alandaki gelişmeler, gelecekte daha etkili ve sürdürülebilir nanoteknolojik

özmler sunarak, bilim ve teknolojiye önemli katkılarda bulunacaktır.

Kaynakça

Ahmad, A., Mukherjee, P., Mandal, D., Senapati, S., Khan, M. I., Kumar, R., & Sastry, M. (2002). Enzyme mediated extracellular synthesis of CdS nanoparticles by the fungus, *Fusarium oxysporum*. *Journal of the American Chemical Society*, 124(41), 12108–12109. <https://doi.org/10.1021/JA027296O>

Ahmad, A., Mukherjee, P., Senapati, S., Mandal, D., Khan, M. I., Kumar, R., & Sastry, M. (2003). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 28(4), 313-318.

Ahmad, A., Senapati, S., Khan, M. I., Kumar, R., & Sastry, M. (2005). Extra-/intracellular biosynthesis of gold nanoparticles by an alkalotolerant fungus, *Trichothecium* sp. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 1(1), 47-53.

Ahmad, N., Sharma, S., Alam, M. K., Singh, V. N., Shamsi, S. F., Mehta, B. R., & Fatma, A. (2010). Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(1), 81-86.

Akbar, A., & Anal, A. K. (2014). Zinc oxide nanoparticles loaded active packaging, a challenge study against *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in ready-to-eat poultry meat. *Food control*, 38, 88-95.

Alaqad, K., & Saleh, T. A. (2016). Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. *J. Environ. Anal. Toxicol*, 6(4), 525-2161.

Altunbek, M., Baysal, A., & Çulha, M. (2014). Influence of surface properties of zinc oxide nanoparticles on their cytotoxicity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, 106-113.

Ameen, F., Alsamhary, K., Alabdullatif, J. A., & ALNadhari, S. (2021). A review on metal-based nanoparticles and their toxicity to beneficial soil bacteria and fungi. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 213. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2021.112027>

Anand, K., Gengan, R. M., Phulukdaree, A., & Chuturgoon, A. (2015). Agroforestry waste Moringa oleifera petals mediated green synthesis of gold nanoparticles and their anti-cancer and catalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1105-1111.

Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press.

Annabelle, H. (2004). Nanotechnology: Small matter, many unknowns. <http://www.swissre.com/INTERNET/pwswpspr.nsf/fmBookMarkFrameSet?Read-Form&BM=../vwAllbyIDKeyLu/YHAN-5YUCVT?OpenDocument>.

AshaRani, P. V., Mun, G. L. K., Hande, M. P., & Valiyaveetil, S. (2009). Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano*, 3(2), 279–290. <https://doi.org/10.1021/NN800596W>

Awwad, A. M., Albiss, B. A., & Salem, N. M. (2015). Antibacterial activity of synthesized copper oxide nanoparticles using Malva sylvestris leaf extract. *SMU Medical Journal*, 91-101.

Babay, S., Mhiri, T., & Toumi, M. (2015). Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. *Journal of Molecular Structure*, 1085, 286-293.

Bali, R., Razak, N., Lumb, A., & Harris, A. T. (2006, July). The synthesis of metallic nanoparticles inside live plants. In 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology. IEEE.

Banerjee, P., Satapathy, M., Mukhopahayay, A., & Das, P. (2014). Leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles from widely available Indian plants: Synthesis, characterization, antimicrobial property and toxicity analysis. *Bioresources and Bioprocessing*, 1(1). <https://doi.org/10.1186/S40643-014-0003-Y>

Bansal, V., Bharde, A., Ramanathan, R., & Bhargava, S. K. (2012). Inorganic materials using ‘unusual’ microorganisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 179, 150-168.

Bansal, V., Poddar, P., Ahmad, A., & Sastry, M. (2006). Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 128(36), 11958–11963. <https://doi.org/10.1021/JA063011M>

Bansal, V., Rautaray, D., Bharde, A., Ahire, K., Sanyal, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2005). Fungus-mediated biosynthesis of silica and titania particles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(26), 2583-2589.

Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G. P., Sarkar, P., De, S. P., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex

of *Jatropha curcas*. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 339(1-3), 134-139.

Basakar, G., Chandhuru, J., Fahad, K. S., & Praveen, A. S. (2013). Mycological synthesis, characterization and antifungal activity of zinc oxide nanoparticles. *Asian Journal of Pharmacy and Technology*, 3(4), 142-146.

Benelli, G. (2015). Plant-borne ovicides in the fight against mosquito vectors of medical and veterinary importance: a systematic review. *Parasitology Research*, 114(9), 3201–3212. <https://doi.org/10.1007/S00436-015-4656-Z>

Beveridge, T. J., & Murray, R. G. (1980). Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus subtilis*. *Journal of bacteriology*, 141(2), 876-887.

Bhainsa, K. C., & D'souza, S. F. (2006). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 47(2), 160-164.

Bhatia, S. (2016). Nanoparticles Types, Classification, Characterization, Fabrication Methods and Drug Delivery Applications. *Natural Polymer Drug Delivery Systems*, 33–93. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3_2

Bhattacharya, R., & Mukherjee, P. (2008). Biological properties of “naked” metal nanoparticles. *Advanced drug delivery reviews*, 60(11), 1289-1306.

Bhosale, R. R., Kulkarni, A. S., Gilda, S. S., Aloorkar, N. H., Osmani, R. A., & Harkare, B. R. (2014). Innovative eco-friendly approaches for green synthesis of silver nanoparticles. *International*

Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology (IJPSN), 7(1), 2328-2337.

Bhumkar, D. R., Joshi, H. M., Sastry, M., & Pokharkar, V. B. (2007). Chitosan reduced gold nanoparticles as novel carriers for transmucosal delivery of insulin. *Pharmaceutical Research*, 24(8), 1415–1426. <https://doi.org/10.1007/S11095-007-9257-9>

Binupriya, A. R., Sathishkumar, M., & Yun, S. I. (2010). Biocrystallization of silver and gold ions by inactive cell filtrate of *Rhizopus stolonifer*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79(2), 531-534.

Bogle, K. A., Dhole, S. D., & Bhoraskar, V. N. (2006). Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation. *Nanotechnology*, 17(13), 3204.

Carney, C. K., Harry, S. R., Sewell, S. L., & Wright, D. W. (2006). Detoxification biominerals. *Topics in Current Chemistry*, 270, 155–185. https://doi.org/10.1007/128_050

Chakraborty, N., Banerjee, A., Lahiri, S., Panda, A., Ghosh, A. N., & Pal, R. (2009). Biorecovery of gold using cyanobacteria and an eukaryotic alga with special reference to nanogold formation - A novel phenomenon. *Journal of Applied Phycology*, 21(1), 145–152. <https://doi.org/10.1007/S10811-008-9343-3>

Chandran, S. P., Chaudhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A., & Sastry, M. (2006). Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract. *Wiley Online LibrarySP Chandran, M Chaudhary, R Pasricha, A Ahmad, M SastryBiotechnology Progress, 2006•Wiley Online Library*, 22(2), 577–583. <https://doi.org/10.1021/bp0501423>

Chekli, L., Bayatsarmadi, B., Sekine, R., Sarkar, B., Shen, A. M., Scheckel, K. G., Skinner, W., Naidu, R., Shon, H. K., Lombi, E., & Donner, E. (2016). Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. *Analytica Chimica Acta*, 903, 13–35. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.10.040>

Chokkareddy, R., & Redhi, G. G. (2018). Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms. *The Macabresque: Human Violation and Hate in Genocide, Mass Atrocity and Enemy-Making*, 113–139. <https://doi.org/10.1002/9781119418900.CH4>

Chung, I. M., Park, I., Seung-Hyun, K., Thiruvengadam, M., & Rajakumar, G. (2016). Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles: their characteristic properties and therapeutic applications. *Nanoscale research letters*, 11, 1-14.

Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (Eds.). (2008). *Handbook of green chemistry and technology*. John Wiley & Sons.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch.

Das, R. K., Borthakur, B. B., & Bora, U. (2010). Green synthesis of gold nanoparticles using ethanolic leaf extract of *Centella asiatica*. *Materials Letters*, 64(13), 1445-1447.

Deplanche, K., & Macaskie, L. E. (2008). Biorecovery of gold by *Escherichia coli* and *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnology and bioengineering*, 99(5), 1055-1064.

Deplanche, K., Caldelari, I., Mikheenko, I. P., Sargent, F., & Macaskie, L. E. (2010). Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd (0) nanoparticles by bioreduction of

Pd (II) using *Escherichia coli* mutant strains. *Microbiology*, 156(9), 2630-2640.

Dhayananthaprabhu, J., Lakshmi Narayanan, R., & Thiyagarajan, K. (2013). Facile synthesis of gold (Au) nanoparticles using *Cassia auriculata* flower extract. *Advanced Materials Research*, 678, 12-16.

Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2012). The golden age: Gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41(7), 2740–2779. <https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>

Dubey, M., Bhadauria, S., & Kushwah, B. S. (2009). Green synthesis of nanosilver particles from extract of *Eucalyptus hybrida* (safeda) leaf. *Dig J Nanomater Biostruct*, 4(3), 537-543.

Durán, N., Marcato, P. D., Durán, M., Yadav, A., Gade, A., & Rai, M. (2011). Mechanistic aspects in the biogenic synthesis of extracellular metal nanoparticles by peptides, bacteria, fungi, and plants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90(5), 1609–1624. <https://doi.org/10.1007/S00253-011-3249-8>/METRICS

Dwivedi, A. D., & Gopal, K. (2010). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369(1-3), 27-33.

Elia, P., Zach, R., Hazan, S., Kolusheva, S., Porat, ev, & Zeiri, Y. (2014). Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. *Taylor & FrancisP Elia, R Zach, S Hazan, S Kolusheva, Z Porat, Y ZeiriInternational Journal of*

Nanomedicine, 2014•Taylor & Francis, 9(1), 4007–4021.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S57343>

Espitia, P. J. P., Soares, N. de F. F., Coimbra, J. S. dos R., de Andrade, N. J., Cruz, R. S., & Medeiros, E. A. A. (2012). Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/S11947-012-0797-6>

Eustis, S., & El-Sayed, M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, 35(3), 209-217.

Fariq, A., Khan, T., & Yasmin, A. (2017). Microbial synthesis of nanoparticles and their potential applications in biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 15(4), 241-248.

Feltin, N., Ducourtieux, S., Crouzier, L., Delvallée, A., Dirscherl, K., & Zeng, G. (2020). Scanning probe microscopy (SPM). *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 49–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00005-5>

Filipponi, L., Sutherland, D., & Center, I. N. (2010). Introduction to nanoscience and nanotechnologies. *NANOYOU Teachers Training Kit in Nanoscience and Nanotechnologies*, 1-29.

Fleming, I., & Williams, D. H. (1966). Spectroscopic methods in organic chemistry (pp. 160-160). New York: McGraw-hill.

Gade, A. K., Bonde, P., Ingle, A. P., Marcato, P. D., Duran, N., & Rai, M. K. (2008). Exploitation of *Aspergillus niger* for synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2(3), 243-247.

Gao, Z., Su, R., Huang, R., Qi, W., & He, Z. (2014). Glucomannan-mediated facile synthesis of gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-404>

Gardea-Torresdey, J. L., Parsons, J. G., Gomez, E., Peralta-Videa, J., Troiani, H. E., Santiago, P., & Yacaman, M. J. (2002). Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano letters*, 2(4), 397-401.

Gericke, M., & Pinches, A. (2006). Microbial production of gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 39(1), 22–28.

Gnanasangeetha, D., & SaralaThambavani, D. (2013). One pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical and green method. *Res J Mater Sci*, 2320, 6055.

Grande, F., & Tucci, P. (2016). Titanium dioxide nanoparticles: a risk for human health?. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 16(9), 762-769.

Gunalan, S., Sivaraj, R., & Venckatesh, R. (2012). Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: optical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1140-1144.

Hall, J., Dobrovolskaia, M., Patri, A., & McNeil, S. (2007). Characterization of nanoparticles for therapeutics. *Nanomedicine*, 2(6), 789–803. <https://doi.org/10.2217/17435889.2.6.789>

Hendricks, A. R., Williams, B. F., Cohen, R. S., Tien, T., McEwen, G. A., Borgognoni, K. M., & Ackerson, C. J. (2023). Cloneable inorganic nanoparticles. *Chemical Communications*, 59(56), 8626–8643. <https://doi.org/10.1039/D3CC01319G>

Herlekar, M., Barve, S., & Kumar, R. (2014). Plant-mediated green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, 2014.

He, S., Guo, Z., Zhang, Y., Zhang, S., Wang, J., & Gu, N. (2007). Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*. *Materials Letters*, 61(18), 3984–3987.

Hietzschold, S., Walter, A., Davis, C., Taylor, A. A., & Sepunaru, L. (2019). Does Nitrate Reductase Play a Role in Silver Nanoparticle Synthesis? Evidence for NADPH as the Sole Reducing Agent. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(9), 8070–8076. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B00506>

Hiremath, S., Vidya, C., Lourdu Antonyraj, M. A., Chandraprabha, M. N., & Seemashri, S. (2016). Visible light mediated degradation studies of methylene blue by nanoTiO₂ synthesized by *azardica indica* leaf extract. *Int J Res Eng Technol*, 5, 10-14.

Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2009). Degradation of bromothymol blue by ‘greener’ nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8671-8677.

Huang, J., Li, Q., Sun, D., Lu, Y., Su, Y., Yang, X., ... & Chen, C. (2007). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. *Nanotechnology*, 18(10), 105104.

Hudlikar, M., Joglekar, S., Dhaygude, M., & Kodam, K. (2012). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles by using aqueous extract of *Jatropha curcas* L. latex. *Materials Letters*, 75, 196-199.

Hulkoti, N. I., & Taranath, T. C. (2014). Biosynthesis of nanoparticles using microbes—a review. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 121, 474-483.

Hungund, B., Hungund, B. S., Dhulappanavar, G. R., & Ayachit, N. H. (2015). Comparative evaluation of antibacterial activity of silver nanoparticles biosynthesized using fruit juices. *Researchgate.Net*, 6(2), 271. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000271>

Ijadpanah-Saravi, H., Dehestaniathar, S., Khodadadi, A., & Safari, M. (2016). Optimization of photocatalytic degradation of β -naphthol using nano TiO₂-activated carbon composite. *Desalination and Water Treatment*, 57(10), 4708–4719. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995139>

Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., & Rezaei, & A. (2014). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. *Taylor & FrancisH Ijadpanah-Saravy, M Safari, A Khodadadi-Darban, A RezaeiAnalytical Letters, 2014•Taylor & Francis, 47(10), 1772–1782. https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170*

Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*, 13(10), 2638-2650.

Iravani, S. (2014). Bacteria in nanoparticle synthesis: current status and future prospects. *International scholarly research notices*, 2014.

Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.

Javaid, A., Oloketuyi, S. F., Khan, M. M., & Khan, F. (2018). Diversity of Bacterial Synthesis of Silver Nanoparticles. *BioNanoScience*, 8(1), 43–59. <https://doi.org/10.1007/S12668-017-0496-X>

Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9:98, 9(1), 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.9.98>

Jeevanandam, J., Chan, Y. S., & Danquah, M. K. (2016). Biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles. *ChemBioEng Reviews*, 3(2), 55-67.

Jha, A. K., Prasad, K., Kumar, V., & Prasad, K. (2009). Biosynthesis of silver nanoparticles using *Eclipta* leaf. *Biotechnology progress*, 25(5), 1476-1479.

Johal, M. S., & Johnson, L. E. (2011). Understanding nanomaterials (pp. 195-196). Boca Raton, FL, USA:: CRC Press.

Jorge de Souza, T. A., Rosa Souza, L. R., & Franchi, L. P. (2019). Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171, 691–700. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.12.095>

Joshi, M., Bhattacharyya, A., & Ali, S. W. (2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles.

Karnani, R. L., & Chowdhary, A. (2013). Biosynthesis of silver nanoparticle by eco-friendly method. *Indian journal of Nanoscience*, 25-31.

Karthikeyan, S., & Beveridge, T. J. (2002). *Pseudomonas aeruginosa* biofilms react with and precipitate toxic soluble gold. *Environmental Microbiology*, 4(11), 667-675.

Kashefi, K., Tor, J. M., Nevin, K. P., & Lovley, D. R. (2001). Reductive precipitation of gold by dissimilatory Fe (III)-reducing bacteria and archaea. *Applied and environmental microbiology*, 67(7), 3275-3279.

Kesharwani, J., Yoon, K.-Y., Hwang, J., Rai, M., & Yoon, K. Y. (2009). Phytofabrication of silver nanoparticles by leaf extract of *Datura metel*: hypothetical mechanism involved in synthesis. *Ingentaconnect.Com* J Kesharwani, KY Yoon, J Hwang, M Rai *Journal of Bionanoscience*, 2009•*ingentaconnect.Com*, 3, 1–6. <https://doi.org/10.1166/jbns.2009.1008>

Khan, Z. U. H., Sadiq, H. M., Shah, N. S., Khan, A. U., Muhammad, N., Hassan, S. U., ... & Zakir, A. (2019). Greener synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Trianthema*

portulacastrum extract and evaluation of its photocatalytic and biological applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 192, 147-157.

Klaus-Joerger, T., Joerger, R., Olsson, E., & Granqvist, C. G. (2001). Bacteria as workers in the living factory: metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. *TRENDS in Biotechnology*, 19(1), 15-20.

Kohl, H., & Reimer, L. (2008). *Transmission Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences, 36.

Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), 2833-2881.

Konishi, Y., Ohno, K., Saitoh, N., Nomura, T., Nagamine, S., Hishida, H., ... & Uruga, T. (2007). Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae*. *Journal of biotechnology*, 128(3), 648-653.

Krishnaraj, C., Jagan, E. G., Rajasekar, S., Selvakumar, P., Kalaichelvan, P. T., & Mohan, N. J. C. S. B. B. (2010). Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(1), 50-56.

Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in colloid and interface science*, 249, 37-52.

Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Heterogeneous Fenton-like oxidation of

monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 410, 67-73.

Kumar, J. A., Krithiga, T., Manigandan, S., Sathish, S., Renita, A. A., Prakash, P., ... & Crispin, S. (2021). A focus to green synthesis of metal/metal based oxide nanoparticles: Various mechanisms and applications towards ecological approach. *Journal of Cleaner Production*, 324, 129198.

Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications—An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24(4), 473-484.

Latterini, L., Latterini, L., & Tarpani, L. (2012). AFM measurements to investigate particulates and their interactions with biological macromolecules. *Atomic Force Microscopy Investigations into Biology - From Cell to Protein*. <https://doi.org/10.5772/36213>

Lee, K. G., Hong, J., Wang, K. W., Heo, N. S., Kim, D. H., Lee, S. Y., Lee, S. J., & Park, T. J. (2012). In vitro biosynthesis of metal nanoparticles in microdroplets. *ACS Nano*, 6(8), 6998–7008. <https://doi.org/10.1021/NN302043Q>

Lee, S. Y. (1996). High cell-density culture of *Escherichia coli*. *Trends in biotechnology*, 14(3), 98-105.

Lengke, M., & Southam, G. (2006). Bioaccumulation of gold by sulfate-reducing bacteria cultured in the presence of gold (I)-thiosulfate complex. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 70(14), 3646-3661.

Lengke, M. F., Fleet, M. E., & Southam, G. (2006). Morphology of gold nanoparticles synthesized by filamentous cyanobacteria from gold(I)-Thiosulfate and gold(III)-chloride complexes. *Langmuir*, 22(6), 2780–2787. <https://doi.org/10.1021/LA052652C>

Li, J., Li, Q., Ma, X., Tian, B., Li, T., Yu, J., Dai, S., Weng, Y., & Hua, Y. (2016). Biosynthesis of gold nanoparticles by the extreme bacterium *Deinococcus radiodurans* and an evaluation of their antibacterial properties. *Taylor & Francis* J Li, Q Li, X Ma, B Tian, T Li, J Yu, S Dai, Y Weng, Y Hua *International Journal of Nanomedicine*, 2016•Taylor & Francis, 11, 11–5931. <https://doi.org/10.2147/IJN.S119618>

Li, X., Xu, H., Chen, Z. S., & Chen, G. (2011). Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. *Journal of nanomaterials*, 2011, 1-16.

Lloyd, J. R., Yong, P., & Macaskie, L. E. (1998). Enzymatic recovery of elemental palladium by using sulfate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4607–4609. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.11.4607-4609.1998>

López-Lorente, Á. I., & Mizaikoff, B. (2016). Recent advances on the characterization of nanoparticles using infrared spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 84, 97-106.

Lovley, D. R., Phillips, E. J. P., & Lonergan, D. J. (1989). Hydrogen and formate oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese by *Alteromonas putrefaciens*. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(3), 700–706. <https://doi.org/10.1128/AEM.55.3.700-706.1989>

Lovley, D. R., Phillips, E. J. P., Lonergan, D. J., & Widma, P. K. (1995). Fe(III) and S₀ reduction by *Pelobacter carbinolicus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(6), 2132–2138. <https://doi.org/10.1128/AEM.61.6.2132-2138.1995>

MacHala, L., Tuček, J., & Zbořil, R. (2011). Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chemistry of Materials*, 23(14), 3255–3272. <https://doi.org/10.1021/CM200397G>

Majeed, S., bin Abdullah, M. S., Nanda, A., & Ansari, M. T. (2016). In vitro study of the antibacterial and anticancer activities of silver nanoparticles synthesized from *Penicillium brevicompactum* (MTCC-1999). *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 614-620.

Malik, P., Shankar, R., Malik, V., Sharma, N., & Mukherjee, T. K. (2014). Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *Journal of Nanoparticles*, 2014.

Mallikarjuna, K., Narasimha, G., Dillip, G. R., Praveen, B., Shreedhar, B., Lakshmi, C. S., ... & Raju, B. D. P. (2011). Green synthesis of silver nanoparticles using *Ocimum* leaf extract and their characterization. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(1), 181-186.

Martínez, J. C., Chequer, N. A., González, J. L., & Cordova, T. (2012). Alternative methodology for gold nanoparticles diameter characterization using PCA technique and UV-VIS spectrophotometry. *Nanosci. Nanotechnol*, 2(6), 184-189.

Mauter, M. S., Zucker, I., Perreault, F., Werber, J. R., Kim, J. H., & Elimelech, M. (2018). The role of nanotechnology in

tackling global water challenges. *Nature Sustainability*, 1(4), 166–175. <https://doi.org/10.1038/S41893-018-0046-8>

Maver, U., Velnar, T., Gabersček, M., Planinšek, O., & Finšgar, M. (2016). Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 80, 96–111. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2016.03.014>

M. Awwad, A., & M. Salem, N. (2012). Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Mulberry Leaves Extract. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4), 125–128. <https://doi.org/10.5923/J.NN.20120204.06>

Mehta, B. K., Chhajlani, M., & Shrivastava, B. D. (2017, April). Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD. In *Journal of physics: conference series* (Vol. 836, No. 1, p. 012050). IOP Publishing.

Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in materials science*, 51(4), 427-556.

Mittal, A. K., Kaler, A., & Banerjee, U. C. (2012). Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Silver Nanoparticles Synthesized from Flower Extract of *Rhododendron dauricum*. *Nano Biomedicine & Engineering*, 4(3).

Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: Technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(3), 507–517. <https://doi.org/10.1007/S11051-007-9275-X>

Molpeceres, J., Aberturas, M. R., & Guzman, M. (2000). Biodegradable nanoparticles as a delivery system for cyclosporine: preparation and characterization. *Journal of microencapsulation*, 17(5), 599-614.

Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871-12934.

Mukherjee, P., Ahmad, A., Mandal, D., Senapati, S., Sainkar, S. R., Khan, M. I., ... & Sastry, M. (2001). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano letters*, 1(10), 515-519.

Mukunthan, K. S., & Balaji, S. (2012). Cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.) speeds up the synthesis of silver nanoparticles. *International Journal of Green Nanotechnology: Biomedicine*, 4(2), 71–79. <https://doi.org/10.1080/19430892.2012.676900>

Nadagouda, M. N., Speth, T. F., & Varma, R. S. (2011). Microwave-assisted green synthesis of silver nanostructures. *Accounts of Chemical Research*, 44(7), 469–478. <https://doi.org/10.1021/AR1001457>

Nanoparticles for Catalysis - Google Kitaplar. (2017). Retrieved April 26, 2024, from https://books.google.com.tr/books?id=_OJiDwAAQBAJ&pg=PA14&lpg=PA14&dq=N.+I.+Hulkoti,+T.+C.+Taranath,Colloids+Surf.,+B2014,121,474%E2%80%9393483&source=bl&ots=yY_WrZF_Pq

&sig=ACfU3U3mbQ50StQqT2SdlZasji-YQw-
ajg&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKEwi7p9-n9t-
FAxXvVPEDHecnChcQ6AF6BAgIEAM#v=onepage&q=N.%20I.
%20Hulkoti%2C%20T.%20C.%20Taranath%2CColloids%20Surf.
%2C%20B2014%2C121%2C474%E2%80%9393483&f=false

Narayanan, K. B., & Sakthivel, N. (2010). Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in colloid and interface science*, 156(1-2), 1-13.

Nehl, C. L., Liao, H., & Hafner, J. H. (2006). Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Letters*, 6(4), 683–688.
https://doi.org/10.1021/NL052409Y/SUPPL_FILE/NL052409YSI20060309_114925.JPG

Nghiem, T. H. L., La, T. H., Vu, X. H., Chu, V. H., Nguyen, T. H., Le, Q. H., ... & Tran, H. N. (2010). Synthesis, capping and binding of colloidal gold nanoparticles to proteins. *Advances in Natural Sciences: nanoscience and nanotechnology*, 1(2), 025009.

Nikolova, M. P., & Chavali, M. S. (2020). Metal oxide nanoparticles as biomedical materials. *Biomimetics*, 5(2), 27.

Niu, H., & Volesky, B. (2000). Gold-cyanide biosorption with L-cysteine. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75(6), 436-442.

