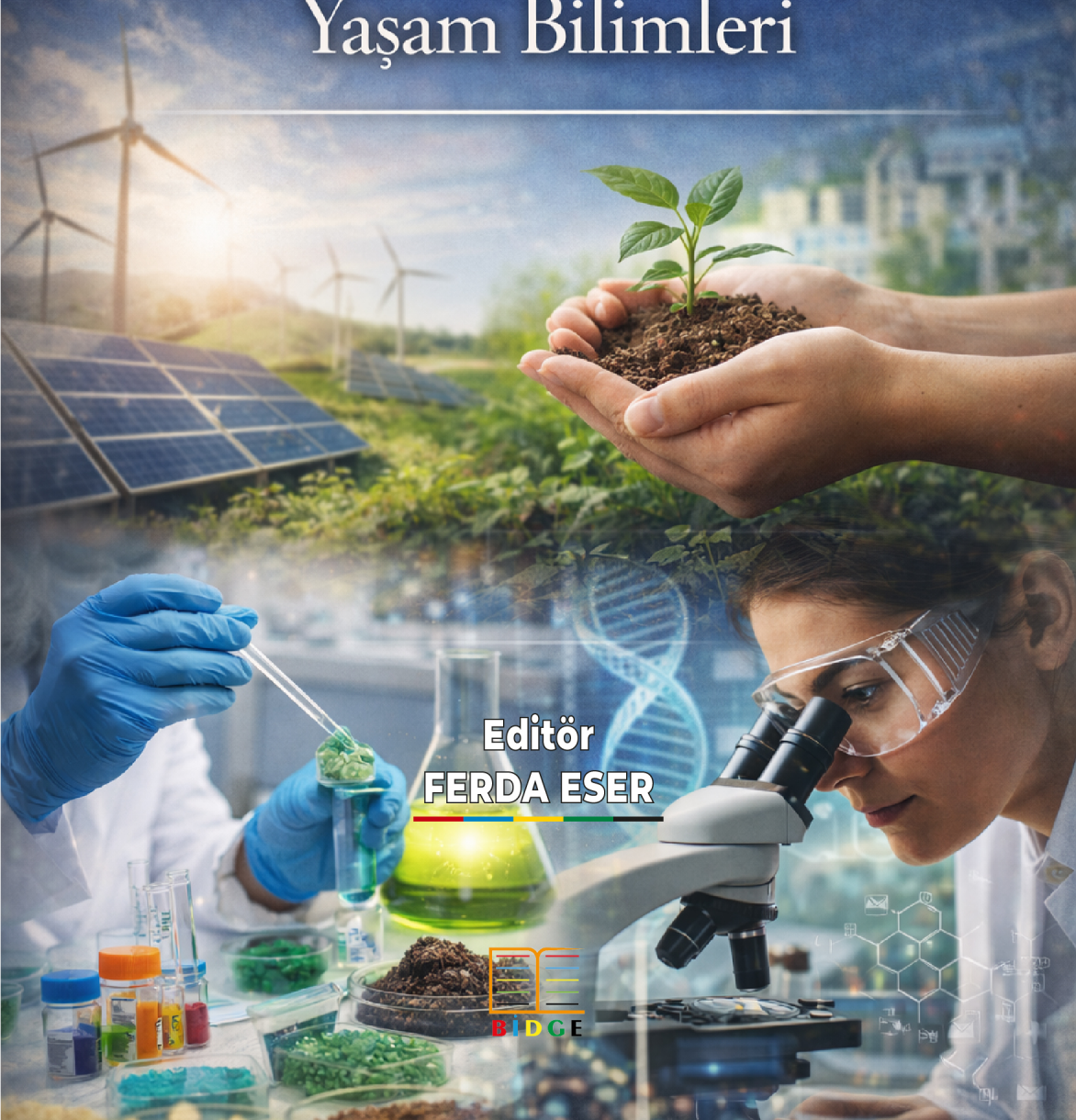


Güncel Araştırmalar Işığında Çevre, Malzeme ve Yaşam Bilimleri



Editör
FERDA ESER



BİDGE Yayınları

Güncel Araştırmalar Işığında Çevre, Malzeme ve Yaşam Bilimleri

Editör: FERDA ESER

ISBN: 978-625-372-950-9

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 2025-12-25

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



Güncel Araştırmalar Işığında Çevre, Malzeme ve Yaşam Bilimleri

Bilim ve teknolojiadaki hızlı gelişmeler, farklı disiplinlerin birbiriyle etkileşimini zorunlu kılmakta ve çok yönlü araştırma alanlarının ortaya çıkmasına zemin hazırlamaktadır. Bu eser, çevre bilimlerinden malzeme bilimine, biyoteknolojiden gıda ve sağlık araştırmalarına kadar uzanan geniş bir yelpazede güncel ve özgün konuları bir araya getirerek disiplinler arası bir bakış açısı sunmayı amaçlamaktadır.

Kitapta yer alan bölümler, çevre bilimleri, gıda ve beslenme, malzeme bilimi ve biyoteknoloji alanlarında güncel ve disiplinler arası konuları kapsamaktadır. Çevresel sistemlerin ve doğal kaynakların sürdürülebilirliği, insan sağlığıyla ilişkili fonksiyonel ürünler, ileri malzeme sistemleri ve modern üretim teknolojileri, temel ve uygulamalı bilimler perspektifinden ele alınmaktadır.

Bu kitap, ilgili alanlarda çalışan araştırmacılara, lisansüstü öğrencilere ve konuya ilgi duyan okuyuculara güncel bilgiler sunmayı, aynı zamanda farklı disiplinler arasında bilimsel bir köprü kurmayı hedeflemektedir. Eserde yer alan çalışmaların, hem akademik literatüre hem de uygulamalı araştırmalara katkı sağlaması temennisiyle, bu kitabın bilimsel merakı teşvik eden bir başvuru kaynağı olmasını dilerim.

Prof. Dr. Ferda ESER

Amasya Üniversitesi