Njagi, E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H. M., Collins, J. B., Hoag, G. E., & Suib, S. L. (2011). Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir*, 27(1), 264–271.
<https://doi.org/10.1021/LA103190N>

Noruzi, M. (2015). Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 38(1), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S00449-014-1251-0>

Ogunyemi, S. O., Abdallah, Y., Zhang, M., Fouad, H., Hong, X., Ibrahim, E., Masum, M. M. I., Hossain, A., Mo, J., & Li, B. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 47(1), 341–352. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1557671>

Osmond, M. J., & Mccall, M. J. (2010). Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: an analysis of potential exposure and hazard. *Nanotoxicology*, 4(1), 15–41.

Pantidos, N., & Horsfall, L. E. (2014). Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 5(5), 1.

Parham, S., Wicaksono, D. H. B., Bagherbaigi, S., Siew, B., Lee, L., & Nur, H. (2016). Antimicrobial treatment of different metal oxide nanoparticles: a critical review. *Wiley Online LibraryS Parham, DHB Wicaksono, S Bagherbaigi, SL Lee, H NurJournal of the Chinese Chemical Society, 2016•Wiley Online Library*, 63(4), 385–393. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500446>

Philip, D. (2010). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1417–1424.

Philipse, A. P., & Maas, D. (2002). Magnetic colloids from magnetotactic bacteria: Chain formation and colloidal stability. *Langmuir*, 18(25), 9977–9984. <https://doi.org/10.1021/LA0205811>

Poinern, G. E. J. (2014). A laboratory course in nanoscience and nanotechnology. CRC Press.

Polakovič, M., Görner, T., Gref, R., & Dellacherie, E. (1999). Lidocaine loaded biodegradable nanospheres: II. Modelling of drug release. *Journal of controlled release*, 60(2-3), 169-177.

Poole, R. K., & Kalnienieks, U. (2000). *Introduction to light absorption: visible and ultraviolet spectra. In Spectrophotometry and spectrofluorimetry. Oxford University Press.*

Pósfai, M., Moskowitz, B. M., Arató, B., Schüler, D., Flies, C., Bazyliniski, D. A., & Frankel, R. B. (2006). Properties of intracellular magnetite crystals produced by *Desulfovibrio magneticus* strain RS-1. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3–4), 444–455. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2006.06.036>

Prathna, T. C., Chandrasekaran, N., Raichur, A. M., & Mukherjee, A. (2011). Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(1), 152-159.

Priyadarshini, S., Gopinath, V., Priyadharsshini, N. M., MubarakAli, D., & Velusamy, P. (2013). Synthesis of anisotropic silver nanoparticles using novel strain, *Bacillus flexus* and its biomedical application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 232-237.

Punjabi, K., Choudhary, P., Samant, L., Mukherjee, S., Vaidya, S., & Chowdhary, A. (2015). Biosynthesis of nanoparticles: a review. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 30(1), 219-26.

Puvanakrishnan, P., Park, J., Chatterjee, D., Krishnan, S., & Tunnell, J. W. (2012). In vivo tumor targeting of gold nanoparticles: effect of particle type and dosing strategy. *International journal of nanomedicine*, 1251-1258.

Rafique, M., Sadaf, I., Rafique, M. S., & Tahir, M. B. (2017). A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 45(7), 1272-1291.

Rahman, M. M., Gruner, G., Al-Ghamdi, M. S., Daous, M. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2013). Chemo-sensors development based on low-dimensional codoped Mn₂O₃-ZnO nanoparticles using flat-silver electrodes. *Chemistry Central Journal*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-60>

Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*, 27(1), 76-83.

Rajasekharreddy, P., Rani, P. U., & Sreedhar, B. (2010). Qualitative assessment of silver and gold nanoparticle synthesis in various plants: A photobiological approach. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1711–1721. <https://doi.org/10.1007/S11051-010-9894-5>

Rajiv, P., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2013). Bio-Fabrication of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *Parthenium hysterophorus* L. and its size-dependent antifungal

activity against plant fungal pathogens. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 384-387.

Raliya, R., Biswas, P., & Tarafdar, J. C. (2015). TiO₂ nanoparticle biosynthesis and its physiological effect on mung bean (*Vigna radiata* L.). *Biotechnology Reports*, 5, 22-26.

Raoof, M., Corr, S. J., Kaluarachchi, W. D., Massey, K. L., Briggs, K., Zhu, C., ... & Curley, S. A. (2012). Stability of antibody-conjugated gold nanoparticles in the endolysosomal nanoenvironment: implications for noninvasive radiofrequency-based cancer therapy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(7), 1096-1105.

Roden, E. E., & Lovley, D. R. (1993). Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(3), 734–742. <https://doi.org/10.1128/AEM.59.3.734-742.1993>

Roh, Y., Lauf, R. J., McMillan, A. D., Zhang, C., Rawn, C. J., Bai, J., & Phelps, T. J. (2001). Microbial synthesis and the characterization of metal-substituted magnetites. *Solid State Communications*, 118(10), 529-534.

Santhoshkumar, T., Rahuman, A. A., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Bagavan, A., Jayaseelan, C., Zahir, A. A., Elango, G., & Kamaraj, C. (2011). Synthesis of silver nanoparticles using *Nelumbo nucifera* leaf extract and its larvicidal activity against malaria and filariasis vectors. *Parasitology Research*, 108(3), 693–702. <https://doi.org/10.1007/S00436-010-2115-4>

Saravanan, A., Kumar, P. S., Karishma, S., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Yaashikaa, P. R., & George, C. S. (2021). A

review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. *Chemosphere*, 264, 128580.

Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M. I., & Kumar, R. (2004). Microbial Nanoparticle Production. *Nanobiotechnology*, 126–135. <https://doi.org/10.1002/3527602453.CH9>

Schaffer, B., Hohenester, U., Trügler, A., & Hofer, F. (2009). High-resolution surface plasmon imaging of gold nanoparticles by energy-filtered transmission electron microscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(4). <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.79.041401>

Senapati, S., Ahmad, A., Khan, M. I., Sastry, M., & Kumar, R. (2005). Extracellular biosynthesis of bimetallic Au-Ag alloy nanoparticles. *Small*, 1(5), 517–520. <https://doi.org/10.1002/SMLL.200400053>

Senapati, S., Mandal, D., Ahmad, A., Khan, M. I., Sastry, M., & Kumar, R. (2004). Fungus mediated synthesis of silver nanoparticles: a novel biological approach. *Indian Journal of Physics*, 78, 101-105.

Shahwan, T., Sirriah, S. A., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., & Hallam, K. R. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 258-266.

Shankar, S. S., Ahmad, A., Pasricha, R., & Sastry, M. (2003). Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry*, 13(7), 1822-1826.

Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2004). Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of colloid and interface science*, 275(2), 496-502.

Shankar, S. S., Ahmad, A., & Sastry, M. (2003). Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology progress*, 19(6), 1627-1631.

Sharma, G., Sharma, A. R., Bhavesh, R., Park, J., Ganbold, B., Nam, J. S., & Lee, S. S. (2014). Biomolecule-mediated synthesis of selenium nanoparticles using dried *Vitis vinifera* (raisin) extract. *Molecules*, 19(3), 2761-2770.

Shi, H. G., Farber, L., Michaels, J. N., Dickey, A., Thompson, K. C., Shelukar, S. D., Hurter, P. N., Reynolds, S. D., & Kaufman, M. J. (2003). Characterization of crystalline drug nanoparticles using atomic force microscopy and complementary techniques. *Pharmaceutical Research*, 20(3), 479–484. <https://doi.org/10.1023/A:1022676709565>

Shi, J., Yang, D., Jiang, Z., Jiang, Y., Liang, Y., Zhu, Y., Wang, X., & Wang, H. (2012). Simultaneous size control and surface functionalization of titania nanoparticles through bioadhesion-assisted bio-inspired mineralization. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(9). <https://doi.org/10.1007/S11051-012-1120-1>

Shnoudeh, A. J., Hamad, I., Abdo, R. W., Qadumii, L., Jaber, A. Y., Surchi, H. S., & Alkelany, S. Z. (2019). Synthesis, characterization, and applications of metal nanoparticles. In

Biomaterials and bionanotechnology (pp. 527-612). Academic Press.

Shukla, A. K., & Iravani, S. (2017). Metallic nanoparticles: green synthesis and spectroscopic characterization. *Environmental Chemistry Letters*, 15(2), 223–231. <https://doi.org/10.1007/S10311-017-0618-2>

Song, J. Y., Jang, H. K., & Kim, B. S. (2009). Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts. *Process Biochemistry*, 44(10), 1133-1138.

Sorbiun, M., Shayegan Mehr, E., Ramazani, A., & Mashhadi Malekzadeh, A. (2018). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant extracts and evaluation of their antibacterial properties. *Nanochemistry Research*, 3(1), 1-16.

Suzuki, E. (2002). High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of microscopy*, 208(3), 153-157.

Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 6(2), 257-262.

Thamima, M., & Karuppuchamy, S. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic properties of rod-shaped titanium dioxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(1), 458–465. <https://doi.org/10.1007/S10854-015-3774-9>

Thiruvengadam, M., Rajakumar, G., & Chung, I. M. (2018). Nanotechnology: current uses and future applications in the food

industry. *3 Biotech*, 8(1), 1–13. <https://doi.org/10.1007/S13205-018-1104-7/FIGURES/5>

Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tear, S. P., Lewis, J., David, H., Hassellöv, M., & Hassellov, M. H. (2008). Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Taylor & Francis* K Tiede, ABA Boxall, SP Tear, J Lewis, H David, M Hassellöv *Food Additives and Contaminants*, 2008•Taylor & Francis, 25(7), 795–821. <https://doi.org/10.1080/02652030802007553>

Tippayawat, P., Phromviyo, N., Boueroy, P., & Chompoosor, A. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles in aloe vera plant extract prepared by a hydrothermal method and their synergistic antibacterial activity. *PeerJ*, 4, e2589.

Trzcińska-Wencel, J., Wypij, M., Rai, M., & Golińska, P. (2023). Biogenic nanosilver bearing antimicrobial and antibiofilm activities and its potential for application in agriculture and industry. *Frontiers in Microbiology*, 14. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2023.1125685/FULL>

Udayasoorian, C., Kumar, K. V., & Jayabalakrishnan, M. (2011). Extracellular synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Cassia auriculata*. *Dig J Nanomater Biostruct*, 6(1), 279–283.

Uddin, I., Adyanthaya, S., Syed, A., Selvaraj, K., Ahmad, A., & Poddar, P. (2008). Structure and microbial synthesis of sub-10 nm Bi₂O₃ nanocrystals. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(8), 3909–3913.

Ummartyotin, S., Bunnak, N., Juntaro, J., Sain, M., & Manuspiya, H. (2012). Synthesis of colloidal silver nanoparticles for printed electronics. *Comptes Rendus Chimie*, 15(6), 539–544. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2012.03.006/>

Upstone, S. L. (2000). Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometry in clinical chemistry. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 1699-1714.

Venkateswarlu, S., Rao, Y. S., Balaji, T., Prathima, B., & Jyothi, N. V. V. (2013). Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using plantain peel extract. *Materials Letters*, 100, 241-244.

Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N. M., Varadarajan, P. V., Nachane, R. P., Paralikar, K. M., & Balasubramanya, R. H. (2007). Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Materials letters*, 61(6), 1413-1418.

Vijayakumar, M., Priya, K., Nancy, F. T., Noorlidah, A., & Ahmed, A. B. A. (2013). Biosynthesis, characterisation and anti-bacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using *Artemisia nilagirica*. *Industrial crops and products*, 41, 235-240.

Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*, 11(3), 235–250. <https://doi.org/10.1021/BP00033A001>

Wang, H., & Chu, P. K. (2013). Surface characterization of biomaterials. In *Characterization of biomaterials* (pp. 105-174). Academic Press.

Wang P., Le, H., & Huang, Y. (2010). Biomimetics: Learning from Nature. Biomimetics: Learning from Nature. BoD–Books on Demand.

Willems, V. D. W. (2005). Roadmap report on nanoparticles. W&W Espana sl, Barcelona, Spain, 157.

Yeary, L. W., Moon, J. W., Love, L. J., Thompson, J. R., Rawn, C. J., & Phelps, T. J. (2005). Magnetic properties of biosynthesized magnetite nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(12), 4384-4389.

Yong, P., Rowson, N. A., Peter, J., Farr, G., Harris, I. R., & Macaskie, L. E. (2002). Bioreduction and biocrystallization of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 8307. *Wiley Online Library*, 80(4), 369–379. <https://doi.org/10.1002/bit.10369>

Zhao, R., Xiang, J., Wang, B., Chen, L., & Tan, S. (2022). Recent Advances in the Development of Noble Metal NPs for Cancer Therapy. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/2444516>

Zhou, W., & Greer, H. F. (2016). What can electron microscopy tell us beyond crystal structures?. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(7), 941-950.

Zhou, X., Xu, W., Liu, G., Panda, D., & Chen, P. (2010). Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 138–146. <https://doi.org/10.1021/JA904307N>

Zur Mühlen, A., Zur Mühlen, E., Niehus, H., & Mehnert, W. (1996). Atomic force microscopy studies of Solid Lipid

Nanoparticles. *Pharmaceutical Research*, 13(9), 1411–1416.
<https://doi.org/10.1023/A:1016042504830>

BÖLÜM IV

Uzay ve havacılık endüstrisinde kullanılan ileri kaynak teknikleri ve uygulama alanları

Seyedsina ALYASIN¹
Gizem KARABULUT ŞEVK²
Nuray BEKÖZ ÜLLEN³

Giriş

Kaynak, tüm uçakların emniyetini ve uçuşa elverişliliğini sağlamada önemli bir rol oynar. Tek bir kaynak hatası, ölümcül kazalara, karbon monoksit zehirlenmesine, uçağın kontrolünün

¹ Öğrenci.İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0009-0002-0981-5479 sinaalyasin98@gmail.com

² Arş gör. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0003-0930-5380, gizem.karabulut@iuc.edu.tr

³ Doç. Dr. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0003-2705-2559 nbekoz@iuc.edu.tr

kaybedilmesine ve iniş veya kalkış yapamamaya neden olabilir. Bu nedenle çok sayıda kurum, kaynak endüstrisindeki en katı kaynak kuralları ve standartlarından bazılarını uyulmasını talep etmektedir. Uçay ve havacılık endüstride, son derece karmaşık ve ileri teknoloji ürünleri geliştirmektedir. Bu endüstrilerde kullanılan malzemeler ve üretim teknikleri, yüksek performans ve güvenilirlik gereksinimlerini karşılamak üzere özel olarak tasarlanmıştır. Kaynak teknolojileri, bu sektörlerde kritik bir rol oynar ve sürekli olarak gelişen malzeme bilimi ve üretim teknikleri sayesinde ilerlemektedir. Kodlar ve düzenlemeler olağanüstü kaynak kalitesi gerektirse de, uçaklarda çalışırken bilmeyen kaynak zorlukları vardır. Hassas alaşım kaynağından dar alan sorununa kadar, kodların talep ettiği şeyleri verimli bir şekilde elde etmek hiç de kolay değildir. Uçak imalatına yönelik büyük talep ve vasıflı işgücü eksikliği de eklenince, kod kriterlerini ve müşteri beklentilerini karşılamak giderek daha zor hale geliyor (Mendez ve Eagar, 2001).

Kaynak

Birden fazla malzemenin birbiri ile basınç ve ısı (birlikte veya ayrı ayrı) etkisiyle birleştirilme yani kaynaştırılma işlemine “kaynak” denilmektedir. Kaynak işleminde iyi kaynak edilebilirlik kaynaklı bağlantıdaki ısı girdisi ile ilgilidir. Isının kaynağı ark ya da yanıcı bir gaz olabilir ve kaynak edilecek bölgeye ısı transferi olur olmaz, ısı her yöne doğru kaynak edilecek metal yoluyla ilerler ve sıcaklık gradyenti oluşur. Kaynak işleminde olması istenen kaynaklı bağlantıda ergime olması için gereken ısı iletim hızının, esas malzemede oluşan ısı iletim hızından daha yüksek olmasıdır. Bundan dolayı malzemelerin ısı iletim katsayısı kaynak işleminde en önemli parametrelerden biridir (Mendez ve Eagar, 2001).

Kaynak Metalurjisi

Kaynak metalurjisi, metal parçaların birleştirilmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu işlem, genellikle eritme ve katkı maddesi eklenmeden veya eklenerek gerçekleştirilir. Temel olarak, kaynak işlemi, malzemenin belirli bir bölgesini ısı veya basınç altında birleştirmeyi içerir. Kaynak metodu çeşitleri arasında MIG, TIG, elektrik ark kaynağı ve plazma ark kaynağı bulunur. Bu işlem sırasında, kaynak metalinin içinde çözünmüş gazlar oluşabilir, bunlar genellikle oksijen, azot ve hidrojendir. Kaynak metalurjisi ayrıca sıcaklıkla ilişkili mikroyapısal değişimleri de içerir. Bu teknik, malzemenin fiziksel özelliklerini değiştirebilir, örneğin, çözünürlük değerlerini etkileyebilir (Mendez ve Eagar, 2001; Lee, 2012).

Kaynak Metalurjisinin İşlevleri

Kaynak metalurjisinin işlevleri genel olarak aşağıda verilmiştir (Deminet & ark., 1972):

(i) Mekanik Dayanıklılık: Kaynak sonrası birleşim noktasının mekanik dayanıklılığının, yapısal sağlamlığının ve gerilme direncinin belirlenmesi.

(ii) Kimyasal Dayanıklılık: Kaynak sonrası parçanın kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının belirlenmesi.

(iii) Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi: Kaynak sonrası malzemenin iletkenlik, sertlik, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.

Kaynak Metalurjisinin Temel Süreçleri

Kaynak metalurjisinin temel süreçleri üç başlık altında incelenir (Lee, 2012):

- i. Eritme: Metal parçaları, kaynak makinesi veya kaynak ocağı kullanılarak eritilir.
- ii. Karıştırma ve Birleştirme: Eritilen parçalar birleştirilir ve genellikle dolgu metal veya eritme sıvısı kullanılarak birleşim noktası güçlendirilir.
- iii. Soğuma: Birleşim noktası soğutulur ve birleşim noktasının mekanik ve kimyasal özellikleri incelenir.

Kaynak Metalurjisinin Önemi

Kaynak işlemi sırasında ısı oluşumu için enerji girişi ve çıkışı, ergimeyle beraber oluşan katılaşma esnasında oluşan reaksiyonlar ve fazlar arası bağlar kaynaklı yapının metalurjisinin önem kazanmasına yol açmıştır. İyi kalitede kaynak dikişi için, kaynaklı bölgeyi havanın olumsuz etkilerinden koruyarak kimyasal ve metalurjik reaksiyonları kontrol etmek şarttır. Endüstriyel üretimde kullanılan parçaların birleştirilmesinde önemli bir rol oynar. Mekanik ve kimyasal özelliklerin belirlenmesi, güvenlik ve dayanıklılık açısından kritiktir. İleri teknolojik gelişmelerde, farklı malzemelerin birleştirilmesi ve özelliklerinin optimize edilmesi için kullanılır (Lee, 2012; Deminet & ark., 1972).

Kaynak Sonrası Kontroller

Kaynak sonrası kontroller dört tanedir (Lee, 2012; Deminet & ark., 1972):

- i. Mekanik Testler: Çekme, eğme gibi mekanik testlerle birleşim noktasının dayanıklılığı değerlendirilir.
- ii. Görsel Muayene: Gözle yapılan muayene ile birleşim noktasının görsel kalitesi ve potansiyel kusurları değerlendirilir.

- iii. Kimyasal Analizler: Birleşim noktasının kimyasal bileşimi incelenir.
- iv. Tahrip Edici Olmayan Muayene (Non-Destructive Testing): Röntgen, ultrason gibi yöntemlerle birleşim noktasının iç yapısı incelenir.

Havacılık Endüstrisinde Kaynak Teknolojileri

Havacılık endüstrisinde kullanımı yaygın olan vida, perçin ve yapıştırma şeklindeki bağlantı işlemleri, günümüz teknolojisinde istenilen teknik ve ekonomik istikrarı sağlamamaktadır. Bunun en kritik nedenleri; oldukça uzun işlem süreleri, havacılıkta hiç istenmeyen ağırlık artışına neden olmaları, delik açma tarzı işlemlerin mekanik açıdan parçayı zayıflatması, korozyon etkileri daha yoğun olması, izolasyon sorunlarının yaşanmasıdır. Ayrıca bu geleneksel bağlantı tekniklerinin kullanımı, otomasyon ile işlem yapma proseslerinin geliştirme potansiyeli oldukça zayıftır. Tüm bunlardan dolayı I. Dünya Savaşı ile özellikle savunma sanayi başta olmak üzere kaynak teknolojisi kullanılmaya başlandı ve günümüze kadar da gelişerek gelmeye devam etti. Diğer bağlantı tekniklerine kıyasla oldukça avantajlı olan kaynak teknolojisi, günümüzde birçok alanda olduğu gibi havacılık endüstrisinde de yerini almıştır. Uçağın yapısal elemanlarından motor parçalarına, egzoz sistemine, hidrolik ve yakıt hatlarına, yakıt depolarına kadar her şey çeşitli kaynak işlemlerinin uygulanmasını gerektirir. Bir uçağın kompozit elemanları bile kalıpların yapımı ve onarımı için kaynağa ihtiyaç duyar. Uçak ve uzay araçları, titanyum, alüminyum, magnezyum, özel çelikler, tungsten, berilyum, bakır ve özel nikel alaşımları dahil kaynak yapılması en zor malzemelerden bazılarını kullanır (Deminet & ark., 1972).

Sürekli Dalga Lazer Kaynağı (LBW)

Yüksek enerjili lazer ışınları, malzemelerin eritilmesini sağlayarak birleştirme işlemi gerçekleştirir. Genellikle metallerin kaynağında kullanılır, özellikle çelik, alüminyum, titanyum gibi malzemeler için uygundur. Bu yöntem ayrıca metalik olmayan malzemelerin (örn., cam, seramik, plastik) kesilmesi veya kaynağı için de kullanılabilir. Sürekli dalga lazer kaynağı, otomotiv endüstrisi, havacılık ve uzay endüstrisi, metalurji, elektronik ve enerji sektörü gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılır. Özellikle hassas parçaların, ince duvarlı malzemelerin veya kompleks geometrilere sahip parçaların kaynağında tercih edilir (Hiroshi & ark., 2014; Bhamji & ark., 2012). Bu teknoloji, özellikle malzeme kesme, kaynak, işaretleme ve gravür gibi uygulamalarda kullanılır. Örneğin, metal kesme ve kaynakta, sürekli dalga lazerler hassas ve etkili kesimler sağlar. Aynı şekilde, matbaa endüstrisinde kullanılan lazer işaretleme makineleri de genellikle sürekli dalga lazer teknolojisine dayanır (Akca ve Gursel, 2016) . Şekil 1’de gerçek görseli Şekil 2’de şematik olarak gösterimi verilen bu yöntem, hassas ve karmaşık parçaların üretiminde kullanılır, hızlı bir şekilde malzemeleri bir araya getirir. Yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir (Hiroshi & ark., 2014; Bhamji & ark., 2012):

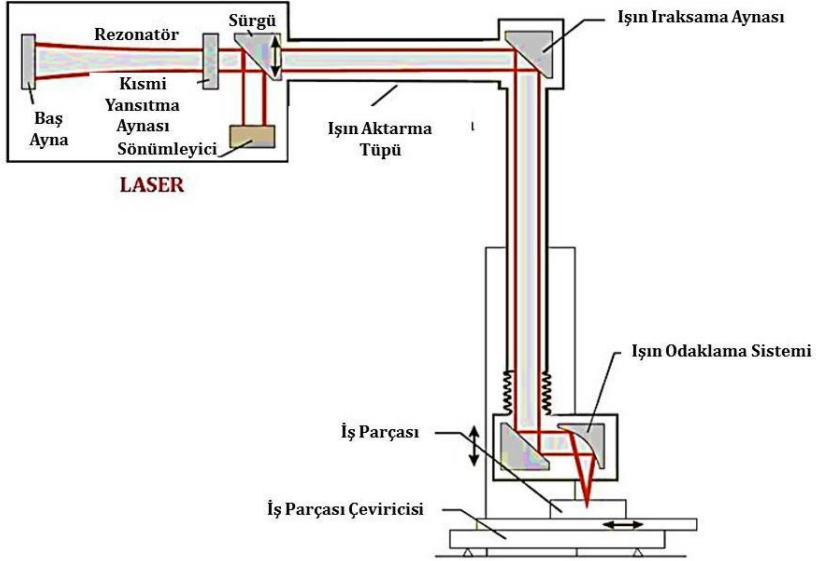
- Yüksek kaynak hızı: Sürekli lazer ışını, malzemeyi hızlı bir şekilde eritebilir, bu da daha hızlı kaynak işlemleri sağlar.
- Yüksek hassasiyet ve kontrol: Lazer ışınının odaklanması, kaynak noktasında yüksek hassasiyet ve kontrol sağlar, böylece kaliteli ve tekrarlanabilir kaynak dikişleri elde edilir.

- Termal deformasyonun azalması: Lazer kaynağı, ısıyı yerel olarak uygular, bu da malzeme üzerindeki termal deformasyonu minimize eder.
- Temiz kaynak yüzeyi: Lazer kaynağı genellikle temiz bir kaynak yüzeyi oluşturur, ek temizlik işlemleri gerektirmez.