İÇİNDEKİLER

KATMANLI İMALAT VE BİYOMALZEMELER: 3B BASKI TEKNOLOJİLERİNİN ENDÜSTRİYEL VE TIBBİ UYGULAMALARI	1
<i>MİTHAT ÇELEBİ</i>	
METAL İÇEREN İLETKEN POLİMERLER	16
<i>ZUHAL YOLCU, MURAT YOLCU</i>	
MİKROYEŞİLLİKLERİN KİMYASAL VE BESİNSEL ÖZELLİKLERİ	49
<i>NESİBE ARSLAN BURNAZ, TUBA EDA ARPA ZEMZEMOĞLU</i>	
MODEL İLETKEN POLİMER OLARAK POLİANİLİN: YAPI, SENTEZ VE İLETKENLİK	72
<i>ADEM SARIHAN</i>	
MELAS VE KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANIMI	90
<i>HEDİYE DENİZ ADA</i>	
MANYETİK POLİ (EGDMA-VPRDN)- TiO ₂ POLİMERİNİN SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN ASİT RED 414 BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONU	108
<i>YAĞMUR YANIKTEPE, ALİ KARA</i>	
ARSENİN TÜRLENDİRİLMESİNE YÖNELİK GÜNCEL YAKLAŞIMLAR	129
<i>FATİH ERULAŞ</i>	

BÖLÜM 1

KATMANLI İMALAT VE BİYOMALZEMELER: 3B BASKI TEKNOLOJİLERİNİN ENDÜSTRİYEL VE TIBBİ UYGULAMALARI

MİTHAT ÇELEBİ¹

Giriş

Sanayi devrimleri, üretim yöntemlerindeki köklü dönüşümlerle ekonomik, teknolojik ve toplumsal yapıları derinden etkilemiştir. Birinci Sanayi Devrimi 18. yüzyılın sonlarında İngiltere’de tekstil sektöründe başlayan makineleşme süreciyle, İkinci Sanayi Devrimi 20. yüzyılın başlarında Henry Ford’un hareketli seri montaj hattı ile kitle üretiminin yaygınlaşmasıyla, Üçüncü Sanayi Devrimi ise II. Dünya Savaşı sonrasında nükleer enerji, polimerler, bilgisayar ve mikroelektronik teknolojilerindeki gelişmelerle şekillenmiştir. Günümüzde, üç boyutlu (3B) imalat teknolojilerinin gelişimiyle birlikte Dördüncü Sanayi Devrimi sürecine girildiği kabul edilmekte olup, bu dönüşüm üretimde dijitalleşme, esneklik ve tasarım özgürlüğünü ön plana çıkarmaktadır (Kara, 2013).