Şekil 1: Sürekli dalga lazer kaynağı

Kaynak: Akca ve Gursel, 2016



Şekil 2: Sürekli dalga lazer kaynak yönteminin şematik gösterimi

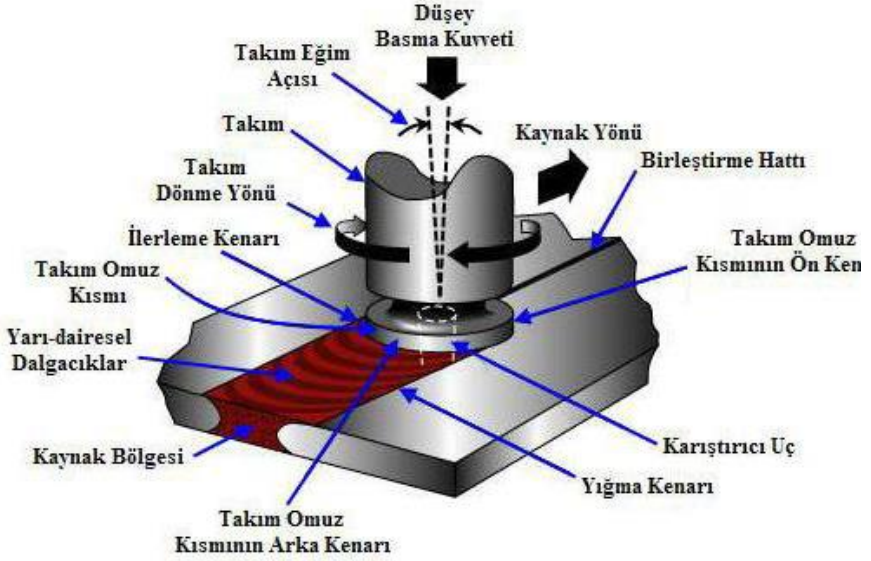
Kaynak: Akca ve Gursel, 2016

Sürtünme Karıştırma Kaynağı (FSW)

Bu yöntemde iki malzeme sürtünme ve basınç altında birleştirilir, ancak eritme işlemi gerçekleşmez. Bu nedenle, termal deformasyon minimaldir ve genellikle alüminyum gibi yüksek mukavemetli malzemelerin birleştirilmesinde kullanılır. Genellikle metallerin kaynağında kullanılır, özellikle çelik, alüminyum, titanyum gibi malzemeler için uygundur. Bu yöntem ayrıca metalik olmayan malzemelerin (örneğin, cam, seramik, plastik) kesilmesi veya kaynağı için de kullanılabilir. Sürekli dalga lazer kaynağı, otomotiv endüstrisi, havacılık ve uzay endüstrisi, metalurji, elektronik ve enerji sektörü gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılır. Özellikle hassas parçaların, ince duvarlı malzemelerin veya kompleks geometrilere sahip parçaların kaynağında tercih edilir. (Hiroshi & ark., 2014; Bhamji & ark., 2012). Şekil 3'te

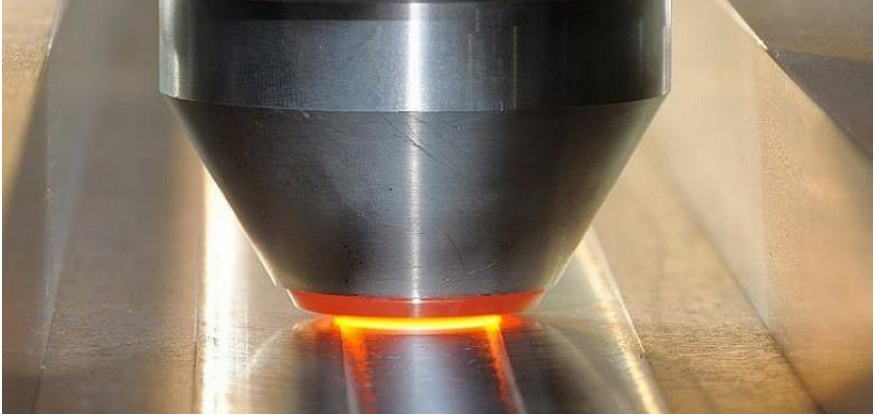
şematik olarak çalışma prensibi ve Şekil 4’de görseli verilen bu kaynak yöntemi, metal parçaların katı halde birleştirilmesini sağladığı için diğer kaynak yöntemlerine göre daha fazla tercih edilir. Ayrıca, FSW'nin düşük deformasyon ve termal streslerle sonuçlanması, birleştirilen parçaların mekanik özelliklerinin korunmasına yardımcı olur. Yöntemin birçok avantajı bulunmaktadır ve bunalar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Hiroshi & ark., 2014; Bhamji & ark., 2012):

- Yüksek kaynak hızı: Sürekli lazer ışını, malzemeyi hızlı bir şekilde eritebilir, bu da daha hızlı kaynak işlemleri sağlar.
- Yüksek hassasiyet ve kontrol: Lazer ışınının odaklanması, kaynak noktasında yüksek hassasiyet ve kontrol sağlar, böylece kaliteli ve tekrarlanabilir kaynak dikişleri elde edilir.
- Termal deformasyonun azalması: Lazer kaynağı, ısıyı yerel olarak uygular, bu da malzeme üzerindeki termal deformasyonu minimize eder.
- Temiz kaynak yüzeyi: Lazer kaynağı genellikle temiz bir kaynak yüzeyi oluşturur, ek temizlik işlemleri gerektirmez.



Şekil 3: Sürtünme karıştırma kaynağının şematik gösterimi

Kaynak: Blackburn, 2012



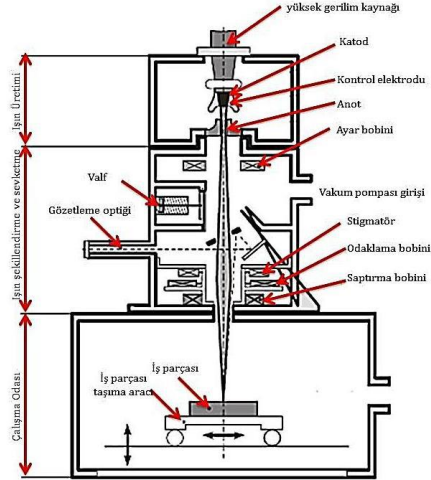
Şekil 4: Sürtünme karıştırma kaynağı

Kaynak: Blackburn, 2012

Elektron Işınlı Kaynak (EBW)

Elektron Işınlı Kaynak, yüksek enerjili elektron ışınlarının kullanıldığı bir kaynak tekniğidir. Şekil 5’de şematik gösterimi verilen bu yöntemde, elektronlar yüksek vakum altında hızlandırılarak elde edilen kinetik enerjiyi kullanarak malzemelerin birleştirilmesi gerçekleştirilir (Mendez ve Eafar, 2001). EBW, elektronların hızının kontrol edilmesi sayesinde hassas ve kontrol edilebilir bir kaynak prosesi sunar. Bu teknik, yüksek kaliteli ve güçlü kaynaklar elde etmek için genellikle yüksek mukavemetli metal alaşımlarının ve hassas parçaların birleştirilmesinde tercih edilir. Malzemenin kaynak öncesi hazırlık aşamasında; malzeme kenarı düz hale getirilmeli ve kaynak edilecek malzemeler arası mesafe çok yakın olmalıdır. Yaklaşık olarak 10 inç et kalınlığına sahip çelik bir parçayı bu kaynak yöntemi ile birleştirmek mümkündür (Amaya & ark. 2012). Genellikle metalik malzemelerin birleştirilmesinde kullanılır. Özellikle yüksek erime noktasına sahip metaller, alaşımlar ve titanyum gibi malzemeler bu yöntemle başarılı bir şekilde kaynatılabilir. Elektron Işınlı Kaynak, havacılık ve uzay endüstrisi, otomotiv endüstrisi, savunma sanayi, tıbbi cihazlar ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanın yanı sıra araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında da kullanılır. Yüksek hassasiyet, temizlik ve güvenilirlik gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Yüksek kaliteli, temiz ve dayanıklı kaynaklar elde etmek isteyen endüstriler için önemli bir katı hal kaynağı yöntemidir. Isıl deformasyonun minimize edilmesi ve temiz bir kaynak dikişi sağlanması, bu yöntemi diğer kaynak yöntemlerinden ayıran önemli özelliklerindendir. Yöntemin sahip olduğu avantajlar kısaca aşağıda verilmiştir (Li & ark, 2014; Sahin ve Misirli,2011):

- Yüksek kaynak kalitesi: Elektron ışınları, malzemeyi eritirken minimum termal deformasyon ve düşük karbonlaşma sağlar, böylece yüksek kaliteli kaynak dikişleri elde edilir.
- Temiz kaynak yüzeyi: Atmosferik gazların olmadığı vakum ortamında gerçekleştiği için, oksitlenme ve kontaminasyon riski azalır ve daha temiz bir kaynak dikişi elde edilir.
- Derin penetrasyon: Elektron ışınları, derin penetrasyon yeteneğine sahiptir, bu da kalın malzemelerin kaynağında kullanılabilirliği artırır.
- Hassas kontrol: Elektron tabancası, odaklama ve güç kontrolü açısından hassas bir kontrol sağlar, bu da kaynak sürecinin daha kontrol edilebilir olmasını sağlar.



Şekil 5: Elektron ışın kaynağı yönteminin şematik gösterimi

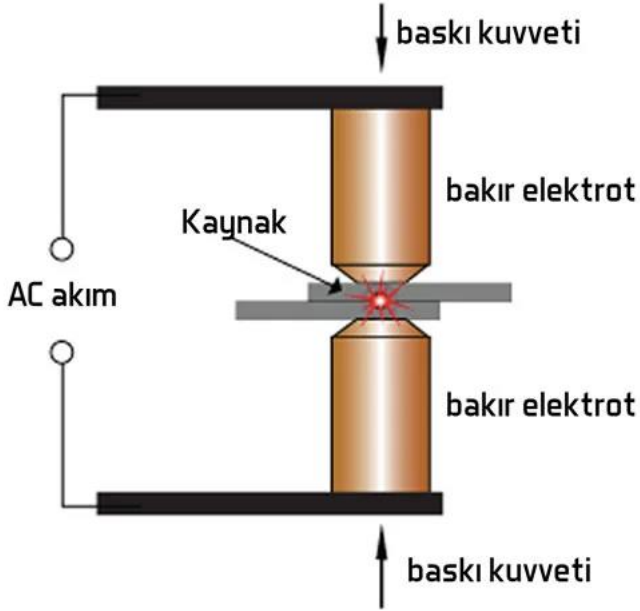
Kaynak: Li & ark, 2014; Sahin ve Misirli,2011

Direnç Nokta Kaynağı (RSW)

Elektrik akımı ve basınç kullanarak metal parçaların birleştirilmesini sağlayan bir kaynak yöntemidir. Şekil 6’da şematik görüntüsü ve Şekil 7’de kaynak makinesinin görseli verilen bu yöntemde, birbirine kaynağı yapılacak parçaların uçları bir elektrot aracılığıyla bir araya getirilir. Elektrik akımı bu elektrotlardan geçirilerek iş parçaları arasında yüksek ısı oluşturulur ve bu ısı ile parçalar birleştirilir. Direnç kaynak türleri arasında özellikle otomotiv sanayinde en çok tercih edilen kaynak türüdür. Çünkü bu yöntem, yüksek mukavemetli çelikler gibi malzemelerin birleştirilmesinde etkili ve verimli sonuçlar sağlar. Ayrıca, RSW'nin hızlı ve otomatik bir şekilde uygulanabilmesi, seri üretim için ideal bir çözümdür. Bu kaynak yöntemi, elektrik direnci yoluyla oluşturulan ısı ve basınç kombinasyonunu kullanarak güçlü ve sağlam bir kaynak sağlar (Dunkerton ve Dawes, 1986).

Yüksek üretim hızı, güçlü birleşmeler ve otomatik kontrol özellikleriyle endüstriyel kaynak ihtiyaçlarını karşılamak için önemli bir yöntemdir. Genellikle metal parçalar, özellikle alüminyum, çelik, bakır ve pirinç gibi iletken metaller bu yöntemle başarılı bir şekilde kaynatılabilir. Bu nedenle otomotiv endüstrisinde, özellikle araç gövdesi, şasi ve diğer yapısal bileşenlerin birleştirilmesinde sıkça tercih edilir. Otomotiv endüstrisi, beyaz eşya üretimi, metal mobilya imalatı ve elektrikli aletler gibi birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılır. Özellikle yüksek üretim hızı, güçlü birleşmeler ve otomatik kontrol gerektiren uygulamalar için tercih edilir. Yöntemin belli başlı avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek üretkenlik: Hızlı kaynak süresi ve otomatik işlemlerle yüksek üretim hızı sağlar.
- Güçlü ve dayanıklı birleşme: İyi bir kaynak dikişi oluşturarak yüksek mukavemetli ve dayanıklı birleşmeler sağlar.
- Temiz kaynak dikişi: Genellikle temiz bir kaynak yüzeyi ve dikişi oluşturur, ek temizlik işlemleri gerektirmez.
- Otomatik kontrol: Kontrol sistemleri ile akım, süre, basınç gibi parametreleri kolayca ayarlayabilir ve tekrar edilebilir kaynak sonuçları elde edebilir.



Şekil 6: Direnç nokta kaynağının şematik gösterimi

Kaynak: Dunkerton ve Dawes, 1986



Şekil 7: Direnç nokta kaynak makinesi

Kaynak: Dunkerton ve Dawes, 1986

Hidrolik Kaynak

Hidrolik kaynak, hidrolik güç kullanarak metal parçaları birleştiren bir kaynak yöntemidir. Şekil 8’de kaynak makinesi ve Şekil 9’da kaynak işlemi gösterilen bu yönteminde, bir hidrolik pres veya silindir aracılığıyla yüksek basınç uygulanır. Metal parçaların birleşme yüzeylerindeki malzemelerin plastik deformasyonu ile kaynak gerçekleştirilir. Hidrolik kaynak genellikle büyük parçaların birleştirilmesinde kullanılır ve yüksek dayanıklılık gerektiren endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. Hidrolik güç kullanılarak uygulanan basınç, parçaların birleşme yüzeylerindeki malzemelerin akışkan hale gelmesini ve birleşmesini sağlar. Hidrolik kaynak, özellikle büyük ölçekli ve kalın metal parçaların birleştirilmesinde

etkili bir çözümdür. Ayrıca, kaynak sürecinde yüksek güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik sağlar (Schutz ve Oberparleiter, 1985).

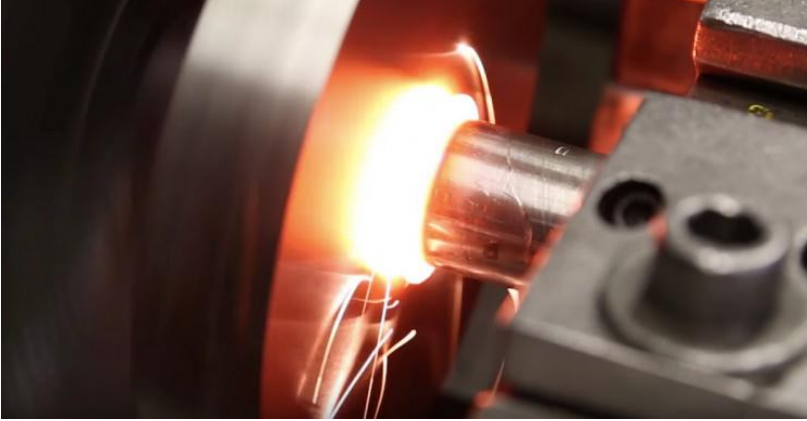
Hidrolik Kaynak genellikle metal parçaların birleştirilmesinde kullanılır. Çelik, alüminyum, bakır gibi metaller bu yöntemle başarılı bir şekilde birleştirilebilir. Kalın ve büyük boyutlu parçaların birleştirilmesi için özellikle etkilidir. Hidrolik Kaynak, gemi yapımı, inşaat, metal yapı imalatı, demiryolu ve otomotiv endüstrisi gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılır. Özellikle büyük ve kalın parçaların birleştirilmesi gereken uygulamalarda tercih edilir. Genel olarak sahip olduğu avantajlar şu şekilde sıralanabilir (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek güç ve basınç: Hidrolik güç kaynağı, yüksek basınç üretir, bu da kalın ve büyük boyutlu parçaların birleştirilmesi için etkilidir.
- Güvenilirlik ve dayanıklılık: Hidrolik sistemler genellikle güvenilir ve dayanıklıdır, uzun ömürlü birleştirmeler sağlar.
- Otomatik ve tekrarlanabilir işlem: Kontrol sistemleri ile parametreler ayarlanabilir ve tekrar edilebilir birleştirmeler elde edilebilir.
- Geniş uygulama alanı: Çeşitli metallerin birleştirilmesinde kullanılabilir, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilir.



Şekil 8: Hidrolik kaynak makinesi

Kaynak: Schutz ve Oberparleiter, 1985;Anderson, 2000



Şekil 9: Hidrolik kaynak işlemi

Kaynak: Schutz ve Oberparleiter, 1985;Anderson, 2000

Difüzyon Kaynağı

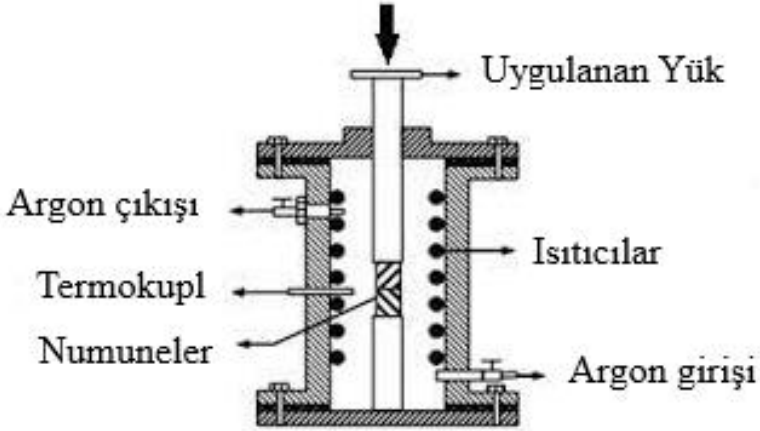
Katı hal kaynak işlemleri içinde yer alan difüzyon kaynağı, kaynak edilecek parçaların yüzeylerinde ergime sıcaklıkları altında bir noktada difüzyonu sağlayarak, basınç altında plastik akma

olmadan plastik deformasyonun gerçekleştiği bir yöntemdir. İşlem esnasında kaynaklı yüzeylerin arasında eriyen bir ara tabaka kullanıldığında işlem sıvı faz difüzyonu olarak tanımlanır. şekil 10’da kaynak aparatlarının şematik gösterimi, şekil 11’de kaynak makinesinin görseli verilmektedir. Bu kaynak yöntemi özellikle son dönemde oldukça tercih edilen, kaynak ekipmanı fazla olmayan ve kaliteli birleştirmeler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Kaynak işleminin başlayabilmesi için kaynak yüzeylerinin yağ, pas ve kirden arındırılması, belli bir purzluluk değerinde olması gerekmektedir. Kaynaklı yüzeylerdeki temas atomlar arası bağ oluşturacak düzeyde olmalıdır. Atomik bağ oluşumu ile beraber sıcaklığında etkisiyle difüzyonla beraber boşluk kapatılarak birleşme sağlanmaktadır (Mathers, 2002).

Difüzyon Kaynağı genellikle yüksek mukavemetli ve hassas birleştirmeler gerektiren uygulamalarda kullanılır. Özellikle alaşımlı metaller, titanyum ve nikel bazlı alaşımlar gibi malzemeler bu yöntemle başarılı bir şekilde birleştirilebilir. Difüzyon Kaynağı, havacılık endüstrisi (motor parçaları, yapısal elemanlar), tıbbi cihazlar (implantlar, protezler), uzay endüstrisi, savunma sanayi ve nükleer enerji gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır. Özellikle yüksek mukavemet, hassas birleştirme ve dayanıklılık gerektiren uygulamalar için idealdir). Yöntemin sahip olduğu avantajlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005:

- Yüksek mukavemet: Atomik düzeyde birleşme sağlar, bu da yüksek mukavemetli ve dayanıklı kaynaklar elde edilmesini sağlar.

- Hassas birleşme: Atomik seviyede birleşme, hassas ve homojen bir kaynak oluşturur, bu da mükemmel mekanik özellikler sunar.
- Kimyasal uyumluluk: Benzer malzemelerin birleştirilmesinde kullanılabilir, malzemeler arasında kimyasal uyumsuzluk olasılığını azaltır.
- Termal deformasyonun azalması: Isı ve basınç altında gerçekleştiği için, termal deformasyon minimum seviyededir.



Şekil 10: Difüzyon kaynak aparatının şematik görseli

Kaynak: Mathers, 2002



Şekil 11: Difüzyon kaynak makinesi

Kaynak: Mathers, 2002

Uzay Endüstrisinde Kaynak Teknolojileri

Uzay endüstrisi ileri düzeyde mühendislik teknolojilerinin kullanıldığı alanlardandır. Uzay endüstrisi için kaynak proseslerinde gelişmeler yaşanması oldukça önemlidir. Bu teknolojiler, uzay araçlarının üretiminde kullanılan malzemelerin birleştirilmesinde önemli avantajlar sunar. Uzay araçlarının üretim sürecinde sürtünme karıştırma ve değişken polarite plazma ark kaynağı kullanılmaktadır. Yüksek alaşımlı ve mukavemetli alüminyum alaşımlarından elde edilen roketlerin üretiminde sürtünme karıştırma kaynağının kullanımı iyi sonuçlar vermiştir. Bu bölümde uzay endüstrisinde kullanılan ileri kaynak teknikleri ile ilgili bilgiler verilecektir (Peel & ark., 2003).

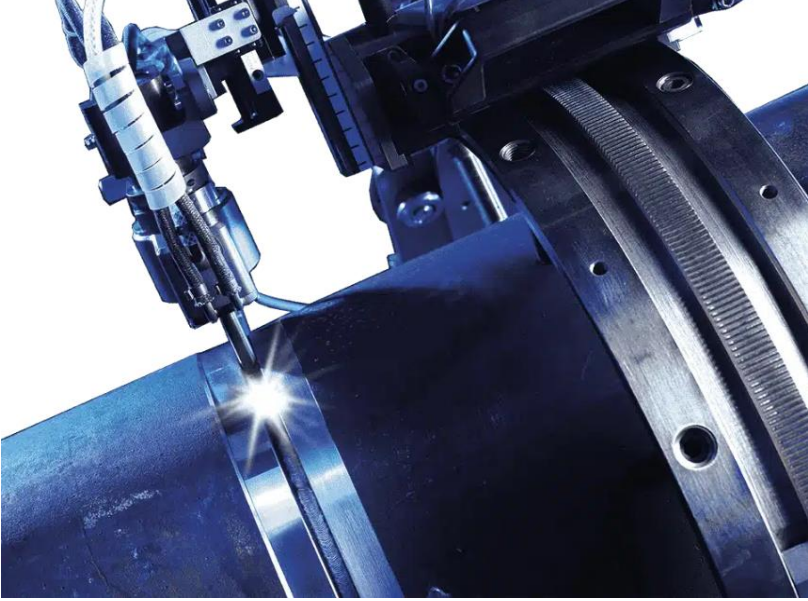
Orbital TIG Kaynağı (GTAW/TIG)

GTAW/TIG kaynağı, ergitme işleminde kullanılan elektrodun eritilmeden gaz kullanımıyla yapılan bir kaynak türüdür. Argon gazı, kaynak esnasında kullanılan inert bir gazdır ve bu yöntemle yüksek kaliteli, temiz ve çapaksız kaynaklar elde edilir. Şekil 12’de kaynak işlemimin görseli verilen bu yöntem özellikle paslanmaz çelik gibi hassas malzemelerin kaynağında kullanılır. Daha temiz dikişler, sağlam bağlantılar ve yüksek kalite avantajları sunar (Mishra ve Ma, 2005; Ericsson, 2006).

Otomatik ve dairesel hareket ile yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sağlayan bir kaynak yöntemidir, Orbital TIG Kaynağı genellikle metal parçaların birleştirilmesinde kullanılır. Çelik, alüminyum, titanyum gibi farklı metaller ve alaşımlar bu yöntemle başarılı bir şekilde kaynatılabilir. Ayrıca, ince duvarlı ve hassas parçaların birleştirilmesi için de tercih edilir. Orbital TIG Kaynağı, havacılık, otomotiv endüstrisi, nükleer endüstri, gıda ve içecek endüstrisi gibi birçok alanda kullanılır. Özellikle yüksek kaliteli ve hassas kaynakların gerektiği uygulamalarda tercih edilir. Yöntemin birçok avantajı bulunmaktadır, bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek hassasiyet: Otomatik dairesel hareket, yüksek hassasiyetli ve düzgün kaynak dikişleri sağlar.
- Tekrarlanabilirlik: Otomatik kontrol ve izleme, tekrarlanabilir ve tutarlı kaynak sonuçları elde edilmesini sağlar.

- Temiz kaynak sonuçları: Gazlı koruma kullanımı, temiz ve oksitlenmemiş kaynak dikişleri oluşturur.
- Azaltılmış termal deformasyon: Doğru parametrelerle kullanıldığında, malzeme üzerinde minimal termal etki sağlar.



Şekil 12: Orbital TIG kaynak işlemi

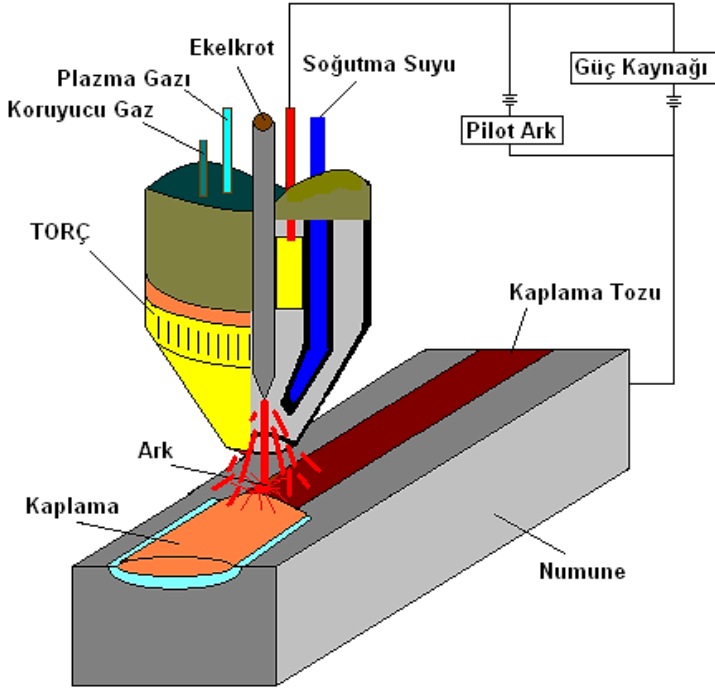
Kaynak: Mishra ve Ma, 2005; Ericsson, 2005

Plazma Ark Kaynağı (PAW)

Plazma kullanan bir kaynak yöntemidir. Plazma, yüksek sıcaklıklarda iyonize olmuş gaz halidir. Şekil 13’de şematik görüntüsü verilen yöntemde plazmayı oluşturmak için genellikle argon, helyum veya azot gibi inert gazlar kullanılır. Bu gazlar, kaynak bölgesinde yüksek sıcaklıkta bir plazma arkı oluşturmak için elektrik akımıyla iyonize edilir. Genellikle alaşımlı çelikler, paslanmaz çelikler, nikel alaşımları ve titanyum gibi yüksek

mukavemetli ve termal olarak hassas metallerin kaynağında kullanılır. Havacılık endüstrisinde, jet motoru parçaları, yakıt sistemleri ve yapısal elemanlar gibi pek çok uygulama için kullanılır (Miranda & ark., 2013) . Ayrıca, yüksek mukavemetli ve kalın parçaların birleştirilmesi için de tercih edilir. Plazma Ark Kaynağı, otomotiv endüstrisi, havacılık endüstrisi, gemi yapımı, metal yapı imalatı, elektrikli cihazlar ve diğer birçok endüstriyel uygulamada kullanılır. Özellikle yüksek mukavemet, temiz kaynak sonuçları ve derin penetrasyon gerektiren uygulamalar için tercih edilir. Yöntemin sahip olduğu avantajlardan bazıları aşağıda verilmiştir (Wu & ark., 2014):

- Yüksek sıcaklık ve enerji: Plazma arkı, yüksek sıcaklık ve enerji sağlar, bu da hızlı ve etkili bir kaynak süreci sağlar.
- Temiz kaynak sonuçları: Plazma gazı, kaynak bölgesini temizler ve oksitlenmeyi azaltır, temiz ve sağlam kaynak dikişleri elde edilir.
- Derin penetrasyon: Plazma arkı, derin penetrasyon sağlar, bu da kalın malzemelerin birleştirilmesini mümkün kılar.
- Otomatik kontrol: Kontrol sistemleri, kaynak parametrelerini ayarlar ve izler, bu da tekrar edilebilir kaynak sonuçları sağlar.



Şekil 13: Plazma ark kaynağının şematik görseli

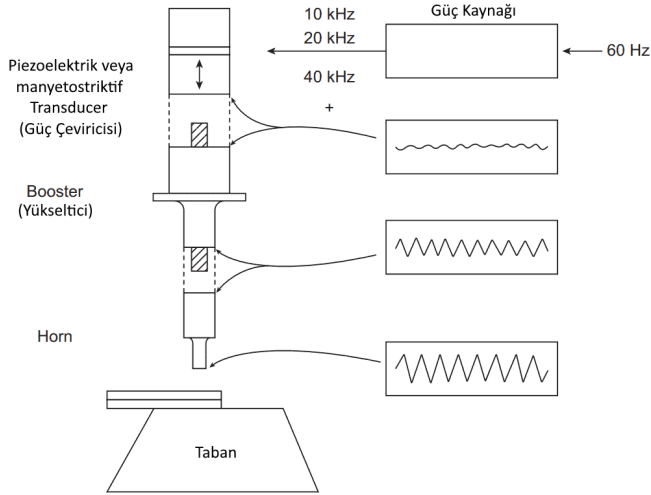
Kaynak: Miranda & ark., 2005

Ultrasonik Kaynak

Ultrasonik kaynak işlemi, bir ultrasonik dönüştürücü tarafından üretilen yüksek frekanslı (genellikle 20 kHz ile 70 kHz arasında) mekanik titreşimlerin kullanılmasına dayanır. Şekil 14’de ultrasonik kaynak işleminin şematik görüntüsü, Şekil 15’de kaynak makinesinin görseli verilmiştir. Bu titreşimler, malzeme ara yüzlerinde sürtünmeye neden olarak yerel olarak ısınmayı ve plastik deformasyonu tetikler. Bu deformasyonlar, malzemelerin birleşme bölgesinde yoğun bir şekilde oluşur ve sonunda birleşme gerçekleşir. Ultrasonik kaynağı, havacılıkta termoplastik bileşenlerin ve kompozit malzemelerin birleştirilmesi için kullanılır. Uçak iç

bileşenleri, elektronik muhafazalar ve hafif yapısal parçaların imalatı gibi uygulamalarda kullanılır. ^[15] Bu malzemeler arasında polietilen, polipropilen, polikarbonat, PVC gibi plastikler bulunur. Ayrıca, metal, cam, seramik ve tekstil gibi diğer malzemelerin birleştirilmesinde de kullanılabilir. Ultrasonik Kaynak, otomotiv endüstrisi, elektronik cihazlar üretimi, tıbbi cihazlar, ambalaj endüstrisi, tekstil üretimi ve daha birçok alanda kullanılır. Özellikle hızlı, temiz ve mukavemetli birleştirmeler gerektiren uygulamalar için tercih edilir. Ultrasonik kaynak yöntemin sahip olduğu avantajlar (Wu & ark., 2014):

- Hızlı ve etkili birleştirme: Mekanik titreşimler, hızlı ve etkili birleştirmeyi sağlar.
- Termal etkisizlik: Termal enerji kullanılmadığından, malzemeler üzerinde minimal termal etki oluşturur.
- Temiz kaynak sonuçları: Oksidasyon veya deformasyon riski olmadan temiz ve sağlam kaynak dikişleri oluşturur.
- Temiz kaynak sonuçları: Oksidasyon veya deformasyon riski olmadan temiz ve sağlam kaynak dikişleri oluşturur.



Şekil 14: Ultrasonik kaynak işleminin şematik görüntüsü

Kaynak: Wang & diğ., 2013



Şekil 15: Ultrasonik kaynak makinesi

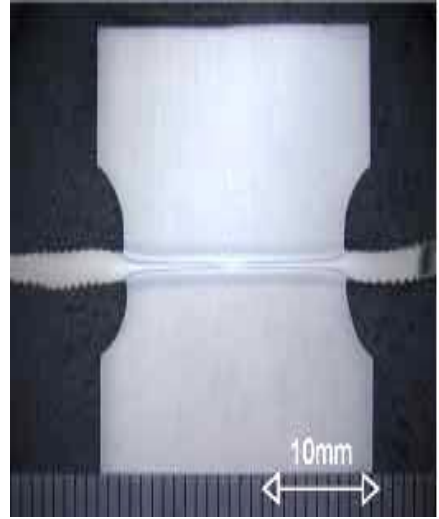
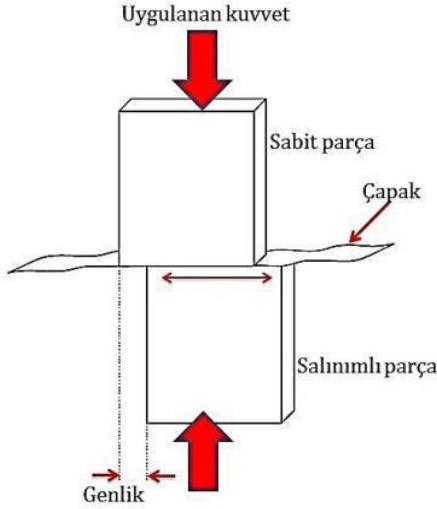
Kaynak: Wang & diğ., 2013

Doğrusal Sürtünme Kaynağı (LFW)

Doğrusal Sürtünme Kaynağı, kaynak edilecek parçalardan birinin yanal yönde hareket etmesiyle oluşan sürtünmeden ısının elde edilmesiyle oluşan katı hal kaynak yöntemlerindendir. Döner sürtünmeli kaynak yöntemine birçok yönden benzerlik gösterir. Kaynak yüzeyleri plastik bir hal alana kadar ısıtıldığından, kaynaklı birleştirme için dövme kuvveti uygulanır. Kaynak parçalarının silindirik şekle sahip olması gerekmez, bu yüzden salınım hareketi kullanılır. Salınım hızı arttığında kaynaklı yüzeyler zorlanır, hareketin durmasıyla basınca neden olan kuvvet ortadan kalkar ve yüzeylerde soğuma başlar. Şekil 16'da doğrusal sürtünme kaynağında birleştirilen parçaların şematik ve gerçek görüntüsü, Şekil 17'de kaynaklı birleştirmelerin şematik gösterimi verilmektedir. Dışbükey kaynak oluşacağından kaynak sonrası ikincil işleme gerekebilir. Birçok farklı metalin kaynaklanmasında kullanılabilmektedir. Diğer kaynak teknikleri ile kaynak edilmesi zor veya imkânsız olan birçok birleştirme katı hal kaynak işlemlerinin füzyon gerektirmemesinden dolayı bu kaynak yönteminde mümkündür. Doğrusal Sürtünme Kaynağı ile kaynak edilen metaller; birçok farklı çelik türü, çeşitli alüminyum alaşımları, titanyum alaşımları ve bakır alaşımlarıdır. Bu yöntem, iletken metallerin yüksek mukavemetli ve temiz birleştirmelerine olanak sağlar. Alüminyum dışında, titanyum, bakır ve çelik gibi diğer metallerin birleştirilmesinde de etkilidir. Otomotiv endüstrisi (şasi parçaları, motor bileşenleri), havacılık endüstrisi (uçak gövdeleri, kanatlar), raylı sistemler, savunma sanayi ve metal yapı imalatı gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılır. Özellikle yüksek mukavemet ve temiz kaynak sonuçları gerektiren uygulamalar için

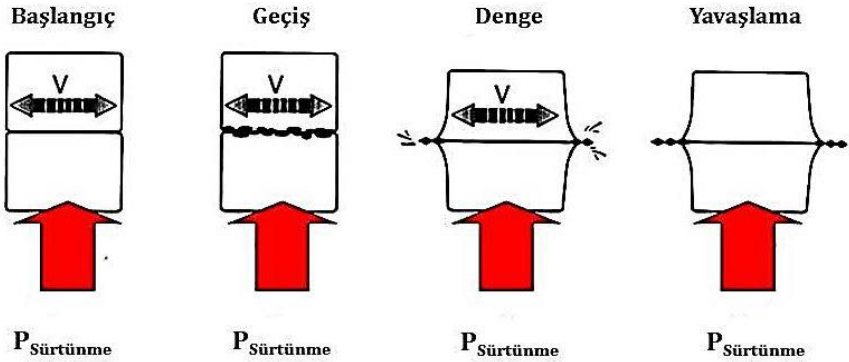
idealdir. Doğrusal sürtünme kaynağının sahip olduğu avantajlar (Wu ve diğ., 2014):

- Yüksek mukavemet: Sürtünme ve basınç altında gerçekleşen birleşme, yüksek mukavemetli kaynak dikişleri sağlar.
- Temiz kaynak sonuçları: Sürtünme kaynağı, oksitlenme veya erime olmadan temiz kaynak dikişleri oluşturur.
- Hızlı ve etkili birleştirme: Sürtünme ve basınç, hızlı ve etkili birleştirme sağlar, bu da üretim süreçlerini hızlandırır.
- Kimyasal uyumluluk: Benzer veya farklı metallerin birleştirilmesinde kullanılabilir, kimyasal uyumsuzluk riskini azaltır.
- Doğrusal sürtünme kaynağı, uzay endüstrisinde gaz tribünlerinde, rotor kanatlarının birleştirilmesinde, disklerin kaynak edilmesinde sıklıkla tercih edilir. Kanatları tek parçadan üretmek yerine kaynak işlemi ile üretmek kanatların ve disklerden hareket kabiliyetini oldukça iyileştirmektedir. Şekil 18’da Doğrusal sürtünme kaynağı ile blisk üretiminin şematik görüntüsü verilmektedir (Barmouz ve Shahi, 2005; Mishra ve Ma, 2005; Weman, 2011).



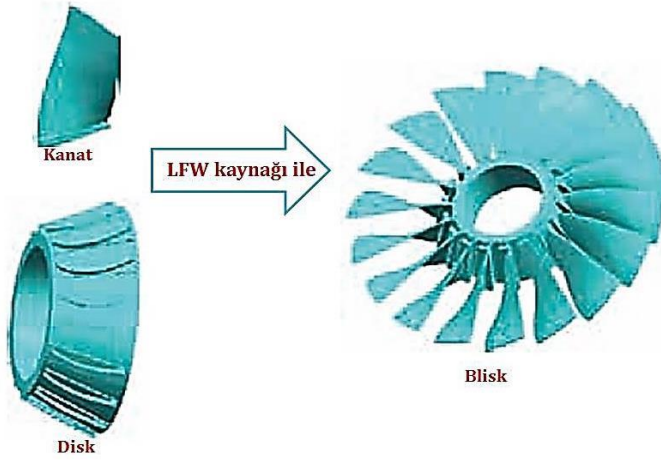
Şekil 16: Doğrusal Sürtünme Kaynağında birleştirilen parçaların şematik (sol) ve gerçek (sağ) görüntüsü

Kaynak: Mishra ve Ma, 2005



Şekil 17: Doğrusal sürtünme kaynağında kaynaklı birleştirme ilerleyişinin şematik gösterimi

Kaynak: Mishra ve Ma, 2005



Şekil 18: Doğrusal sürtünme kaynağı blisk üretiminin şematik görüntüsü

Kaynak: Barmouz ve Shahi, 2005; Mishra ve Ma, 2005

Atalet Sürtünme Kaynağı (IFW)

Uzay endüstrisinde atmosferik şartlardan dolayı oldukça değişken olan şartlar kaynak işleminde birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir. Kaynak işlemine olan ihtiyaç ve kaynak esnasında yaşanan zorluklar bu endüstride katı hal esaslı kaynak yöntemlerini ön plana çıkarmıştır. Bunlardan başlıcaları; atalet sürtünme kaynağı (IFW), sürekli tahrikli sürtünme kaynağı (CDFW) ve döner sürtünme kaynağı (RFW) olarak bilinir. Atalet sürtünme kaynağında, kaynak işleminde volan belirli bir devir sayısına ulaştığında motor ayrılır. Bunun sonucunda iki bileşen arasında yüzeysel teması oluşturmak için hidrolik dayamaya bir dövme kuvveti uygulanarak işlem gerçekleşir. Döner volanda toplanarak depolanan kinetik enerji genellikle kaynaklı birleştirme işlemi için sürtünmeli termal enerjiye dönüşür. Bu yöntem oldukça yüksek seviyede bütünlük sağlayan, temas bağlantısı tam olan birleştirme

sağlamaktadır. Kaynak edilecek parçalardan biri kuvvet altında diğerine doğru döndürülerek sürtünme kuvveti oluşturulur ve bitişik yüzeyler arasında ısı açığa çıkarak malzeme plastik hale gelir. Atalet sürtünme kaynağında, ara yüzeyler arasında oluşan ilk temasta maksimum enerji transferi ile frenleme işlemi gerçekleştirilir. Böylece volan içinde biriken enerjinin dağılması yavaşça meydana gelir. Basınç bağlantı noktasında homojen olarak dağılımın oluşmasını sağlar. İlave bir malzeme veya koruyucu bir atmosfere gerek duyulmadan %100 otomasyonla tamamen süreç kontrollü olarak işlem yapmak mümkündür (Barmouz ve Shahi, 2005; Mishra ve Ma, 2005). Bu yöntem, çelik, alüminyum, titanyum gibi metallerin yanı sıra plastik ve kompozit malzemelerin birleştirilmesinde de tercih edilir. Otomotiv endüstrisi, havacılık, raylı taşımacılık gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır. Yüksek mukavemet gerektiren ve temiz bir kaynak gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Atalet sürtünme kaynak yönteminin başlıca avantajları (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek mukavemetli birleşim sağlar.
- Temiz kaynak dikişi oluşturur.
- Oksitlenmeyi azaltır.
- Hızlı ve verimli birleştirme süreci sunar.
- Düşük enerji tüketimiyle çevre dostudur.

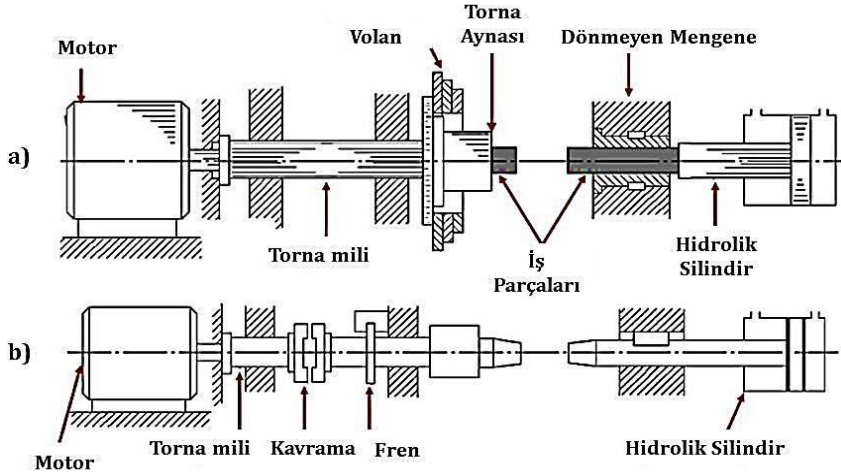
Sürekli Tahrikli Sürtünme Kaynağı (CDFW)

Sürekli tahrikli sürtünme kaynağında ihtiyaç duyulan enerji sürekli bir tahrik grubu tarafından elde edilir. Bu kaynak yöntemi “Direkt sürtünme kaynağı” olacakta bilinir. Kaynak edilecek parçalardan biri enerji kaynağı olarak kullanılan sabit hızla

döndürülen bir motor ünitesine bağlıdır. Diğer kaynak edilecek parçaya eksenel bir kuvvet ile temas sağlanır. Isı girdisi yeterli oranda olduğunda dönme işlemi frenleme ile kısa zamanda durdurulur. Yığılma için kaynak basıncı artırılır ve sonrasında parça kendiliğinden soğuma işlemine sokulur. Bu kaynak yönteminde gereken güç girdisi motorun doğrusal özgül gücüne bağlıdır. Atalet sürtünme ve sürekli tahrikli sürtünme kaynak işlemleri arasındaki temel sistem farklılıkları Şekil 19’da gösterilmektedir (Wu & ark., 2014).

Genellikle yüksek mukavemetli metallerin birleştirilmesinde kullanılır. Çelik, alüminyum, titanyum gibi malzemeler bu yöntemle başarılı bir şekilde birleştirilebilir. Sürekli Tahrikli Sürtünme Kaynağı, özellikle otomotiv, havacılık ve savunma endüstrilerinde kullanılır. Motor parçaları, şaftlar, süspansiyon bileşenleri, farklı alaşımların birleştirilmesi gibi alanlarda tercih edilir. Parçaların hazırlanması, makinenin ayarlanması ve sürekli tahrikli hareketin sağlanması gibi adımları içerir. Hareketin sürekliliği, birleştirme sürecinde tutarlılık ve kalite sağlar. Yöntemin sahip olduğu birçok avantaj vardır, bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek mukavemetli ve sağlam birleşim sağlar.
- Oksitlenmeyi azaltır ve temiz kaynak sonuçları elde edilir.
- Enerji tüketimini optimize eder ve verimli bir süreç sunar.
- Çevre dostu bir kaynak yöntemidir.
- Makine kontrolü sayesinde tekrarlanabilirlik sağlar.



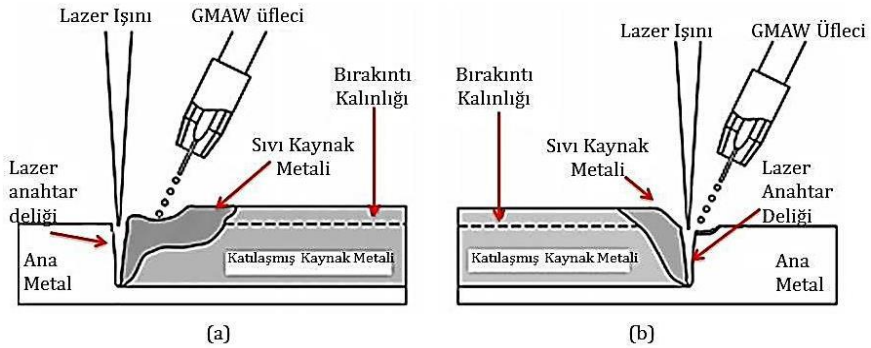
Şekil 19: a) Atalet sürtünme ve b) Sürekli tahrikli sürtünme kaynağının şematik gösterimi

Kaynak: Wu & ark., 2014

Hibrid Lazer Ark Kaynağı (HLAW)

Hibrit lazer ark kaynağı, lazer kaynağının ve gaz altı kaynağının avantajlarının bir kombinasyonudur. Şekil 20’de ön lazerli ve arklı hibrit lazer ark kaynağının şematik gösteri verilmiştir. Ark kaynağı ile kaynağa dolgu malzemesi eklenir. Lazer güç yoğunluğuna bağlı olarak birçok işlemde lazer kullanımı mümkündür. Şekil 21’de ark, lazer ve her ikisinin kombinasyonu olan hibrit kaynak yöntemlerinin kaynak kesit görüntüleri şematik olarak gösterilmiştir. Kaynak işleminde öncü olan lazer ışıını yardımıyla kaynak parçasının yüzeyi buharlaşma sıcaklığına getirilir. Bu şekilde bölgesel olarak derin ve ince olan genişçe bir ark alanı oluşturulur. Yüksek kaynak hızı, iyi dikiş kalitesi, stabil proses şartları, distorsiyon oluşumunun azlığı ve ısısal çekmelerin olmaması en büyük avantajlarındandır. Bu üstünlükler uzay endüstrisinde kullanım potansiyelini de arttırmaktadır. Hibrit kaynak

uygulaması geniş kaynak aralıklarının birleştirilmesi, yüksek kaynak ağzı ve kaynak tabanında bile oldukça yüksek hızda kaynak yapabilmesiyle öne çıkmaktadır. Ayrıca lazer kaynağındaki işlem esnasında oluşan ısının yüksek soğuma hızı ark sayesinde düşürülerek, kaynaklı bölgenin metalurjik yapısını korumakta ve kırılğan faz oluşumlarını engellemektedir. Lazer ışınlarının metalik yüzeyden absorpsiyonu yüzeydeki sıcaklıktan yüksek oranda etkilenir. Buharlaştırma sıcaklığı ile oluşan kanallar ısının tamamen iş parçası tarafından emilimine neden olur. Hibrit kaynak yönteminde kaynak bölgesinin yanı sıra ilave edilen kaynak telinde de buharlaştırma gerçekleşir. Lazer ile kaynakta sürekli olarak bir enerji aktarımı ve plazma oluşumu olduğundan kaynak parçasına enerji aktarımı konusunda sorun yaşanmaz (Weman, 2011).



Şekil 20: a) Ön lazerli ve b) Ön arklı Hibrid Lazer Ark Kaynağı yönteminin şematik gösterimi

Kaynak: Weman, 2011



Şekil 21: (a) Ark, (b) Lazer (c) Hibrid lazer ark kaynak yöntemlerinde kaynak ara yüzeylerinin şematik görüntüsü

Kaynak: Weman, 2011

Hibrid Lazer Ark Kaynak yöntemi çelik, alüminyum, titanyum gibi çeşitli metallerde başarıyla uygulanabilir. Havacılık sektörünün yanı sıra; otomotiv endüstrisi, gemi inşaatı ve savunma sektöründe de yaygın olarak kullanılır. Özellikle yüksek kaliteli ve sağlam birleşimler gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Parçaların hazırlanması, lazer ışını ve ark kaynağının eş zamanlı olarak uygulanması, kaynak dikişinin oluşturulması ve kontrollü soğutma adımlarını içerir. Yöntemin sahip olduğu avantajlar (Gurnett ve Bhattacharjee, 2005):

- Yüksek kaynak hızı ve verimlilik sağlar.
- Temiz kaynak dikişi ve düşük deformasyon oluşturur.
- Malzeme tasarrufu sağlar ve işleme maliyetlerini düşürür.
- Yüksek kalitede birleşimler elde edilir.

5.Genel Sonuçlar

Uzay ve havacılık endüstrisinde uçak, helikopter ve roket gibi yapıların üretiminde yaşanan temel sorunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Çok sayıda ve oldukça karmaşık yapıda farklı malzemenin kullanımı,
- Oldukça kompleks tasarımların olması,
- Birçok disiplinin birlikte çalışma gerekliliği,
- Birleştirme ve bağlamada sorunlar yaşanan oldukça yüksek dayanıma ve düşük yoğunluğa sahip hibrit malzemelerin kullanımı,
- Üretimin her aşamasında uluslararası geçerliliği olan sertifikalara sahip olma zorunluluğu,
- Üretim sonrası bakım ve onarım maliyetleri, enerji ve ağırlığı azaltma gibi istekler,
- En üst düzeyde emniyet ve güvenilirlik,

Bahsi geçen gerek teknik gerekse ekonomik problemlerin üstesinden gelmek için geleneksel üretim teknikleri yetersizdir. Uzay ve havacılık endüstrisinde kullanılan roket ve uçak parçalarının gövde ve motor gibi hayati ve zor parçalarının üretiminde genellikle mono veya çoklu birleştirme teknikleri kullanılır. Mono yani ayrılamaz birleştirme yöntemlerinde genellikle kaynak, perçin ve lehim bağlantıları bazen de yapıştırma teknikleri kullanılmaktadır. Bu tür birleştirme tekniklerinin daha yüksek verimlilikte, daha hafif ve dayanıklı üretimi üzerine çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Gelişmiş ölkelerde zaten var olan son

yıllarda da ülkemizde özellikle yerli ve milli uzay ve havacılık araçları üretimine öncelik verilmiştir. Bu alanda üretimin önemli ve vazgeçilmez parçası olan kaynak tekniklerinin anlaşılması mühendislik bilimi açısından çok önemlidir. Bu bölümde uzay ve havacılık alanında kullanılan ileri kaynak teknikleri ve uygulama alanları konusunda bilgi verilmekte ve güncel teknolojinin önemine değinilmektedir.

En ileri yüksek düzeyde mühendislik biliminin kullanıldığı alanlarda biri olan havacılık ve uzay teknolojisinde uçan platformların sayıca fazla oluşu birçok disiplinin bir araya gelerek çalışmasını zorunlu kılmıştır. Birçok malzemenin ve sistemin bir araya gelerek birleştirilmesi sonucu oluşturulan karmaşık yapılarda kaynak teknolojisinin yeri çok önemlidir. Kaynaklı birleştirme özellikle ağırlık, maliyetlerin düşürülmesi, sızdırmazlık ve birçok hasar mekanizmasında azalma gibi avantajlarla ön plana çıkmaktadır. Difüzyon kaynağı; Ti esaslı hafif panellerde, roketlerde kullanılan yüksek basınçlı kaplarda ve yanma odalarının birleştirme proseslerinde kullanılmaktadır. Lazer kaynağı havacılıkta dış yüzey plakalarının birleştirilmesinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Lazer kaynağının perçinli birleştirmenin yerini alması maliyetleri oldukça aşağı çekmiştir. Havacılıkta kullanımı giderek artan elektron ışın kaynağı yüksek oranda kaynak bütünlüğü vermekte ve dar kaynaklarda distorsiyon oranı oldukça düşüktür. Havacılık ve uzay sanayinde özellikle yüksek mukavemetli neredeyse 50 mm et kalınlığına kadar Al alaşımlarının kaynak edilmesinde sürtünme kaynağı çok büyük ilerleme kaydetmiştir. Plazma ark kaynağı, havacılıkta kulanı yaygın olan Ti esaslı yakıt depolarında, çok karmaşık tasarımlarda bağlantıların kaynağında oldukça iyidir. Jet motorların kaynağında doğrusal sürtünme kaynağı; Ni esaslı süper

alaşımlı aerostatik motor parçaların kaynağında atalet sürtünme kaynağı başarılı sonuçlar vermiştir. Hibrid lazer ark kaynağı; ısı, dolgu metali ve kaynak sonrası ısıl işlem proseslerinde değişiklik yapması özelliği ile havacılık malzemelerin kaynağında dikkat çekmektedir.

Kaynakça

Akca, E., & Gursel, A. (2016). Solid state welding and application in aeronautical industry. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 4*(1), 1-8.

Amaya, J. M. S., Vázquez, M. R. A., & Botana, F. J. (2012). Laser welding of light metal alloys: aluminium and titanium alloys. In **Welding and Joining of Aerospace Materials** (pp. 213-254). Philadelphia, USA. <https://doi.org/10.1533/9780857098771.2.215>

Anderson, T. (2000). The advancement of Al within the welding fabrication industry and its many product design applications. **Svetsaren*, 2*, 3-5.

Barmouz, M., & Shahi, P. (2005). Friction stir welding and processing of polymeric materials. **Materials Science and Engineering*, 50*, 1-78. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001>

Bhamji, I., Addison, A. C., Threadgill, P. L., & Preuss, M. (2012). Linear friction welding in aerospace engineering. In **Welding and Joining of Aerospace Materials** (pp. 384-415). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited.

Blackburn, J. (2012). Laser welding of metals for aerospace and other applications. In **Welding and Joining of Aerospace Materials** (pp. 75-108). Philadelphia, USA.

Deminet, C., Van Der Mark, H. H., & Patten, J. W. (1972). Method of diffusion bonding honeycomb composite structures. Boeing Co, US Patent # 3,633,267.

Dunkerton, S. B., & Dawes, C. J. (1986). The application of diffusion bonding and laser welding in the fabrication of aerospace structures. *National Technical Reports Library, 12*.

Ericsson, M. (2005). Fatigue strength of friction stir welded joints in aluminium (Doctoral dissertation). Royal Institute of Technology, Sweden.

Gurnett, D. A., & Bhattacharjee, A. (2005). *Introduction to plasma physics: With space and laboratory applications* (1st ed.). Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Hiroshi, K., Koji, N., Wakabayashi, T., & Kenji, N. (2014). Application of linear friction welding technique to aircraft engine parts. *IHI Engineering Review, 47*(1), 40-43.

Kallee, S. W., Nicholas, E. D., & Thomas, W. M. (2001, December 11-14). Industrialisation of friction stir welding for aerospace structures. In *Structures and Technologies - Challenges for Future Launchers Third European Conference*, Strasbourg, France.

Lee, H. S. (2012). Diffusion bonding of metal alloys in aerospace and other applications. In *Welding and Joining of Aerospace Materials* (pp. 320-344). Philadelphia, USA.

Li, W., Guo, J., Yang, X., Ma, T., & Vairis, A. (2014). The effect of micro-swinging on joint formation in linear friction welding. *Journal of Engineering Science and Technology Review, 7*(5), 55-58.

Mathers, G. (2002). *The welding of aluminium and its alloys*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited.

Mendez, P. F., & Eagar, T. W. (2001). Welding processes for aeronautics. **Advanced Materials & Processes*, 159*(5).

Miranda, R. M., Gandra, J., & Vilaça, P. (2013). Surface modification by friction based processes. In M. Aliofkhazraei (Ed.), **Modern Surface Engineering Treatments** (pp. 1149-1168). InTech. <https://doi.org/10.5772/51130>

Mishra, R. S., & Ma, Z. Y. (2005). Friction stir welding and processing. **Materials Science and Engineering R*, 50*, 1-78. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001>

Pell, M., Steuwer, A., Preuss, M., & Withers, P. J. (2003). Microstructure, mechanical properties and residual stress as a function of welding speed in aluminium AA5083 friction stir welding. **Acta Materialia*, 51*, 4791-4801.

Sahin, M., & Misirli, C. (2011). Mechanical and metallurgical properties of friction welded aluminium joints. In **Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications** (pp. 277-300). Rijeka, Croatia: InTech. <https://doi.org/10.5772/51130>

Schutz, W., & Oberparleiter, W. (1985). Influence of welding flaws on the fatigue strength of electron beam weldments in Ti Al6 V4. In **Advanced Joining of Aerospace Metallic Materials. Meeting of the Structures and Materials Panel of AGARD**. France.

Wang, H., Colegrove, P. A., & Dos Santos, J. F. (2013). Numerical investigation of the tool contact condition during friction stir welding of aerospace aluminium alloy. **Computational Materials Science*, 71*, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.01.021>

Weman, K. (2011). **Welding Processes Handbook** (2nd ed.). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited.

Wu, C. S., Wang, L., Ren, W. J., & Zhang, X. Y. (2014). Plasma arc welding: Process, sensing, control and modeling. **Journal of Manufacturing Processes*, 16*(1), 74-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2013.06.004>

Zhang, Y. N., Cao, X., Larose, S., & Wanjara, P. (2012). Review of tools for friction stir welding and processing. **Canadian Metallurgical Quarterly*, 51*(3), 250-261. <https://doi.org/10.1179/1879139512Y.0000000015>

BÖLÜM V

Boksit ve Boksit İlişkili Cevherlerden Nadir Yer Elementi Kazanımına Genel Bir Bakış

Turan UYSAL¹

Giriş

Dünya emtia arzı ve talebi göz önüne alınarak çeşitli kuruluşlar (Avrupa Komisyonu, ABD Enerji Bakanlığı) tarafından yayımlanan en son raporda 30 hammadde, temin edilme riski açısından kritik hammaddeler olarak adlandırılmıştır. Bu kritik hammaddelerin en başında Nadir Yer Elementleri (NYE) yer almaktadır (EC, 2023). NYE'ler, kimyasal olarak benzer özellikler gösteren lantanit grubu, skandiyum ve itriyumdan oluşan 17 elementi içermektedir. İyon yükü genellikle +3 değerlikli olan bu NYE'ler atom numaraları ile doğada bulunma sıklıklarına göre hafif (La, Ce, Pr, Nd, Sm) ve ağır (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ve Y) nadir toprak elementleri olarak sınıflandırılmaktadır. NYE

¹ Doç. Dr., Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye, Orcid: 0000-0003-1643-6725, turanuysal@gumushane.edu.tr

içeren pek çok mineral bulunmasına karşın NYE üretiminin yapıldığı en yaygın mineraller bastnazit, monazit ve ksenotimdir. Bunlarla birlikte üretimi bulunan iyon adsorbe eden killler önemli bir NYE kaynağıdır (Zhang ve Edwards, 2012; Bora vd., 2016).

NYE'ler modern malzeme ve enerji teknolojilerinin vazgeçilmezi durumundadır. Malzeme üretiminde ağırlıkça kullanım miktarlarının az olmasına karşın malzemeye kazandırdığı üst düzey mekanik, manyetik, elektrik ve optik özellikler nedeniyle NYE'ler malzemenin vitamini veya tohumu olarak nitelendirilmektedir. NYE'ler, kalıcı mıknatıslar (uçak, elektrikli araçlar, rüzgar türbinleri), elektrik-elektronik cihazlar (cep telefonu, bilgisayar, TV gibi), şarj edilebilir piller (NiMH piller), modern tıp cihazları (MR cihazı gibi), katalitik dönüştürücüler, seramik sanayi, petrol rafineri, güneş panelleri gibi ileri teknolojik pek çok cihaz ve ekipmanın üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Binnemas vd., 2013; Krishnamurthy ve Gupta, 2016; USGS, 2020; Angur vd., 2023). Buna ek olarak hibrit/elektrikli araçlar, rüzgâr türbinleri ve güneş panellerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber NYE'lere olan talep giderek artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak 2017 yılında 132.000 ton olan dünya NYE üretimi, son 2 yılda artarak yaklaşık 213.000 ton'a ulaşmıştır. Özellikle mıknatıs üretiminde kullanılan NYE'lere (Nd, Pr ve Tb, Dy) olan talebin artacağı ve 2025 yılından itibaren bu elementlerde tedarik sorunu yaşanacağı düşünülmektedir. 2019 yılı verilerine göre toplam NYE üretiminin yaklaşık %62'sini Çin üretmekte, onu sırasıyla %12 ile ABD ve %10 ile Avustralya takip etmektedir. Toplam 120 milyon ton olan dünya NYE rezervinin %36'sına Çin sahip olup Brezilya ve Vietnam %18'lik paya sahiptir (USGS, 2020). NYE ara ve uç ürün üretiminde ise %80 oranıyla Çin'in tekelindedir. Bundan dolayı Çin,

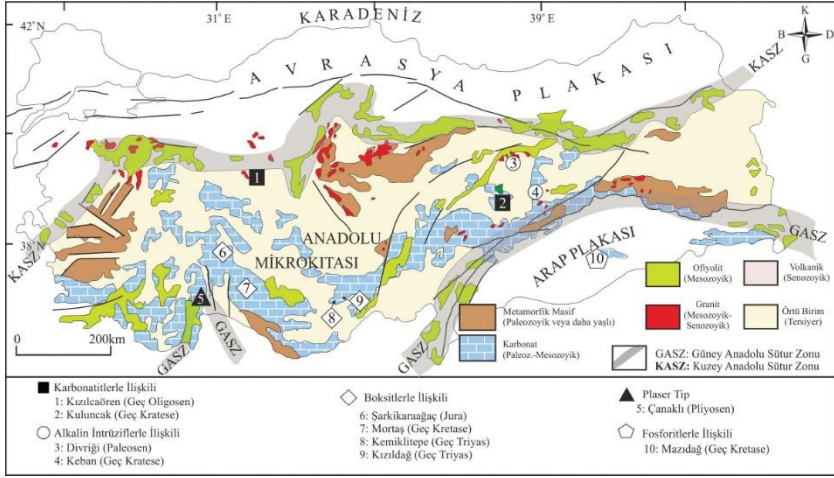
elindeki NYE rezervlerini ticari, politik ve stratejik sorunların çözümünde kullanmaktadır. En son 2010 yılında, Çin ile Japonya arasında Kuzey Çin Denizinde ortaya çıkan hakimiyet çatışması nedeniyle Çin'in NYE ihracatında (üretim kotası, ihracat kotası, kaynak vergisi gibi) kısıtlamaya gitmesi ile NYE fiyatlarında belirgin artışa neden olmuştur. Günümüzde ABD, Japonya ve Avrupa Birliği üye ülkelerinde yeterli kaynak olmaması, mevcutların da üretim maliyetleri açısından Çin ile rekabet edememeleri nedeniyle NYE bakımından Çin'e bağımlıdırlar. Dünya genelinde özellikle az sayıda ülkede bulunan ve üretilen NYE miktarı yakın gelecekte talebi karşılayamayacak durumdadır. Bu nedenle ülkeler U ve Th içeriği düşük olan iyonik killer ve boksit ilişkili şeyller gibi ikincil jeolojik kaynaklardan NYE üretimi arayışına girmişlerdir. Nadir yer oksidi (NYO) üretimi için kullanılabilecek ikincil kaynaklardan, kırmızı çamur (Bora vd., 2016), termik santral artığı uçucu küller (Kurşun ve Terzi, 2018), özellikle iyonik killer (Yang vd., 2013; Papangelakis vd., 2014; Ji ve Zhang, 2021) ve boksit ilişkili cevherler örneğin şeyller ve killer (Hanilçi vd., 2013; Öztürk vd., 2019; Uysal vd., 2023) oldukça dikkat çekmektedir. 1988-2007 yılları arasında Çin'in toplam NYE üretiminin %26'sını iyonik killer oluştururken, 2009'dan sonra bu üretim %36'ya çıkmıştır (Yang vd., 2013). Çin'in güneyinde, Jiangxi bölgesinde 200'den fazla iyon adsorpsiyon tipi kil yataklarından NYE üretilmektedir. Halihazırda Çin dışında NYE üretimi yapılan iyonik kil yatakları; Serra Verde (Brezilya), Liberty Hill (Amerika) ve Zandskopdrift (Güney Afrika) yataklarıdır.

1. NYE'ce Zengin Boksit ve İlişkili Cevher Oluşumları

Boksitler, lateritik, Tikhvin tipi ve karstik boksit yatakları olmak üzere üç türe ayrılır. Karstik boksit yatakları, kireçtaşı ve

dolomitin karst topografyasında meydana gelmekte ve lateritik hava koşullarına maruz kalan, yakın veya uzak konumlardan taşınan alüminosilikat kalıntılarını içermektedir. Dünya çapındaki boksit kaynaklarının %14'ünü temsil eden (Mameli vd., 2007) karstik boksit yatakları, nadir toprak elementlerini biriktirme kapasiteleri nedeniyle son zamanlarda ilgi görmektedir. (Deady vd., 2014; Yang vd., 2019). Örneğin Pedernales Yarımadası'nın (Güneybatı Dominik Cumhuriyeti) karstik boksitleri NYE'ce zengin önemli içeriğe sahip olduğu bilinmektedir (Proenza vd., 2017; Aiglsperger vd., 2019). Bölgedeki tüm yataklar, 500 ila 14.000 ppm (ortalama ~1.900 ppm) arasında değişen yüksek miktarda toplam NYE içeriğine sahiptir. Bahoruco bölgesindeki yataklar, ortalama ~1.200 ve ~7.600 ppm toplam NYE içeriği ile öne çıkmaktadır (Benavent vd., 2023). Böylece NYE'ce zengin karstik boksit yataklarından NYE'ler, Al ile birlikte üretilebilir kapasitededir (Goodenough vd., 2016; Vind vd., 2018).

Dünyadaki NYE yatakları birincil ve ikincil jeolojik süreçlerle oluşmuştur. Birincil yataklar, volkanizmayla, granitlerle ve alkalın-ultramafik ve karbonatitlerle ilişkili yataklar şeklinde sınıflandırılabilir. İkincil jeolojik NYE yatakları ise esas olarak NYE içeren granit, pegmatit ve karbonatit gibi kayaların ayrışma, taşınma ve ağır mineral derişimlerine uygun yerlerde yığılması sonucu oluşmaktadırlar. Ticari yönden en önemli türleri ise alüvyal ve kıyı plaser yataklarda oluşmaktadır. Ülkemizde NYE potansiyeline sahip yatak ve cevherleşmelerin jeolojik konumları Şekil 1'de gösterilmektedir. Burada karbonatitler, alkalen kompleks, demir oksit-apatit birincil jeolojik sistemleri temsil ederken, boksit ve plaserler ise ikincil jeolojik sistemleri temsil etmektedir.

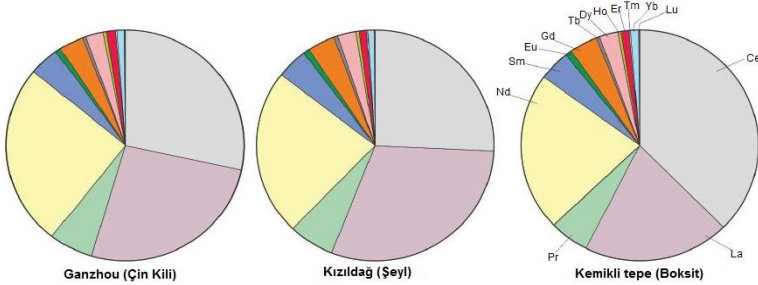


Şekil 1. Ülkemizde NYE potansiyeline sahip yatak ve cevherleşmelerin jeolojik konumları (Öztürk vd., 2019)

Çin'in Güney Chongqing boksit kuşağındaki karstik boksit yatakları da NYE'ler bakımından oldukça zengindir. Bu boksit cevherlerindeki NYE'nin kaynağının anakaya konakçıları olduğu belirlenmiştir. Boksit cevherlerinin NYE bileşimleri, şeyllerin aşınmış kalıntılarından türediği belirtilmiştir. Bu örnekler diaspor, böhmit, kaolinit, illit, hematit, anataz ve piritten oluşmaktadır. Bu kuşaktaki NYE'lerin iyon halindeki kil veya diaspor minerallerinin yüzeyine adsorbe olduğu bilinmektedir. Ancak, ekstraksiyon testlerine göre boksit cevherindeki NYE adsorpsiyon miktarının düşük olduğu da belirtilmiştir. Boksit cevherlerinde NYE içeriği 17 ila 3610 ppm arasında geniş ölçekte değişmekte ve cevherlerin çoğu, bariz bir pozitif Ce anomalisi göstermektedir. Serianitin, esas olarak framboidal kümeler halinde kırık veya mikro çatlak dolguları olarak ortaya çıktığı da belirtilmiştir (Li vd. 2013).

Bolkardağı bölgesindeki (Karaman-Türkiye) boksit ilişkili yataklarda NYE oluşumunu çalışan araştırmacılara göre (Hanilçı

vd., 2013; Hepvidinli 2019; Öztürk vd., 2019) lateritik ayrışma sürecinde oluşan kil mineralleri dış kenarlarındaki elektrostatik yük eksikliğini Ca^{2+} , Na^+ , NYE^{3+} vb. iyonlarla dengelenmektedir. Böylece kilin dış yüzeyinde NYE'ler adsorplanarak zenginleşirler. Daha sonra bu NYE'ce zengin killerin boksitlere katılmasıyla oluştuğu belirtilmiştir. Bolkardağı bölgesindeki boksit yatakları ile Çin'deki granitlerin ayrışma ürünü olan iyon adsorpsiyon kil yatakları arasında jeokimyasal benzerlik olduğu da araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Şekil 2). Çin'in iyon adsorpsiyon yataklarındaki killerden NYE üretimi göz önüne alındığında Bolkardağı bölgesinde bulunan Kızıldağ şeyli ve Kemiklitepe boksit yataklarının potansiyel bir kaynak olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 2. Ganzhou bölgesi NYE'ce zengin killer ile Kızıldağ şeyli ve Kemiklitepe boksit cevherlerinin NYE içeriklerinin karşılaştırılması (Hanilçi, 2013; Öztürk vd., 2019)

2. Boksit ve İlişkili Cevherlerden NYE Kazanım Süreci

2.1. Cevher Hazırlama İşlemleri

Cevher hazırlama işlemleri cevherin temininden başlayıp zenginleştirme işleminde kullanılacak ürün haline gelene kadarki işlemleri kapsamaktadır. Bu bağlamda, temin edilen cevher öncelikle uygun kırıcı türleri ile kapalı devre olarak kırılmaktadır. Kırma işleminden sonra yine uygun değirmen türü ile istenen tane

boyuna cevher öğütölmektedir. Öğütölmüş numuneden temsili örnek alınarak cevher karakterizasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu karakterizasyon çalışmalarına bağılı olarak cevherin özelliklerine uygun zenginleştirme prosesleri geliştirilmektedir. Ancak bazı cevherlerin içeriğinin kompleks olması ve NYE mineralleri dışında kil minerallerinde NYE içermesi dolayısıyla herhangi bir zenginleştirme işlemi yapılmadan direkt liç yapılması durumları da mevcuttur (Uysal vd., 2023). Bundan sonraki bölümde boksit ve ilişkili cevherlerden NYE kazanım süreci literatür verileri ışığında anlatılmaktadır.

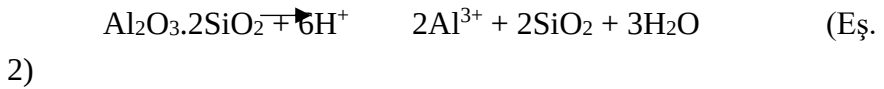
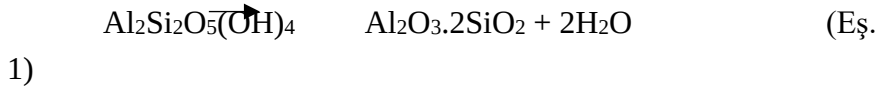
2.2. Boksit ve İlişkili Cevherlerin Termal ve Mekanik Aktivasyonu

Boksit ve ilişkili cevherlerde Al ve NYE'ler kil-mikaların kristal kafes yapısına girmesinden dolayı kazanım verimleri düşük olabilmektedir (Öztürk vd., 2019). Bu yüzden bu türden cevherlerden NYE kazanımı için asidik liç öncesi termal ve/veya mekanik aktivasyon ile çözünürlüklerinin artırılması yoluna gidilmektedir.

2.2.1. Termal Aktivasyon

Kaolinit, pirofillit, montmorillonit gibi sulu (hidrate) silikatların liç işlemi öncesi çözünürlüklerinin artırılması için bir ısıtılma işlemi tabi tutulması gerekmektedir. Isıtılma işlemi sırasında silikatlı mineral yapısındaki kristal suyu, buhar fazında uzaklaşırken (dehidroksilasyon), gözenekli, yüksek özgül yüzey alanına sahip, amorf yapıya sahip, seyreltik asitlerde çözünebilir -yani aktifleşmiş- bir katı elde edilir (Habashi, 1999). Örneğin kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 400-800°C sıcaklık aralığında kalsine edildiğinde daha yüksek reaktifliğe sahip metakaoline ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) dönüşür

(Eşitlik 1). Metakaolin amorf yapılıdır ve alüminyum seçimli olarak liç etmek üzere seyreltik asitlerle kolaylıkla liç edilebilir (Eşitlik 2). Daha yüksek sıcaklıklarda (~980°C) kristal yapı parçalanarak amorf silika ve çeşitli alümina geçiş fazlarının (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 gibi) oluştuğu bilinmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yeniden kristallenme ile mullit gibi inert ürünler oluşmakta ve artık asitte çözünmez hale gelmektedir. Özetle, liç öncesi uygulanan kalsinasyon işleminin ana rolü, zayıf çözücü içinde amorf silis ve değerli mineraller arasında çözünürlük açısından belirgin bir farklılık oluşturmaktadır. Bununla birlikte kalsinasyon sıcaklığı ne kadar yüksek olursa cevherdeki örneğin alümina o kadar çözünmez olmaktadır. Dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığı ile liç koşulları arasında hassas bir denge oluşmakta ve prosesin başarısı büyük ölçüde bu dengeye bağımlı kalmaktadır. Kaolinit gibi diğer hidratlı silikatlı mineraller için de bu dengenin kurulması oldukça önemlidir.



Literatürde termal aktivasyonla bağlantılı olarak alkali kavurma da önerilmektedir. Liç çözeltisindeki istenmeyen metallerin varlığı ayırma işlemlerinin yükünü arttırmakta ve ekonomikliği de ortadan kaldırmaktadır. Boksit cevherinin liç öncesi alkali kavrulmasıyla, kavurma sıcaklığı düşmekte ve böylece daha düşük enerji tüketimi de sağlanmaktadır.

Diasporitik boksitlerden önemli oranda Al ekstraksiyonu elde etmek için yüksek sıcaklık (>250 °C) ve yüksek alkali

konsantrasyonu (>200 g/L Na_2O) gerekmektedir. Bu yüzden boksit cevherinin liç öncesi alkali kavrulmasıyla, kavurma sıcaklığı düşmekte ve böylece daha düşük enerji tüketimi sağlanmaktadır. Ayrıca alkali kavurma, metal oksit ve metal sülfürlerin çözünebilir klorürlere, karbonatlara dönüştürülmesi amacıyla uygulanmaktadır (Alyosif vd., 2023). Kavurma sırasında eklenen toprak alkali metal, klorür tuzundaki (CaCl_2 ve MgCl_2 gibi) toprak alkali iyonunun örneğin potasyum feldispattaki alkali metalin yerine geçmesiyle, alkali metalin klorür halinde suda çözünür bir türe dönüşümü sağlanmaktadır. Kavurma ürünüde ortaya çıkan alkali metal klorür (NaCl veya KCl) içeren tuz, suda çözüldükten sonra alkali iyonlar bakımından doymuş bir sulu çözelti ve suda çözünmeyen silikatlı ürünler atık olarak geride kalmaktadır. Bu çalışmada da alkali kavurma işlemi gerçekleştirilerek NaAlO_2 fazında alüminyum çözünebilir hale getirmek ve silisin ise Ca_2SiO_4 , SiO_2 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ve MgSiO_4 şeklinde suda çözünemeyen halde kalması amaçlanmaktadır.

2.2.2. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon, mekanik enerji aktarımının gerçekleştiği öğütme işlemi boyunca kimyasal yapısı değişmeden kalan bir katının tepkimeye girme yeteneğinde “artış” olarak tanımlanmaktadır. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütmeye mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında kusurlar oluşur (Baláz ve Achimovičová, 2006). Böylece, taze, temiz yüzeyler ve yarı-kararlı türler oluşur (Boldyrev, 1993; Sekulic vd., 1999). Minerallerin mekanik aktivasyonu, liç sırasında seçimli çözünme veriminin ve çözücü etkinliğinin artmasını sağlayarak tepkime hızında artışa yol açmaktadır (Warris ve McCormick, 1997). Bu artış, özgül yüzey

alanında ve yapısal düzensizlikte artışın (Baláz, 1996), mikrogerilimlerde artışın, mineral kristallerinin amorflaşmasının (Tkáčová ve Baláz, 1993), mikrotopografik değişimlerin (Tromans ve Meech, 1999), çözünmeye daha yatkın yeni fazların oluşmasının (Welham, 2001) ve ısı olarak indirgenmeye yatkınlığının (Pourghahramani ve Forssberg, 2007) bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon kavurması (Erdemoğlu vd., 2020), sinterleme kavurması (Birinci vd., 2017) veya liç (Erdemoğlu, 2009; Uysal vd., 2019) gibi bir metalürjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürecek ya da hızını artıracaktır. Bu sonuçlardan, mekanik aktivasyonun endüstriyel olarak önemli mineraller üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmaların artarak devam edeceği yorumu yapılmaktadır (Baláz, 2003; Baláz, 2013; Baláz vd., 2021).

Mekanik aktivasyon amacıyla, farklı ve değişik çalışma rejimlerine (sıkıştırma, çarpma, kesme) sahip gezegensel (planetary) değirmen, ekzantrik titreşimli değirmen ve karıştırmalı ortam değirmeni gibi enerji verimi yüksek değirmenler kullanılmaktadır. Yani istenen özellikte birim miktarda malzeme elde etmek üzere harcanan enerji miktarı göreceli olarak düşüktür. Asıl amaç, malzemenin bir sonraki metalürjik işlemdeki davranış biçimini iyileştirmektir. Bu mekanik aktivasyon sonucu iyileşme, termal işleme göre daha düşük enerji maliyetlerinde gerçekleşebilir. Amorflaşmanın, daha düşük sıcaklıklarda sağlanabilmesi bile termal aktivasyon amacıyla yapılacak kalsinasyon işleminde daha az enerji harcanmasına sebep olabilecektir. Ayrıca, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz reaktörler ya da fırınlar

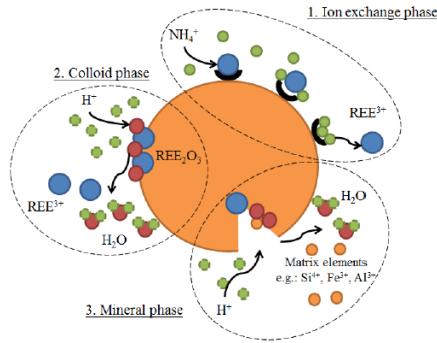
kullanıldığı bilinmektedir. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun-enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir.

Literatürde, aşırı öğütmenin minerallerin özellikleri üzerine etkilerinin incelendiği sayısız çalışma bulunmaktadır. Bunların içerisinde, kaolinit ve pirofillitin aşırı öğütölmesiyle ortaya çıkan sonuçların tartışıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin, Pérez-Rodríguez vd. (1988) pirofillitin uzun süreler kuru öğütölmesi sonucu öğütmenin ilk aşamalarında, delaminasyon, tabakaların bükölmesi, kayması, tane boyunda aşırı küçölme ve böylece yüzey alanında yaklaşık 60 m²/g'a kadar artışın meydana geldiği ortaya çıkarılmıştır. Sánchez vd. (1999), tarafından yapılan çalışmada ise kaolinitin aşırı öğütölmesinin, tetrahedral koordinasyon içinde önemli miktarda Al yüzeyi oluşturduğunu ve böylece kaolinit yüzeyinde Si/Al atomik oranında %20 oranında azalmaya yol açabileceği belirtilmiştir. Bazı araştırmacılar tarafından kaolinit cevherinde kuvarsın yüksek sertliği, kaolinit taneleri için bir öğütme ortamı görevi görerek öğütme sürecini ve amorflaşmayı hızlandırdığı belirtilmiştir (Makó vd., 2001; Rescic vd., 2011; Hamzaoui vd., 2015). Kato vd (2019), NYE minerali olarak britolit, seriyanit, serit ve monazit içeren ayrıışmış kalıntı nadir yer cevherinden mekanokimyasal yöntemlerle seryumun (Ce) çözünürlüğünü araştırmışlardır. Seryumun çözünürlüğünün arttırılması için cevher aşırı öğütölerek mekanik olarak aktive olması sağlanmışır. Mekanik aktivasyon işlemi, dört değerlikli (Ce⁺⁴) seryumun üç değerliğe (Ce⁺³) indirgenmesini ve seryumun çözünürlüğünün artmasını sağlamıştır. H₂SO₄ ile liç deneyleri sonuçlarına göre, Ce çözünürlüğünün yalnızca cevherin yüzey alanındaki artışa bağlı değil, aynı zamanda mekanokimyasal

reaksiyonla da arttığı vurgulanmıştır. Ayrıca mekanik aktivasyon ile Ce çözünürlüğünün artmasının ana mekanizması olarak liç hızının artması değil, serianit bileşenindeki çözünmeyen dört değerlikli seryumun çözünür +3 değerliğe indirgenmesinden kaynaklı olduğu saptanmıştır.

2.3. Boksit ve İlişkili Cevherlerin Liçi

Boksit cevherindeki NYE'ler genellikle kil minerallerine bağlı olarak gelmektedir. Bu NYE'leri çözebilmek için bağlanma mekanizmalarının bilinmesi önemlidir. Killere bağlı bulunan NYE'leri çözebilmek amacıyla önerilen liç mekanizmaları dört ana bağlanma fazından oluşmaktadır (Chi ve Tian, 2008). Bu çözünme mekanizmalarını anlatan görsel Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Çözünme mekanizmaları 1. İyon değiştirebilir faz, 2. Kolloid faz, 3. Mineral fazı (Voßenkaul vd., 2015)

Bunlar suda çözünebilir faz, iyon değiştirilebilir faz, kolloid çökelti fazı ve mineral fazından oluşmaktadır. Suda çözünebilir faz suda kolaylıkla çözünebilmekte iken iyon değiştirilebilir fazda ise tek değerlikli tuzlarla iyon değişimiyle hızlı olarak kolaylıkla kazanılabilmektedir. Kolloid fazı, çözünmeyen oksitler, hidroksitler veya kolloidal polimerik organometalik bileşiklerin bir parçası olarak biriken NYE'ler olup bu türler yalnızca asit liçi ile

kazanılabilir. Mineral fazında ise NYE'ler kristal kafes sisteminde bulunmakta olup sadece alkali kavurma ve asit liçi ile kazanılabilmektedir.

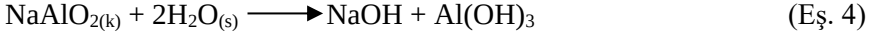
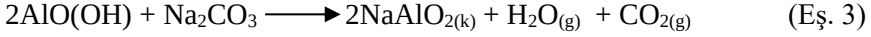
Metalürjik kalite boksit cevherleri için alümina (Al_2O_3) miktarı ile reaktif silis (SiO_2) içeriği arasındaki kütleli oran yani silis modülü Bayer prosesi için kritik öneme sahiptir. Reaktif silika, desilikasyon ürünü (DSP) olarak bilinen çözünmez sodyum alüminosilikat hidrata dönüşerek ciddi bir alümina ve kostik soda kaybına neden olmaktadır. Böylece Bayer prosesinin ekonomik olarak işleyebilmesi için prosese giren cevherin silis modülünün optimum bir değerde tutulması gerekmektedir. Optimum modülün boksit tipine ve teknik ekonomik koşullara bağlı olarak tesisten tesise değişiklik göstermesine rağmen alt sınır ortalamasının 7-8 civarında olduğu kabul edilmektedir. İyi kalite boksitlerin modül değeri 10'un üzerindedir (Jiang vd., 2011; Gibson vd., 2017). Ancak bu koşulu sağlayabilecek yüksek tenörlü boksit yatakları sınırlı sayıda ve rezervleri giderek azalmaktadır. Bunun yanında düşük modüllü boksit cevherleri daha geniş yayılım göstermekte ve daha büyük rezervler oluşturmaktadır. Bu tür cevherlerin yüksek silis içeriğinden dolayı Bayer prosesinde doğrudan kullanımları mümkün olmamaktadır. Boksitlerin yüksek silis içeriğinden kaynaklı sorunların çözümüne yönelik bazı araştırmacılar tarafından birtakım yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin uygulamadaki bazı teknolojik ve ekonomik zorluklarından dolayı silis sorunu tam olarak çözülmüş değildir. Yüksek silisli boksitin verimli bir şekilde kullanılması, alümina endüstrisi için acil ve önemli bir zorluk haline gelmiştir (Sun vd, 2023). Bu cevherlerin işlenmesi için farklı alkali ve asidik liç yöntemleri mevcuttur. Alkali metotlar alümina üretiminde iyi bir yere sahipken, asit metotları boksit atığının

minimize edilmesi ve geri dönüştürülmesi gibi avantajlara sahiptir. Alkali ve asit yöntemlerini birleştiren yüksek silisli boksitten Al_2O_3 ve SiO_2 ekstraksiyonunu sıfır atıkla gerçekleştirmek üzere Sun vd., (2023) tarafından çalışma yapılmıştır. Çalışmaya göre boksit cevheri Na_2CO_3 ile alkali kavrulmuş, sonra kavrulmuş numuneye su liçi yapılmış böylece sodyum alüminat çözeltisi elde edilmiştir. Su liçi sonucu çözünmeyen katı sülfürik asit liğine tabi tutularak SiO_2 ve kalan Al_2O_3 yüklü liç çözeltisine alınmış, bu yüklü çözeltiden ise polimerizasyon yoluyla silika jel ve polialuminyum ferrik sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Valeev vd., (2023) tarafından yapılan farklı bir çalışmada ise yüksek silika içeriğine ($\mu Si < 3$) sahip olmasından dolayı Bayer prosesinde kullanılamayan Severoonezhsk (Rusya) böhmitik boksit cevherini çalışmışlardır. Bu cevheri değerlendirebilmek adına asidik ve alkali yöntemlerin avantajlarını birleştiren bisülfat yöntemi (H_2SO_4 ve NH_4SO_4) denenmiştir. Çalışmada liç sıcaklığı (130-200 °C), çözelti-cevher oranı (8-12) ve liç süresinin (5-90 dakika) Al ve NYE çözünürlükleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Al, Fe ve Ga çözünürlüklerinin %90'dan büyük olduğu, silis ve titanyanın ise çoğu atıkta (kekte) kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, %70-80'lik bir NYE liç verimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yüksek silisli boksitlerin işlenmesi için etkili bir teknolojinin olabileceği belirtilmiştir. Voßenkaul vd. (2015) yaptıkları çalışmada, ortalama ~1100 ppm NYE içeren şeyllerden NYE kazanımı üzerine çalışmışlardır. Farklı bir yaklaşım olarak, adsorptif ligasyonu serbest bırakmak için sülfat, klorür veya nitrat tuz çözeltileri (Na_2SO_4 , $NaCl$ ve $NaNO_3$) ile iyon değişimi ve buna ek olarak asit çözeltilerinin (HCl , HNO_3 ve H_2SO_4) kombinasyonları ile liç yapmışlardır. Buna göre en iyi kazanım 0,5 M $(NH_4)_2SO_4$ ve 0,1 M H_2SO_4 kombinasyonu ile elde edilmiş olup

bu sayede NYE kazanımı %20 oranında artarak %90'nın üzerinde verim ile NYE kazanılmıştır. Bu durumun, NYE'nin değiştirilebilir fazın yanı sıra kolloid ve mineral fazda bulunan NYE minerallerinin de çözünmesinden dolayı olduğu belirtilmiştir. Buna karşılık demir, alüminyum ve silikon gibi safsızlıklara karşı daha düşük seçiciliğe yol açtığı da belirlenmiştir. Seçiciliği arttırmak için yapılan kinetik liç çalışmalarında kısa liç sürelerinin seçiciliği artırdığı saptanmıştır. Ayrıca Amonyum bazlı çözücüler ((NH₄)₂SO₄, NH₄Cl ve NH₄NO₃) kullanıldığında, NYE kazanım oranlarının benzer olduğu, klorürler veya nitratlar kullanılmasının aksine sülfatlar kullanılarak NH₄'ün çift girişinin, kullanılan tuz katyonları oranı ve değiştirilebilir NYE ile ihmal edilebilir olduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak, şeylerden NYE kazanımı için sülfat bazlı tuz çözeltileri ve mineral asitlerin kombinasyonunun, daha ileri çalışmalar için uygun liç sistemi olduğuna işaret etmişlerdir.

Tüm bu literatür verileri ışığında alkali kavurma ve asit liç yönteminin ümit verici uygun bir yöntem olduğu değerlendirilmektedir. Bu alkali kavurma ve asit liç sürecinde boksit cevheri Na₂CO₃ ile karıştırılıp yaklaşık 1000 °C'de kavrulmakta, kavrulan ürün sıcak saf su ile çözündürülmektedir. Eşitlik 3-7'de süreç boyunca oluşan tepkimeler verilmiştir. Çözelti fazına geçen NaAlO₂ çözünmeyen atıklardan süzülerek ayrılmaktadır. Çözünmeyen Na, Fe, Al silikatlar ((NaAl,Fe)₂SiO₄) ise kekte kalmaktadır. Kek ise H₂SO₄ ile çözündürüldüğünde sonuçta silisik asit (H₄SiO₄) ve sodyum alüminyum sülfat oluşmaktadır (Eş. 6). Silisik asidin yapısındaki su uzaklaştırılmasıyla ise silika elde edilmektedir (Eş. 7). Çözelti fazında ise yani yüklü çözeltide yüksek miktarda Al, Fe, NYE sülfat çözeltisi oluşmaktadır. Bu NYE'ce zengin yüklü çözeltiden ise

çöktürme ve/veya solvent ekstraksiyon yöntemleriyle elementel ayırım yapılabilir.



Sonuç

Dünya genelinde NYE madenciliği birincil jeolojik kaynaklar (karbonatit ve alkali kompleksler gibi) ve ikincil jeolojik kaynaklar (lateritler, şeyller ve kil mineralleri gibi) üzerinde yürütülmektedir. Birincil jeolojik kaynaklarda fiziksel ve kimyasal zenginleştirme prosesleri nispeten zor ve maliyetli iken, ikincil jeolojik kaynakların yüzeye yakın olması, yüksek rezervlere sahip olmaları ve daha basit mineralojik yapıları nedeniyle düşük tenörlerde dahi (500 ppm NYE) ekonomik olabilmektedirler. Bu çalışmada, NYE’ce zengin düşük kaliteli boksit ve ilişkili cevherlerden kritik ve stratejik önemi olan bir ürünün ekonomiye kazandırılması için uygulanan yöntemler araştırılmıştır. Bu cevherlerin değerlendirilebilmesi için yapılan yoğun çalışmalarda birçok farklı yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden alkali kavurma/alkali ile aşırı öğütme sonrası asit liçi yöntemi en önemli ümit verici yöntemlerden biri olduğu değerlendirilmektedir. Sonuç olarak NYE’ce zengin şeyller, iyonik killer ve boksit cevherleri gibi ikincil jeolojik kaynakların NYO üretiminde değerlendirilmesiyle NYE tedarik riski azaltılmış olacaktır.

Teşekkür

Yazarlar, bu makalenin hazırlanmasına temel olan araştırma projesine (Proje No: 122M810) verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederler.

Kaynakça

Aiglsperger, T., Dold, B., Proenza, J.A., Villanova-de-Benavent, C. (2019). Geochemistry of REE-rich karst bauxite ore deposits from the Sierra de Bahoruco, Dominican Republic. In: *Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting*, 27-30 August, University of Glasgow Publicity Services, Vol. 4, 1834-1836.

Alyosif, B., Uysal, T., Aydemir, M.K., Erdemoğlu, M. (2023). Potassium chloride production from mechanically activated microcline, *Mining, Metallurgy & Exploration*, Vol. 40, issue 4.

Baláž, P. (1996). Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. *Hydrometallurgy*, 40, 359-368.

Baláž, P. (2003). Mechanical Activation in Hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 341-354.

Baláž, P., Achimovičová, M. (2006). Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. *Hydrometallurgy*, 84, 60-68.

Baláž, P., Achimovičová, M., Billik, P. Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, H. M., Delogu, F., Dutková, E. Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42, 7571-7637.

Baláž, P., Dutková, E., Baláž, M., Džunda, R., Navrátil, J., Knížek, K., Levinský, P., Hejtmánek, J. (2021). Mechanochemistry for Energy Materials: Impact of High Energy Milling on Chemical,

Electric and Thermal Transport Properties of Chalcopyrite CuFeS₂ Nanoparticles. *Chemistry Open*, 10, 806–817.

Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: A critical review. *J. Clean. Prod.* 51, 1-22.

Birinci M, Uysal T, Erdemoğlu M, Porgalı E, Barry, T. (2017). Acidic leaching of thermally activated pyrophyllite ore from Puturge (Malatya-Turkey) deposit. *Proceeding of XVII Balkan Mineral Processing Congress*, Antalya.

Boldyrev, V.V. (1993). Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics*, 63-65, 537-543.

Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven, T.V. (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *J. Sustain. Metall.* 2:365–386.

Chen, Z. (2011). Global Rare Earth Resources and Scenarios for Future Rare Earth Industry. *Journal of Rare Earths*, 29, 1-6.

Chi, R., A. Tian, J. (2008). *Weathered crust elution-deposited rare earth ores: New York*. Nova Science Publishers New York, ISBN: 978-1-604-56387, 288 p.

Deady, E., Lacinska, A., Goodenough, K.M., Shaw, R.A., Roberts, N.W.M. (2019). Volcanic-Derived Placers as a Potential Resource of Rare Earth Elements: The Aksu Dıamas Case Study, Turkey. *Minerals*, 9, 208, s.2-31.

Deady, É.A. Mouchos, E. Goodenough, K.M. Williamson, B.J. Wall, F. (2016). A review of the potential for rare-earth element

resources from European red muds: Examples from Seydisheir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineral. Mag.*, 80, 43–61.

EC, (2023). Report on Critical Raw Materials for the EU. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en#fifth-list-2023-of-critical-raw-materials-for-the-eu. Erişim tarihi: 11.05.2024.

Erdemoğlu, M. (2009). Carbothermic reduction of mechanically activated celestite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 144-152.

Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal T. (2020). Thermal behavior of pyrophyllite ore during calcination for thermal activation for aluminum extraction by acid leaching. *Clay and Clay Science*, Vol. 68, No. 2:89–99.

Gibson, B., Wonyen, D.G., Chelgani, S. C. (2017). A Review of Pretreatment of Diasporic Bauxite Ores By Flotation Separation. *Minerals Engineering*, 114, 64-73.

Goodenough, K.M. Schilling, J. Jonsson, E. Kalvig, P. Charles, N. Tuduri, J. Deady, É.A. Sadeghi, M. Schiellerup, H. Müller, A. (2016). Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geol. Rev.* 72, 838–856.

Habashi, F. (1999). *Textbook of Hydrometallurgy* (İkinci baskı). Quebec, Kanada: Metallurgie Extractive Quebec.

Hamzaoui, R., Muslim, F., Guessasma, S., Bennabi, A., Guillin, J., (2015). Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technol.*, 271:228–237.

Hanilçi, N. (2013). Geological and geochemical evolution of the Bolkardağı bauxite deposits, Karaman, Turkey: Transformation from shale to bauxite. *Journal of Geochemical Exploration* 133, 118-137.

Hepvidinli, B. (2019). Kızıldağ ve Kemiklitepe (Ayrancı-Karaman) Boksit Cevherleşmeleri ve İlişkili Kaynak Kayaçlarının Nadir Toprak Element İçeriklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Ji, B., Zhang, W. (2021). The effect of mechanical grinding and thermal treatment on the recovery of rare earth elements (REEs) from kaolinite. *Powder Technology*, 394, 622–631.

Jiang, Y., Li, W., Feng, R. (2011). Preparation and Performance of 4-Alkyl-4,4-Bis (Hydroxycarbamoyl) Carboxylic Acid For Flotation Separation of Diaspore Against Aluminosilicates. *Miner. Eng.* 24, 1571-1579.

Proenza, J. A. Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., García, D.R., Ramírez, A., Rodríguez, J. 2017. Discovery of REE minerals hosted in karst bauxite ores from the Sierra de Bahoruco, Pedernales, Dominican Republic, *Mineral Resources to Discover- 14th SGA Biennial Meeting*, Volume 4.

Kato, T., Granata, G., Tsunazawa, Y., Takagi, T., Tokoro, C. (2019). Mechanism and kinetics of enhancement of cerium dissolution from weathered residual rare earth ore by planetary ball milling. *Minerals Engineering*, 134 (2019) 365–371.

Krishnamurthy, N., Gupta, C. K. (2016). *Extractive Metallurgy of Rare Earths (Second Edition)*. CRC Press-Taylor & Francis Group.

Kurşun, I.Ü., Terzi, M. (2018). Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices: A review. *Journal of Mining and Environment*, 9 (3), 641-655.

Li, Z., Din, J., Xu, J., Liao, C., Yin, F., Lü, T., Cheng, L., Li, J. (2013). Discovery of the REE minerals in the Wulong–Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: Insights on conditions of formation and processes. *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 133, Pages 88-102.

Makó, É., Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E. (2019). The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. *J Colloid Interface Sci* 244(2):359–364.

Mameli, P. Mongelli, G. Oggiano, G. Dinelli, E. (2007). Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (western Sardinia, Italy): Insights on conditions of formation and parental affinity. *Int. J. Earth Sci.*, 96, 887–902.

Mongelli, G. Boni, M. Oggiano, G. Mameli, P. Sinisi, R. Buccione, R. Mondillo, N. (2017). Critical metals distribution in Tethyan karst bauxite: The Cretaceous Italian ores. *Ore Geol. Rev.* 86, 526–536.

Öztürk, H., Haniçlı, N., Altuncu, S., Kasapçı, C. (2019). Rare earth element (REE) resources of Turkey: an overview of their characteristics and origin. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 159: 143-129.

Papangelakis, V.G., Moldoveanu, G.A. (2014). Recovery of rare earth elements from clay minerals. In: *Proceedings of the 1st Rare Earth Resources Conference*, Milos, 191-202.

Pérez-Rodríguez, J. L., Madrid Sánchez Del Villar, L. M., Sánchez-Soto, P.J. (1988). Effects of dry grinding on pyrophyllite. *Clay Minerals*, 23, 399-410.

Pourghahramani, P., Forssberg, E. (2007). Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, *International Journal of Mineral Processing*, 82, 96-105.

Rescic, S., Plescia, P., Cossari P., Tempesta, E., Capitani, D., Proietti, N., Mecchi, A. (2011). Mechano-chemical activation: an ecological safety process in the production of materials to stone conservation. *Procedia Engineering* 21:1061–1071.

Sánchez, R.T., Basaldella, E., Marco, J. (1999). The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements, *J Colloid Interface Sci*, 215(2):339–344.

Sekulić, Z., Popov, S., Đuričić, M., Rosić, A. (1999). Mechanical activation of cement with addition of fly ash, *Materials Letters*, 39, 115-121.

Sun, Y., Pan, A., Ma Y., Chang, J. (2023). Extraction of alumina and silica from high-silica bauxite by sintering with sodium carbonate followed by two-step leaching with water and sulfuric acid. *RSC Adv.*, 13, 23254.

Tkáčová, K., Baláž, P., Mišura, B., Vigdergauz, V.E., Chanturiya, V.A. (1993). Selective leaching of zinc from

mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate, *Hydrometallurgy*, 33, 291-300.

Tromans, D., Meech, J.A. (1999). Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, *Minerals Engineering*, 12, 609-625.

U.S. Geological Survey, (2021). Mineral Commodity Summaries 2021. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

Uysal, T, (2018), Investigation of activation conditions in alumina production from pyrophyllite ore by acid leaching method. *PhD Thesis*, Inonu University, Mining Engineering Department, Malatya, Turkey.

Ersever, A. G., Uysal, T., Erüst, Ü. C. (2023). Türkiye Stratejik Hammaddelerinin Zenginleştirme Olanakları. *9th International Congress Of Mining Machinery And Technologies*, İzmir.

Uysal T., Kıyak T., Erüst Ü. C., Sis H., Erdemoğlu M., Kıyak T. (2023). Characterization Of Kızıldağ (Karaman-Turkey) Shale Ore For REE Recovery. *9th International Congress Of Mining Machinery And Technologies*, İzmir.

Uysal T., Erdemoğlu M., Birinci M. (2019). Asit liç yöntemi ile pirofillit cevherinden alümina üretiminde aktifleştirme koşullarının araştırılması. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 58(2), 111-120.

Valeev, D., Shoppert, A., Dogadkin, D., Romashova, T., Kuz'mina, T., Cristian Salazar-Concha, (2023). Extraction of Al and rare earth elements via high-pressure leaching of boehmite-kaolinite

bauxite using NH_4HSO_4 and H_2SO_4 . *Hydrometallurgy*, Volume 215, 105994.

Vind, J. Alexandri, A. Vassiliadou, V. Panias, D. (2018). Distribution of Selected Trace Elements in the Bayer Process. *Metals*, 8, 327.

Voßenkaul, D., Stoltz, N.B., Meyer, F.M. Friedrich, B. (2015). Extraction of Rare Earth Elements from non-Chinese Ion Adsorption Clays. *Conference Paper*, DOI: 10.13140/RG.2.1.1177.6401.

Warris, C.J., McCormick, P.G. (1997). Mechanochemical processing of refractory pyrite. *Minerals Engineering*, 10, 1119-1125.

Welham, N.J. (2001). Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling. *International Journal of Mineral Processing*, 61, 145-154.

Yang, X.J., Lin, A.J., Li, X.L., Wu, Y.D., Zhou, W.B., Chen, Z.H. (2013). China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, 8, 131-136.

Yang, S. Wang, Q. Deng, J. Wang, Y. Kang, W. Liu, X. Li Z. (2019). Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals, *Ore Geol. Rev.*, 115, 103161.

Zhang, J., Edwards, C. (2012). A review of rare earth mineral processing technology. *44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*. CIM, Ottawa, pp. 79-102.

BÖLÜM VI

Epoksi Bazlı Kompozitlerde Kullanılan Sentetik Elyaflar

İlyas KARTAL¹
Aslıhan AVŞAR²

Giriş

Son yıllarda geleneksel malzemelerin yerine polimer esaslı kompozitlerin kullanımında büyük artışlar gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yüksek mukavemet/ağırlık oranı, tokluk ve termal kararlılık gibi özelliklerdir. Genel olarak, farklı özelliklere ve bileşenler arasında belirgin sınırlara sahip iki veya daha fazla bileşenden oluşan herhangi bir malzeme kompozit malzeme olarak adlandırılabilir. Burada incelenmekte olan kompozit malzeme grubu güçlendirilmiş malzemeler olarak adlandırılan kompozitler ile ilgilidir. Bu malzemelerin temel bileşenleri yüksek mukavemet ve

¹ Doç. Dr., Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0000-0001-9677-477X, ilyaskartal@marmara.edu.tr

² Yüksek Lisans Öğrencisi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul/Türkiye, Orcid: 0009-0008-1601-4593, aslihanavsar96@gmail.com

sertliğe sahip uzun ve ince elyaflardır. Elyafklar, bir kompozitteki hacim oranı genellikle %50'den az olan bir matris malzeme ile bağlanır. Bu malzemelerin mühendislikte geniş bir uygulama alanı bulmasını sağlayan ileri kompozitlerin temel özellikleri, aşağıda türleri ve özellikleri ele alınan elyaflar tarafından yönetilmektedir (Parameswaranpillai vd., 2021); (Morozov & Vasiliev, 2001).

Kompozitler yüksek spesifik sertlik ve mukavemet, boyutsal stabilite, yeterli elektriksel özellikler ve mükemmel korozyon direnci gibi birçok faydalı özelliğe sahiptir. Bunun sonuçları, kolay taşınabilirlik, araçlar için yüksek taşıma kapasitesi, dönen parçalar için düşük gerilim, roketler ve füzeler için yüksek menzildir ve bu da onları hem sivil hem de savunma uygulamaları için çekici kılmaktadır (Ratna, 2005). Kompozitlerin matris bileşeni termoplastik, termoset veya kauçuk olabilir. Termoset polimerler, çok yönlülükleri ve yüksek performansları nedeniyle mühendislik uygulamalarında diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Parameswaranpillai vd., 2021). Termosetler çapraz bağlı malzemelerdir, bir kez kürlenirler ve daha sonra yeniden eritilemez veya yeniden şekillendirilemezler. En yaygın termosetler; polyesterler, vinilesterler ve epoksilerdir (Arusoğlu, 2019). Termoset reçineler tüm malzemeler arasında en çeşitli ve en yaygın kullanılanıdır. Reçinenin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri, kompozit malzemenin işlenmesini, imalatını ve nihai özelliklerini temel olarak etkiler. Kolayca dökülür veya herhangi bir şekle dönüştürülürler, diğer malzemelerin çoğuyla uyumludurlar ve kolaylıkla (ısı veya katalizörle) çözünmeyen bir katı halinde kürlenirler. Termoset reçineler aynı zamanda mükemmel yapıştırıcı ve bağlayıcı maddelerdir (Hasan, 2020).

Polimer kompozitler, en az biri (genellikle matris) bir polimer olan farklı malzeme fazlarının bir kombinasyonundan oluşur. Bu, tek bir malzeme türüyle elde edilmesi mümkün olmayan üstün mekanik ve termal özellikler ile sonuçlanır. Matris ve takviye, polimer kompozitlerin üretimindeki iki ana aşamadır. Takviyeler genellikle fiberdir; bir kompozitin polimerik matrisi içindeki bileşenler yüksek çekme mukavemetine katkıda bulunur, ağırlığı en aza indirirken mukavemeti, sertliği, matris etkileşimini, iletkenliği, ısı direncini ve kimyasal ve fiziksel korozyona karşı direnci artırmak gibi nihai parçadaki özellikleri artırır. Uygulamalarına bağlı olarak farklı kompozitlerde çeşitli takviye türleri kullanılmaktadır. Polimer kompozitlerde takviye olarak iki tür elyaf kullanılır: sentetik ve doğal. Yapısal uygulamalarda takviye olarak çok çeşitli lifler kullanılabilir. Sentetik elyaf kompozitlerin kullanımı imalat ve üretim endüstrilerinde kaçınılmazdır çünkü özelliklerinin doğal elyaftan daha iyi olduğu bilinmektedir. Sentetik elyaf, tank bileşenleri, havacılık bileşenleri, otomobil parçaları ve bina panelleri gibi yüksek performanslı polimer matrisli kompozit ürünler yapmak için kullanılmıştır (Rahman & Putra, 2018).

1. Epoksi Esaslı Kompozit Malzemelerde Kullanılan Fiberler

Epoksi reçineler, polimerik malzemelerin en önemli türlerinden biridir. Termoset malzeme ailesine aittirler ve kompozit malzemelerin oluşturulmasında önemli bir rol oynarlar. Fiber ve nanopartikül takviyeli epoksi kompozitler endüstride yoğun ilgi görmüştür. Yüksek özgül mukavemet/ağırlık oranı, düşük yoğunluk ve artırılmış yüksek modül nedeniyle çeşitli uygulamalarda belirli metallerle rekabet edebilirler. Düşük nem emme, kürlenme sonrasında düşük büzülme, korozyona karşı güçlü kimyasal direnç, iyi elektrik yalıtımı, iyi mekanik ve termal özellikler ve korozyona

karşı iyi kimyasal dirence sahiptir. Üstelik işlenmesi kolay bir malzemedir. Öte yandan epoksi reçinenin kırılabilirliği ve kırılma direncinin düşük olması gibi zayıf özellikleri nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle kompozit uygulamalarda epoksi reçine fiber takviyeleri ve nano dolgularla birleştirilir (Yüksel, 2023).

Epoksi reçinelerin güçlendirilmesi, epoksileri modifiye etmenin yaygın bir yoludur. Takviyeler hem termal hem de mekanik özellikleri iyileştirir. Lifler sürekli lifler, doğranmış lifler, fitiller, dokuma tekstiller ve önceden emprenye edilmiş lifler formunda mevcuttur. Bunlar ayrıca çeşitli üretim teknikleri kullanılarak kompozit parçaların imalatında kullanılır (Mavinkere vd., 2022).

1.1. Karbon Elyaf

Karbon elyaflar ilk kez uçak yapılarında kullanılan polimer kompozitlerde takviye olarak kullanıldı. 1980'li ve 1990'lı yıllarda kompozitler için spordan otomobil endüstrilerine kadar yeni pazarlar ortaya çıktı (Mavinkere vd., 2022).

Piyasada bulunan karbon elyaflar %92'den fazla karbon içeriğine sahiptir. Karbon, PAN (Poliakrilonitril), zift ve rayon gibi çeşitli öncül malzemelerden üretilmektedir. Karbon elyafların üretim süreci, gerilim altında gerçekleştirilen çok aşamalı ısı işlemi içerir. Karbon elyafların mukavemeti ve sertliği son ısı işlem döngüsüne bağlıdır. Yüksek ısı işlem (2000°C'nin üzerinde) yüksek modüllü lifler üretebilir. Bu süreç grafitleşme olarak bilinir. Orta ısı işlem (1500°C civarında ve üzerinde) genellikle yüksek mukavemetli liflerle ilişkilendirilir. Düşük ısı işlem (<1000°C) düşük modüllü ve düşük mukavemetli malzemeler üretir. Isı işlem sonrası lifler, düşük konsantrasyonda (ağırlıkça %0,3-1,5) uygulanan ince bir polimerik kaplama ile boyutlandırılır. Bu, matris

ile bağlanmayı teşvik eder ve elyafın taşınması sırasında sürtünme hasarını azaltır. Karbon elyafların özelliklerinin düştüğü modül bandı tipik olarak onları gruplandırmak için kullanılır. Yüksek mukavemet, orta modül, yüksek modül ve ultra yüksek modül bu grubu tanımlamak için kullanılan terimlerden bazılarıdır. Çoğu çeşit 5-7 µm filament çapına sahiptir. Karbon elyaf, piyasada bulunan herhangi bir elyafın en yüksek özgül sertliğine sahiptir. Gerilme ve sıkıştırmada son derece güçlüdür. Paslanmaya, sürünmeye ve yorulmaya karşı dayanıklıdır. Öte yandan, karbon elyafların darbe dayanımı cam veya aramid elyaflardan daha düşüktür, HM (yüksek modül) ve UHM (ultra yüksek modül) elyaflar özellikle kırılmandır. PAN bazlı karbon elyafların askeri uçaklar için kompozitlerde kullanılması, 1980'lerde karbon elyafların gelişimini teşvik etmiştir. Karbon elyaf kompozitler, ağırlık azaltmanın yanı sıra menzil, taşıma kapasitesi ve performans artışı sağladıkları için büyük önem taşımaktaydı. Ticari uçaklar bu teknolojiyi 2000'li ve 2010'lu yıllarda benimsedi. Karbon elyaflar, yeni verimlilik seviyeleri sağladıkları için spor malzemeleri, tıbbi cihazlar, endüstriyel uygulamalar ve altyapıya da girmiştir. PAN bazlı karbon elyaf iki kategoriye ayrılır: hassas uygulamalar için sıkı gereksinimleri olan havacılık sınıfı ve daha büyük çekme boyutlarında üretilen endüstriyel sınıf. Karbon elyaf takviyeli plastikler, havacılık, otomotiv, spor, rüzgar türbini kanatları, sıkıştırılmış gaz depolama, ulaşım ve eğlence gibi yüksek mukavemet, sertlik, düşük ağırlık ve yorulma performansı gibi kritik gereksinimleri olan uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme yüksek sıcaklıklarda bile yüksek modül ve mukavemetini korur. Ayrıca karbon fiberler yüksek termal iletkenliğe, elektrik iletkenliğine ve iyi kimyasal inertliğe, çevresel bozulmaya ve korozyona karşı dirence, kendi

kendini yağlamaya ve düşük doğrusal termal genleşme katsayısına sahiptir (Mavinkere vd., 2022).

1.2. Cam Elyaf

Cam elyaflar, kum, kireç taşı ve diğer oksidik bileşiklerin karışımından imal edilen amorf bir madde olan dökme camdan işlenir. Dolayısıyla, cam elyafların ana kimyasal bileşeni (%46-75) silikadır (SiO_2). Kimyasal bileşimi ve üretim sürecini kontrol ederek, farklı uygulama türleri için çok çeşitli cam elyaflar elde edilebilir, ancak bunlar sertlik, korozyon direnci ve inertlik gibi tipik cam özelliklerini sergilerler. Ayrıca esnek, hafif ve ucuzdurlar. Bu özellikler cam elyafları düşük maliyetli endüstriyel uygulamalarda kullanılan en yaygın elyaf türü haline getirmektedir. Cam elyafların yüksek mukavemeti, elyaf yüzeyindeki kusurların sayısının ve boyutunun düşük olmasına bağlanmaktadır. Cam elyaf çapları 9,5 ila 24,77 mikron arasında değişmektedir. Tüm cam elyaflar benzer sertliğe ancak farklı mukavemet değerlerine ve çevresel bozulmaya karşı farklı dirence sahiptir. E-cam elyaflar (elektriksel özellikleri nedeniyle E olarak kodlanır), yüksek gerilme mukavemeti ve iyi kimyasal direncin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. E-camı, mekanik performans, korozyon direnci ve düşük maliyet (yaklaşık 1,60 \$/kg) kombinasyonu nedeniyle tercih edilen yapısal takviyedir. S-camı ve S-2-camı (mukavemet özellikleri nedeniyle S olarak kodlanır) en yüksek mukavemete sahiptir, ancak E-camından üç ila dört kat daha pahalı oldukları için sınırlı uygulama alanına sahiptirler. Bu nedenle, düşük maliyetli karbon elyaflar artık S-cam ve S2-cama alternatif olarak düşünülmektedir. C-camı (korozyon özellikleri nedeniyle C olarak kodlanır) korozyona dayanıklı uygulamalar için kullanılır. D-camı (dielektrik özellikleri nedeniyle D olarak kodlanır) yüksek voltajlı seramik izolatörlerin çekirdek

takviyesi gibi elektrik uygulamaları için kullanılır. A-cam ve AR-cam (alkaliye dayanıklı) hafif yüzey kaplama örtüleri için kullanılır. R-cam elyafı, Amerikan yüksek performanslı S-camının Avrupa'daki karşılığıdır. Yüksek modülleri ve mukavemetlerinin yanı sıra çok iyi sıcaklık, nem ve yorulma kararlılıkları, onları yüksek performanslı endüstriyel uygulamalar için filament sarma ve levha kalıplama bileşikleri için popüler hale getirmektedir. Tek elyaf testlerinde (ASTM D3379) ölçülen maksimum mukavemet E-camı için 3,5 GPa ve S-camı için 4,8 GPa'ya kadar çıkabilir, ancak bu değerler bir kompozitte gerçekleştirilemez. İşlemenin çeşitli aşamalarında oluşan hasar, elyaf mukavemetini E-camı için yaklaşık 1,75 GPa'ya ve S-camı için 2,10 GPa'ya düşürür (%50'ye kadar azalma; işleme koşullarına ve yüklerin türüne büyük ölçüde bağlıdır). Kompozitteki elyaf mukavemetinin işlenmemiş takviyenin mukavemetine göre azalmasına, diğer faktörlerin yanı sıra artık gerilmeler ve ikincil yükler (kesme ve elyaf yönüne enine) de neden olur. Elyafın korozyon direnci, elyafın bileşimine, korozif çözeltiliye ve maruz kalma süresine bağlıdır. Cam elyafın çekme mukavemeti yüksek sıcaklıkta azalır, S ve R camı yüksek sıcaklıklarda daha iyi mukavemet tutma özelliğine sahiptir. Cam elyaflar alkaliler gibi kimyasallara karşı hassas olduğundan ve nem bu kimyasalların elyaf yüzeyine ulaşmasını sağladığından, elyaf gerilme mukavemeti kimyasal korozyonla da azalır. Kimyasal korozyon ve çözünme, cam elyafın doğasında olan yüzey mikro çatlaklarının büyümesini ve yayılmasını etkiler. S- ve R-camı nemli ortamlarda yine daha iyi bir stabilite gösterir. Ayrıca, sürekli yükler altında gerilme mukavemeti zamanla azalır (Barbero, 2017).

1.3. Aramid Elyaf

Kevlar, DuPont'un aramid elyaflara verdiği isimdir. Aramid lifleri hafif, güçlü ve sağlamdır. Havacılık endüstrisinde iki tip aramid elyaf kullanılmaktadır. Yüksek sertliğe sahip Kevlar 49 ve düşük sertliğe sahip Kevlar 29. Aramid elyafların bir avantajı, darbe hasarına karşı yüksek dirençleridir, bu nedenle genellikle darbeye eğilimli alanlarda kullanılırlar. Aramid elyafların ana dezavantajı, sıkıştırma ve higroskopik özelliği (neme karşı direnci) genel zayıflıklarıdır. Literatür raporları, Kevlar'dan yapılan bazı parçaların ağırlıklarının %8'ine kadar su emdiğini göstermiştir. Bu nedenle aramid elyaflardan üretilen parçaların çevreden korunması gerekmektedir. Diğer bir dezavantaj ise Kevlar'ın delinmesi ve kesilmesinin zor olmasıdır. Lifler kolayca tüylenir ve malzemeyi kesmek için özel makaslara ihtiyaç vardır. Kevlar genellikle askeri balistik ve vücut zırhı uygulamalarında kullanılır. Doğal sarı bir renge sahiptir ve kuru kumaş ve önceden emprenye edilmiş malzeme olarak mevcuttur. Aramid elyaf demetleri, karbon veya cam elyafı gibi elyafların sayısına göre değil, ağırlığa göre boyutlandırılır (Hasan, 2020).

1.4. Bazalt Elyaf

Bazalt lifleri mineral lifler olarak sınıflandırılabilir. Bu yeni üründe eritilmiş ve elyaf haline getirilmiş volkanik bazalt kayası kullanılır. Bazalt elyaflar, cam elyaflara göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptir ve karbon elyaflara göre daha az maliyetlidir. Mükemmel termal stabilite, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi kimyasal stabilite, iyi korozyon direnci ve iyi matris yapışması gösterirler ve herhangi bir radyasyondan etkilenmezler. Potansiyel olarak termal koruma ve yapısal uygulamalar için uygulanabilirler (Barbero, 2017).

1.5. Bor Elyafı

Yüksek sertlik, yüksek mukavemet ve düşük yoğunluk bor liflerinin ortak özellikleridir. En çok havacılık ve spor malzemelerinde takviye olarak kullanılırlar. Mukavemet değerleri, üretim süreci sırasında kusurların istatistiksel dağılımı ile kontrol edilir. Mekanik özellikler yüksek sıcaklıklarda korunur (tipik olarak 500 °C'deki çekme mukavemeti, oda sıcaklığındaki başlangıç mukavemet değerinin yaklaşık %60'ıdır). Aynı zamanda yüksek tokluğa, yüksek yorulma mukavemetine ve çok iyi bir basınç davranışına sahiptirler. Kırılmandırlar ve darbe dayanımı düşüktür. Bor elyafı, bir tungsten tel üzerinde kimyasal buhar biriktirme yoluyla üretilir. Yavaş üretim hızı nedeniyle, boron fiberleri şu anda üretilen tüm fiberler arasında en maliyetli olanıdır (Mavinkere vd., 2022); (Barbero, 2017).

1.6. Seramik Elyafı

Seramik elyafı yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılır. Silisyum Karbür (SiC) fiberler boron fiberler gibi ancak bir karbon substrat üzerinde üretilir. Başta titanyum olmak üzere metal matrisler için takviye olarak en büyük uygulamalarına sahiptirler, ancak aynı zamanda sıcaklığa dayanıklı polimerik matrislerle kombinasyon halinde de kullanılmıştır. Bor elyafı gibi SiC elyafı da yüksek sertlik ve yüksek mukavemet ile karakterize edilir ve en önemlisi başlangıç gerilme mukavemetlerini yaklaşık 1300°C'ye kadar korudukları için daha yüksek sıcaklık kapasitesi sergilerler. Sınırlı kullanım ve düşük üretim hacimleri nedeniyle bu elyafın maliyeti yüksektir. Alümina fiberler alümina oksit (Al_2O_3) bazlıdır. Diğer seramik elyafıdan farklı olarak, kimyasal biriktirme yoluyla üretilmezler ve bu nedenle yüksek hacimde kullanılabilirliğe ve nispeten düşük maliyete sahiptirler (Elyaf türüne, çekme

boyutuna ve miktarına bağılı olarak 200 ila 1100/kg) (Barbero, 2017); (Mallick, 2008).

1.7. Metalik Elyafılar

Metalik elyafılar, çeşitli baz metallerden ve alaşımlardan yapılan elyafıları içerir. Hammaddenin 1 µm düzeyindeki küçük boyutlardaki lifler halinde işlenmesiyle, dökme malzemenin doğasında bulunan kusurlar hemen hemen ortadan kaldırılır ve gelişmiş özellikler elde edilir. Lif mukavemeti doğrudan lif çapıyla, yani lif üretim maliyetiyle ilişkilidir. Fiber malzeme, hafif alüminyum fiberler, güçlü çelik fiberler veya sert tungsten fiberler gibi gerekli uygulama için seçilebilir. Bu fiberlerin diğer avantajları mükemmel elektriksel ve termal iletkenlikleridir. Metalik fiberler tipik olarak polimer matrisler için dolgu ağları olarak kullanılır ve nihai yapısal kompozit malzemeye elektriksel iletkenlik, elektromanyetik girişim koruması veya yıldırım çarpmasına karşı koruma sağlar. Metalik fiberlere iki örnek, yüksek karbonlu çelik fiberler ve tungsten fiberler verilebilir. İnce bir metalik kaplamayla kaplanan metalik olmayan fiberler, her iki bileşenin, yani substrat fiberin ve metal kaplamanın avantajlarını birleştirir.

Çeşitli yeni elyafılar sürekli olarak tanıtılmakta veya geliştirilmektedir, ancak çeşitli koşullar altında güvenli ve etkili uygulamayı garanti etmek için gereken çok sayıda karakterizasyon testi nedeniyle yapısal uygulamalar için yeni elyaf ürünlerinin pazara kabulü yavaştır. Havacılık ve uzay uygulamaları için yüksek mukavemet-ağırlık ve sertlik-ağırlık oranları avantajlı olsa da, bu fiberlerle üretilen kompozitlerin diğer özelliklerinin de uygulamalarında sınırlayıcı faktörler olması muhtemeldir. Çevresel bozulma, maksimum çalışma sıcaklığı, enine ve kayma mukavemeti,

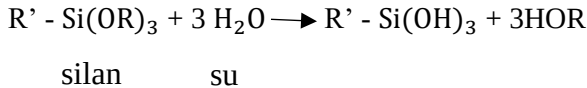
herhangi bir yeni malzeme için araştırılması gereken sınırlayıcı faktörlerden bazılarıdır (Barbero, 2017).

2. Elyaf lar için Yüzey İşlemleri

Elyaf yüzey işleminin birincil işlevi, elyaf yüzeyinin matris ile ıslanabilirliğini artırmak ve elyaf-matris arayüzünde güçlü bir bağ oluşturmaktır. Yüzey işlemleri matristen elyafa etkili gerilim transferi oldukça önemlidir. Epoksi matrislerde kullanımları için cam, karbon ve Kevlar elyaf ların yüzey işlemleri bu bölümde açıklanmaktadır (Hasan, 2020); (Mallick, 2008).

2.1. Cam Elyaf ların Yüzey İşlemleri

Kimyasal birleştirme maddeleri cam elyaf larla birlikte (1) fiziksel ve kimyasal bağlar yoluyla elyaf-matris ara yüzey mukavemetini artırmak ve (2) elyaf yüzeyini nemden ve reaktif sıvılardan korumak için kullanılır. Cam elyaf larla kullanılan yaygın bağlayıcı maddeler, silanlar olarak bilinen organofonksiyonel silikon bileşikleridir. Kimyasal yapıları R' - Si(OR)₃ ile temsil edilir; burada R' fonksiyonel grubunun etkili bir bağlama maddesi olabilmesi için matris reçinesi ile uyumlu olması gerekir. Cam elyaf yüzeyi sulu çözelti içinde silanlarla muamele edilir. Bir silan suya eklendiğinde, R' - Si(OH)₃ oluşturmak üzere hidrolize olur:



Cam elyaf ı bir bağlayıcı ile işlem görmeden önce, yüzeyi temizlenmelidir. Isıyla temizlenen elyaf lar bir silanın sulu çözeltisine daldırıldığında, cam elyaf yüzeyindeki (alkali içeriği nedeniyle hidroskopik olan) (OH) grupları ile R' - Si(OH)₃

molekülleri arasında kimyasal bağlar (Si-O-Si) ve fiziksel bağlar (hidrojen bağları) kurulur.

İşlenmiş cam elyaflar bir reçine matrisine dahil edildiğinde, silan filmdeki fonksiyonel grup R' reçine ile reaksiyona girerek elyaflar ve matris arasında kimyasal bağlantı oluşturur. Bağlayıcı bir madde olmadan, elyaflara göre matrisin daha yüksek termal büzülmesi nedeniyle ortaya çıkan mekanik bir kenetlenme sayesinde elyaflar ve polimer matris arasında gerilim transferi mümkündür. Polimer matrisin termal genleşme (ve büzülme) katsayısı elyaflarinkinden yaklaşık 10 kat daha yüksek olduğundan, her ikisi de yüksek işlem sıcaklığından soğurken matris elyaflardan önemli ölçüde daha fazla büzülür. Buna ek olarak, termoset polimer durumunda polimerizasyon büzülmesi ve yarı kristal polimer durumunda kristalizasyon büzülmesi mekanik kenetlenmeye katkıda bulunur. Mekanik kenetlenmenin bir sonucu olarak elyafın yanı sıra elyafı çevreleyen matriste de artık gerilmeler oluşur. Bununla birlikte, yüksek hizmet sıcaklıklarında veya uygulanan yüksek yüklerde, elyafların ve matrisin genleşmesindeki fark, bu mekanik kenetlenmeyi ve artık gerilmeleri hafifletebilir. Aşırı koşullar altında, arayüzde bir mikro çatlak oluşabilir ve bu da kompozit için mekanik özelliklerin azalmasına neden olur. Ayrıca, reçineden yayılabilecek nem veya diğer reaktif sıvılar ara yüzeyde birikebilir ve elyaf özelliklerinde bozulmaya neden olabilir. Silanlar veya diğer bağlayıcı maddeler tarafından oluşturulan arayüzey bağı, elyaflar ve matris arasında daha iyi bir yük gerilimi transferine izin verir ve bu da kompozitin çekme mukavemetinin yanı sıra interlaminar kesme mukavemetini de geliştirir. Bununla birlikte, mukavemet artışının kapsamı, bağlayıcı maddenin matris reçinesi ile uyumluluğuna bağlıdır. Ayrıca, güçlü bir ara yüzeyin daha yüksek mukavemet

üretmesine rağmen, nispeten daha zayıf bir ara yüzeyin, daha yüksek kırılma tokluğu elde etmek için faydalı olabilecek elyaf-matris ara yüzeyinde debonding yoluyla daha yüksek enerji dağılımına katkıda bulunabileceği gözlemlenmiştir. Tablo 1'deki veriler, bir cam elyaf-polyester kompozitin cam elyaf yüzeyinde farklı silan bağlayıcı maddeler kullanılarak elde edilen mukavemet artışını göstermektedir. Kompozitin 72 saat boyunca suda kaynatıldıktan sonra ölçülen ıslak mukavemeti kuru mukavemetinden daha düşüktür; ancak silan bağlama maddesi eklenerek ve elyaflar ile matris arasında daha güçlü bir arayüzey bağı oluşturularak ıslak mukavemet önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Mavinkere vd., 2022); (Mallick, 2008).

Tablo 1. Silan Bağlama Maddesinin E-Cam Elyaf Takviyeli Polyester Çubukların Mukavemeti Üzerindeki Etkisi

İşlem	Güç (MPa)	
	Kuru	Islak ^a
Silan yok	916	240
Vinil silan	740	285
Glisidil silan	990	380
Metakril silan	1100	720

^a 100°C'deki suda 72 saat kaynatıldıktan sonra.

(Mallick, 2008)

2.2. Karbon Elyafların Yüzey İşlemleri

Karbon elyaf yüzeyleri kimyasal olarak inaktiftir ve polimer matrisi ile iyi kimyasal bağlanmayı teşvik eden yüzey fonksiyonel grupları oluşturmak için işlenmelidir. Yüzey işlemleri aynı zamanda zaten gözenekli olan karbon elyaf yüzeyinde mikro gözenekler veya yüzey çukurları oluşturarak yüzey alanını artırır. Yüzey alanındaki artış, elyaf-matris bağlanması için daha fazla sayıda temas noktası

sağlar. Karbon elyaflar için ticari yüzey işlemleri oksidatif veya oksidatif olmayan olmak üzere iki tiptir:

Oksidatif yüzey işlemleri karbon elyaf yüzeyinde karboksilik, fenolik ve hidroksilik gibi asidik fonksiyonel gruplar üretir. Oksijen içeren bir gaz (hava, oksijen, karbondioksit, ozon, vb.) veya bir sıvı (nitrik asit, sodyum hipoklorür, vb.) içinde gerçekleştirilebilirler. Gaz fazı oksidasyonu 2508°C veya üzerinde ve genellikle bir katalizör varlığında gerçekleştirilir. Çok yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon karbon elyaf yüzeyinde aşırı oyuklaşmaya neden olur ve elyaf mukavemetini azaltır. Nitrik asit, sıvı faz oksidasyonu için kullanılan en yaygın sıvıdır. Yüzey özelliklerini iyileştirmede işlemin etkinliği, asit konsantrasyonuna, işlem süresine ve sıcaklığa ve ayrıca elyaf tipine bağlıdır.

Karbon elyaflar için çeşitli oksidatif olmayan yüzey işlemleri geliştirilmiştir. Bu işlemlerden birinde, karbon elyaf yüzeyi, reçine matrisi ile reaksiyona girebilen fonksiyonel gruplara sahip organik bir polimer ile kaplanır. Polimer kaplamalara örnek olarak stiren-maleik anhidrit kopolimerleri, metil akrilat-akrilonitril kopolimeri ve poliamidler verilebilir. Elyaf yüzeyini kaplamak için tercih edilen yöntem, karbon elyafların asidik bir monomer veya monomer karışımı çözeltisinde elektrotlardan biri olarak kullanıldığı elektropolimerizasyondur. Karbon elyaf yüzeyi kaplama işleminden önce oksitlenirse daha iyi sonuçlar elde edilir (Morozov & Vasiliev, 2001); (Mallick, 2008).

2.3. Kevlar Elyafların Yüzey İşlemleri

Karbon elyaflara benzer şekilde, Kevlar 49 elyaflar da çoğu matris reçinesi ile zayıf arayüzey yapışmasından muzdariptir. Kevlar

49'un epoksi reçine ile arayüzey yapışmasını iyileştirmede iki yöntem başarılı olmuştur:

Filament yüzey oksidasyonu veya plazma aşındırma, fiber gerilme mukavemetini azaltır ancak kompozitin eksen dışı mukavemetini iyileştirme eğilimindedir, bu da daha iyi fiber-matris arayüzey mukavemetine bağlıdır.

Elyaf yüzeyinde aminler (-NH₂) gibi reaktif grupların oluşumu. Bu reaktif gruplar, arayüzey boyunca epoksi grupları ile kovalent bağlar oluşturur (Parameswaranpillai vd., 2021); (Mavinkere vd., 2022); (Mallick, 2008).

3. Epoksi/sentetik fiber kompozitlerin mekanik özellikleri

Elyafı güçlendirilmiş epoksi kompozitler, dolgu maddesinin mekanik özelliklerinin epoksi matrisin stabilitesiyle eşleştirildiği, uygulama için en uygun koşullara ulaştığı çok sayıda ileri teknoloji uygulamada onlarca yıldır kullanılmaktadır. Epoksi matrisini uzunlamasına, dokuma mat ve doğranmış olanlardan oluşan sentetik elyafı dolgularla birleştirmek için çeşitli stratejiler uygulanmıştır. Hepsinin amacı kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmektir (Mavinkere vd., 2022). Sentetik elyafların özellikleri, kompozitin istenen kriterlerini elde etmek için matrise dahil edildiklerinde değiştirilir. Bazen ilgili fiberler daha iyi performans için kimyasal olarak işlenir. Genellikle, kompozitlerin mekanik özellikleri elyafların hacim oranı ile değişir (Shahinur & Hasan, 2020).

3.1. Karbon Elyafı Epoksi Kompozitler

Karbon elyafı epoksi kompozitler ile alakalı olarak son yıllarda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Yaygın olarak, satın alınan

karbon elyaflar, prepreg (önceden emprenye edilmiş karbon fiber) malzeme olarak bilinen ince bir polimerik kaplama tabakası ile kaplanır ve bu, gelişmiş bir işlenebilirlikle birlikte saf karbon elyafların ana özelliklerini korur (Mavinkere vd., 2022).

Karbon elyaf takviyeli epoksi kompozitler üzerine literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Mphahlele ve diğerleri, diferansiyel taramalı kalorimetre kullanarak kompozitlerde epoksinin kurlenme sürecini incelemiş ve yavaş bir kurlenme sürecinin en iyi epoksi özelliklerine yol açtığını gösteren sistem reolojisini rapor etmişlerdir (Mphahlele vd., 2019). Newcomb, küçük genlikli salınımlı kesme ve termal analiz kullanarak jelleşme ve vitrifikasyon davranışını belirleyen ticari bir karbon elyaf epoksi prepreginin zaman-sıcaklık dönüşüm diyagramını incelemiştir (Newcomb, 2019). Zhang ve diğerleri, yaptıkları çalışmada iki boyutlu (2D) düz dokuma ve dokuma karbon elyaf/epoksi kompozitlerin anizotropik termal iletkenlikleri, sırasıyla tek boyutlu (1D) kararlı durum yöntemi, geçici düzlem kaynağı yöntemi ve geçici sıcak tel yöntemi ile farklı sıcaklıklarda ölçmüştür (H. Zhang vd., 2021). Zhang ve diğerleri, Çin'de yaygın olarak uygulanan hidrojen depolama tankından elde edilen karbon elyaf-epoksi kompozitin termal bozunma davranışları ve reaksiyon mekanizmasını, değişen ısıtma hızlarında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi ile birlikte termogravimetri ile incelemiştir (Z. Zhang vd., 2018). Hsieh ve diğerleri, 20, 25 ve 30J'lik üç farklı darbe enerjisi altında kompozitlerin darbe ve darbe sonrası özelliklerini araştırmak ve epoksi/karbon elyaf kompozit laminatları güçlendirmek için nano-karbon aerogeller kullanmıştır. Deneysel sonuçlar, epoksi/karbon fiber kompozit laminatların darbe direnci özelliklerinin ağırlıkça %0,3 oranında nano-karbon aerogeller ilavesiyle istikrarlı bir şekilde geliştiğini göstermiştir (Hsieh vd.,

2018). Chiang ve diğerkleri, epoksi/karbon fiber kompozit laminatları güçlendirmek ve mekanik özellikleri üzerindeki çevresel yaşlanma etkisini araştırmak için grafen nanoplatelet/nano-karbon aerogel hibritleri kullanmıştır. Bu takviyeli laminatların mekanik özellikleri üç farklı çevresel yaşlandırma koşulu altında incelenmiştir. Güçlendirilmiş laminatlar, her üç çevresel yaşlandırma koşulunda da saf laminatlardan daha iyi mekanik özellikler göstermiştir (Chiang vd., 2020). Mohamed ve Abdelbary, elyaf yöneliminin karbon fiber takviyeli kompozitlerin çekme özellikleri üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılmasını amaçlamaktadır. Çalışma, 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° fiber yönelimli test numuneleri üzerinde matematiksel ve deneysel olarak yürütülmüştür. Araştırma sonuçları, teorik ve ölçülen değerler arasındaki hatanın kompozitin elyaf yöneliminden büyük ölçüde etkilendiğini göstermektedir (Mohamed & Abdelbary, 2023).

3.2. Cam Elyafı Epoksi Kompozitler

Cam elyafı epoksi kompozitler, denizcilik endüstrilerinden havacılık endüstrilerine, yalıtım malzemelerine ve hafif bileşen üretimine kadar birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Mavinkere vd., 2022).

Parikh ve Gohil, cam elyaf epoksi kompozitin aşınma davranışını, yük (1, 2, 3 ve 4 kg), hız (500, 750, 1000 ve 1250 rpm), kayma mesafesi (1000, 1500, 2000 and 2500 metre) ve sıcaklık (30°, 60°, 90° ve 120° C) gibi farklı çalışma parametreleri altında incelemiştir. Aşınma testi sonuçları, yükün sıcaklıktan sonra en çok etkilenen parametre olduğunu, hız ve kayma mesafesinin ise aşınma davranışı üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Aşınmış yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobu incelemesinde sıcaklıktaki artışların aşınma artıklarına ve numunede

daha fazla mikro çatlaklara yol açarak kompozitlerin yüksek aşınmasına yol açtığı gözlemlenmiştir (Parikh & Gohil, 2018). Hwang ve Hwang, tek yönlü cam elyaf epoksi kompozitlerin piezoelektrik hasar izlemesi için bir sonlu elemanlar analizi gerçekleştirmiş ve kompozit malzemelerden gelen elektrik yükü sinyallerinin dış yüke veya iç çatlak uzunluğuna karşı tahmin edilmesini amaçlamıştır. Sonlu eleman analizlerinden elde edilen tahmini elektrik yükü sinyalleri, ölçülenlere benzer bir eğilim göstermiş ve çatlak ilerlemesini tahmin edebilmiştir (Hwang & Hwang, 2014). Shubham ve diğerleri, ultraviyole radyasyonun cam elyaf/epoksi kompozit numuneler üzerindeki etkisi üzerine bir çalışma sunmaktadır (Lohani vd., 2020). Chen ve Ahmad, işlenmemiş ve silanla işlenmiş cam elyafların farklı yüklemeleriyle (ağırlıkça %3-12) takviye edilen epoksi ve epoksi/sıvı epoksitlenmiş doğal kauçuk kompozitlerinin fiziksel ve mekanik performanslarını araştırdı. Genel olarak fiber işlemi herhangi bir ortamda stres bozulmasını azaltmada olumlu etki vermiştir (Chen vd., 2021). Anand ve diğerleri, deniz ortamında kompozitin bariyer, mekanik ve termo-mekanik performansını iyileştirmek için grafen oksidin maliyet ve epoksi matris ile arayüzey uyumluluğu gibi iki önemli avantajından yararlanmayı amaçlamıştır (Anand vd., 2021).

3.3. Polimer Elyaf Bazlı Epoksi Kompozitler

Poliamidler, naylon tipi olanlar gibi ticari malzemelerin kolay üretimi ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle en yaygın polimer bazlı elyaflardır. Poliamid bazlı epoksi kompozitler, aromatik aminlere dayalı bileşiklere özel bir odaklanma ile geniş bir uygulama yelpazesi için derinlemesine araştırılmıştır. Aromatik amin içerenler, yüksek alev direnci ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle en yaygın olanlardır. Aromatik poli(amid) lifler aramid genel adını alır. En

bilinen aramidler Kevlar™, Nomex™ ve Twaron™'dur ve kurşun kalkanı tekstillerinin üretiminde kullanılırlar. Genel olarak aramid elyaflar $1,4 \text{ g/cm}^3$ 'e yakın yoğunluğuyla nispeten hafif, 190 GPa'ya kadar Young modülüyle sert ve 3,6 GPa'ya kadar ulaşan gerilme mukavemetiyle güçlüdür. Ayrıca, aramid elyaflar hem darbe hem de aşınma hasarına karşı iyi direnç göstermiştir (Mavinkere vd., 2022).

Yue ve Padmanabhan, elyaf yüzeyinin organik çözücülerle kimyasal işleme tabi tutulmasıyla üstün arayüzey mukavemetine sahip Kevlar elyaf/epoksi kompozitler geliştirmiştir. Çoklu elyaf çekme testleri, normalde işlenmemiş Kevlar elyaf/epoksi kompozitler tarafından sergilenen 39 MPa değerinden 63 MPa'ya kadar arayüzey mukavemetini arttırmanın mümkün olduğunu ortaya koymuştur (Yue & Padmanabhan, 1998). Rana ve diğerleri, nano silika ve Kevlar elyafı kullanarak güçlendirilmiş hibrit epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini değerlendirmiştir. Nano silika parçacıklarının epoksi matrisine dahil edilmesinin kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur. Ayrıca, Kevlar elyaflarının dahili takviye katmanı olarak dahil edilmesi, takviye edilen epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerinin etkisini arttırmıştır (Rana vd., 2021). Liu ve diğerleri, aramid elyaf/epoksi kompozitleri, yapışmayı arttırmak için sarma işlemi sırasında ultrasonla işlemiştir. Ultrasonik işleme göre kompozitlerin tabakalar arası kayma mukavemeti (ILSS) büyük ölçüde iyileştirildi (Liu vd., 2008). Garfias ve diğerleri, kısa kesilmiş aramid elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin mekanik geri dönüşümünü, elyaf yüzeyi işlevselliğinin etkisine odaklanarak değerlendirdi. Dört farklı yüzey kimyasına sahip aramid liflerinin kovalent uyarlanabilir bir ağa eklenmesinin, yeniden işleme öncesi ve sonrasında mekanik özellikleri etkilediği gösterilmiştir (Garfias vd., 2024).

4. Kullanım Alanları

4.1. Otomotiv

Otomotiv alanı geleneksel olarak metalik malzemelerin yaygın kullanımıyla karakterize edilmiştir. Kompozit malzemeler 1970'lerin başında yalnızca cam elyaflarla güçlendirilmiş polyester reçineler kullanıldı ve parçalar genellikle açık kalıplarda elle yatırma veya püskürtme tekniğiyle veya levha kalıplama bileşiği (SMC) kullanılarak yapıldı. O tarihten bu yana pek çok yeni malzeme ve üretim süreci piyasaya sürüldü, dolayısıyla günümüzde kompozit parça tasarımcıları geniş bir malzeme ve süreç yelpazesine sahiptir. Günümüzde otomotiv yapımında mevcut araçların ortalama ağırlığının yaklaşık %15 ila %20'si kompozit malzemelerden oluşmaktadır (1970'de bu oran %6 idi). Bu alanda, kompozit malzemeler için matris sağlamanın yanı sıra, epoksi reçineler çelik, alüminyum ve kompozit yüzeylerin boyama öncesi kaplanması amacıyla astarların gerçekleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yeni astar türleri, geleneksel olanlardan (örneğin çinko kromat bazlı astarlar) daha yüksek korozyon önleyici özellikler gösterir ve solvente dayanıklı bir bariyer kaplaması sağlamak için doğrudan eski tek bileşenli astarların üzerine uygulanabilir (Bai, 2013).

4.2. Havacılık

Mukavemet, sertlik, dayanıklılık ve hafifliğin gerekli olduğu ileri teknoloji yapısal uygulamalarda, epoksi reçineler kompozit yapıların matrisi için minimum performans standardı olarak görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı, havacılık uygulamalarında epoksi reçineler yıllardır standart olmuştur: bu mühendislik alanında malzeme seçiminde ana husus performansla bağlantılıdır ve

malzeme maliyeti ikincil öneme sahip bir ayrıntı olarak bırakılmaktadır. Bir uçağın yapısal olmayan parçaları için, epoksi reçinelerin takviyesi olarak aramid ve cam elyafları yaygın olarak kullanılırken, kontrol yüzeyleri mobilyaları ve uçağın kuyruğu gibi yapısal olarak kritik bileşenler için karbon veya boron elyafları tercih edilir. En büyük yolcu uçakları arasında kompozit malzemelerin en önemli uygulamaları; gövdesi, kanopisi ve arka kanat yapısı tamamen yüksek performanslı kompozitlerden oluşan Boeing 767'de gerçekleştirildi, ağırlık yapısının %80'i grafit/epoksiden yapıldı. Genel olarak, epoksi bazlı kompozitler şu anda uçak motorlarının ağırlığının %5'ini temsil etmektedir. Yolcu taşıyan helikopterlere gelince, A139 modelinin kokpiti Kevlar/Nomex sandviçinden yapılmış olup, kuyruk bomu ve stabilizatörü karbon/epoksiden yapılmıştır. Son olarak, havacılık endüstrisinin son yıllarda elde ettiği en sıra dışı sonuç olan Tiltrotor BA 609'un (pervaneyi helikopter rotoruna ya da tam tersine çevirmesini sağlayan dengeleme motoru sayesinde helikopter gibi inip kalkan ve uçak gibi uçan bir hava aracı) ana yapısı karbon fiberlerle güçlendirilmiş epoksi reçineden yapılmıştır. Bu hem toplam ağırlığı sınırlamaya hem de uçak/helikopter dönüşümü için sistemlerin eklenmesinden kaynaklanan ağırlık yükünü telafi etmeye olanak tanıyan tek mühendislik çözümüdür. Epoksi reçinelerin uçak motorlarında kullanımı aslında sıcaklığa karşı dirençleri (yaklaşık 200°C) ile sınırlıdır, ancak kullanımları hızla artmaktadır ve şimdiden yeni fanlar ve kompresörlerin ilk aşamalarını içeren sistemler fiber takviyeli epoksi reçinelerden yapılmaktadır (Bai, 2013).

4.3. Denizcilik Uygulamaları

Düşük maliyetli polyesterler çoğu cam elyaf takviyeli teknenin yapımında kullanılır, ancak üstün mukavemet gerektiren yerlerde epoksiler tercih edilir. Lamina epoksiler denizcilik uygulamalarının birçok alanında polyesterlerle rekabet etmektedir. Ayrıca, gelgit seviyelerinde beton kazıkların korunması için kaplamalar gibi liman uygulamaları da vardır. Ahşap kaplamalar, küçük ve orta ölçekli teknelerin gövde dış yüzeyine ıslak olarak uygulanan epoksi reçine kaplama ile sızdırmaz hale getirilmiş ve korunmuştur. Laminer takviyelerle birlikte geliştirilen sualtında kürlenmiş epoksi reçine sistemlerinin deniz tesisatlarının korunmasında oldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır. Lamine epoksilerin benzersiz olduğu belirli kurulumlar vardır. Bir örnek, cam bezi ve epoksi reçine ile sarılmış aşınmış gemi pervane şaftlarının birikmesidir. Burada epoksi reçinenin çeliğe iyi yapışması, diğer malzemelere göre seçilmesini sağlar. Gemide epoksi kaplamalar ve laminatlar bol miktarda bulunmaktadır (May, 1988).

Sonuç

Bu çalışmada, epoksi bazlı sentetik elyaf kompozitlerin özellikleri, yüzey işlemleri ve uygulamaları literatürde araştırılmış, epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmada önemli rol oynayan fiberlere odaklanmıştır. Epoksi/sentetik elyaf kompozitler, hem epoksi matriksin hem de sentetik fiberlerin istenen özelliklerini birleştirerek malzeme bilimi alanında önemli bir ilerleme temsil eder. Uygun yüzey işlemleriyle, fiberler ve matris arasındaki arayüz bağlanması optimize edilebilir ve bu da üstün mekanik özelliklere sahip kompozitlerin oluşmasını sağlar. Bu malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi, daha hafif, daha güçlü ve daha

dayanıklı yapıların tasarlanmasına katkıda bulunarak, endüstriyel gelişime ve teknolojik ilerlemeye önemli bir ivme kazandıracak, daha geniş uygulamalar ve daha yenilikçi kullanımlara yol açacaktır. Devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, gelecekte daha verimli ve çok yönlü kompozit malzemelerin ortaya çıkmasına ve çeşitli uygulamalarda teknolojik ilerlemelere ve performans artışına katkıda bulunacaktır.

Kaynaklar

Anand, A., Ghosh, S. K., Fulmali, A. O., & Prusty, R. K. (2021). Enhanced barrier, mechanical and viscoelastic properties of graphene oxide embedded glass fibre/epoxy composite for marine applications. *Construction and Building Materials*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121784>

Arusoglu, T. (2019). *Properties of natural fiber reinforced thermoset polymer hybrid composite* [Institute Of Natural And Applied Science]. Çukurova University.

Bai, J. (2013). *Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications*. Woodhead Publishing.

Barbero, E. J. (2017). *Introduction to composite materials design*. CRC Press.

Chen, R. S., Muhammad, Y. H., & Ahmad, S. (2021). Physical, mechanical and environmental stress cracking characteristics of epoxy/glass fiber composites: effect of matrix/fiber modification and fiber loading. *Polymer Testing*, 96. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107088>

Chiang, C. L., Chou, H. Y., & Shen, M. Y. (2020). Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates. *İçinde Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (C. 130). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105718>

Morozov, E. V, & Vasiliev, V. V. (2001). *Mechanics and analysis of composite materials*. Elsevier.

Garfias, K., Hakkarainen, M., & Odelius, K. (2024). Mechanical recycling of epoxy composites reinforced with short-cut aramid fibers: surface functionalization – the missing piece of the puzzle. *Polymer*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126747>

Hasan, Z. (2020). *Tooling for composite aerospace structures: manufacturing and applications*. Butterworth-Heinemann.

Hsieh, T. H., Huang, Y. S., Wang, F. X., & Shen, M. Y. (2018). Impact and after-impact properties of nanocarbon aerogels reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates. *Composite Structures*, 206, 828-838. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.08.057>

Hwang, S. K., & Hwang, H. Y. (2014). Finite element analysis for damage monitoring of glass fiber epoxy composites via the piezoelectric method. *Composite Structures*, 115(1), 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.04.020>

Liu, L., Huang, Y. D., Zhang, Z. Q., Jiang, Z. X., & Wu, L. N. (2008). Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 254(9), 2594-2599. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.091>

Lohani, S., Shubham, Prusty, R. K., & Ray, B. C. (2020). Effect of ultraviolet radiations on interlaminar shear strength and thermal properties of glass fiber/epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 43, 524-529. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.028>

Mallick, P. K. (2008). *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*. CRC Press.

Mavinkere, S., Parameswaranpillai, R. J., Siengchin, S., & Thomas, S. (2022). *Handbook of epoxy/fiber composites*. Springer.

May, C. A. (1988). *Epoxy resins: chemistry and technology* (Second edition). Marcel Dekker.

Mohamed, Y. S., & Abdelbary, A. (2023). Theoretical and experimental study on the influence of fiber orientation on the tensile properties of unidirectional carbon fiber/epoxy composite. *Alexandria Engineering Journal*, 67, 693-705. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.12.058>

Mphahlele, K., Ray, S. S., & Kolesnikov, A. (2019). Cure kinetics, morphology development, and rheology of a high-performance carbon-fiber-reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, 176. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107300>

Newcomb, B. A. (2019). Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram of a carbon fiber epoxy prepreg. *Polymer Testing*, 77. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.006>

Parameswaranpillai, J., Pulikkalparambil, H., Rangappa, S. M., & Siengchin, S. (2021). *Epoxy composites fabrication, characterization and applications*. Wiley-VCH.

Parikh, H. H., & Gohil, P. P. (2018). Dry sliding wear behavior of pultruded glass fiber epoxy composites: effect of temperature. *Materials Today: Proceedings*, 5(8), 16453-16460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.144>

Rahman, R., & Putra, S. Z. F. S. (2018). Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. *İçinde Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (ss. 81-102). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00005-9>

Rana, R. S., Buddi, T., & Purohit, R. (2021). Effect of SiC reinforcement on the mechanical properties of Kevlar fiber based hybrid epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 44, 2478-2481. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.542>

Ratna, D. (2005). *Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics epoxy composites: impact resistance and flame retardancy*. Rapra Technology.

Shahinur, S., & Hasan, M. (2020). Natural fiber and synthetic fiber composites: comparison of properties, performance, cost and environmental benefits. *İçinde Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: Volume 1-5* (C. 1-5, ss. 794-802). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10994-4>

Yue, C. Y., & Padmanabhan, K. (1998). Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(2), 205-217. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00053-5](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00053-5)

Yüksel, E. (2023). *Synergetic effects of hybrid nanoparticles on the mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy nanocomposites*. İstanbul Technical University.

Zhang, H., Wu, K., Xiao, G., Du, Y., & Tang, G. (2021). Experimental study of the anisotropic thermal conductivity of 2D

carbon-fiber/epoxy woven composites. *Composite Structures*, 267.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113870>

Zhang, Z., Wang, C., Huang, G., Liu, H., Yang, S., & Zhang, A. (2018). Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fibre-epoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 73-80.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.057>