¹ Doç. Dr, Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-2013-5354

Katmanlı imalat ya da yaygın bilinen adıyla üç boyutlu (3B) baskı teknolojileri, biyomedikal alanda kişiye özel ve hasta-spesifik çözümlerin geliştirilmesini mümkün kılarak sağlık teknolojilerinde önemli bir dönüşüm yaratmaktadır. Geleneksel üretim yöntemleriyle elde edilmesi güç olan karmaşık anatomik yapıların, dijital verilerden doğrudan fiziksel modellere dönüştürülebilmesi; tanı, tedavi planlaması ve tıbbi eğitim süreçlerinde 3B baskıyı stratejik bir araç hâline getirmiştir. Bu yönüyle katmanlı imalat, modern tıpta dijitalleşme ve kişiselleştirilmiş tedavi yaklaşımlarının önemli bir bileşeni olarak değerlendirilmektedir (Mitsouras et al., 2015; Rengier et al., 2010; Sun et al., 2008).

Bilgisayarlı tomografi ve manyetik rezonans görüntüleme gibi tıbbi görüntüleme tekniklerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla üretilen üç boyutlu anatomik modeller, cerrahi planlama ve cerrahi eğitim uygulamalarında önemli katkılar sağlamaktadır. Bu süreçte segmentasyon, yüzey çıkarımı ve filtreleme gibi görüntü işleme adımları, basılan modellerin boyutsal doğruluğunu ve klinik güvenilirliğini doğrudan etkilemektedir. Doğru şekilde optimize edilen bu adımlar, cerrahların anatomik yapıları daha iyi anlamasına ve girişimlerin başarısının artırılmasına olanak tanımaktadır (Mitsouras et al., 2015; Segaran et al., 2021).

Son yıllarda biyobozunur ve biyobazlı polimerlerin üç boyutlu baskı teknolojileriyle birlikte kullanımı, doku mühendisliği ve rejeneratif tıp alanlarında önemli ilerlemelere zemin hazırlamıştır. Kontrollü gözenekli yapıya sahip iskelelerin üretilebilmesi; hücre tutunması, proliferasyonu ve besin taşınımı açısından kritik bir avantaj sunmakta, bu da fonksiyonel doku oluşumunu desteklemektedir. Özellikle kemik, kıkırdak ve yumuşak doku uygulamalarında 3B baskılı biyomalzemelerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Hutmacher, 2000; Zein et al., 2002). Biyobaskı teknolojilerinin gelişimiyle birlikte, hücre içeren biyomürekkepler kullanılarak biyomimetik doku yapılarının üretimi mümkün hâle

gelmiştir. Bu yaklaşımlar, yalnızca doku ve organ rejenerasyonu açısından değil; aynı zamanda ilaç geliştirme, toksisite testleri ve in vitro hastalık modellerinin oluşturulması açısından da önemli fırsatlar sunmaktadır. Güncel araştırmalar, biyomalzeme tasarımı ile hücre biyolojisinin entegrasyonunun, biyomedikal üç boyutlu baskının gelecekteki uygulamalarını şekillendireceğini göstermektedir (Chen, 2024; Jia et al., 2023; Jin et al., 2021; Murphy & Atala, 2014).

Katmanlı İmalatın Tarihsel Gelişimi ve Uygulamaları

Katmanlı imalat kavramı, ASTM F2792 standardı ile terminolojik olarak tanımlanmıştır. Geleneksel talaşlı imalat yöntemlerinin aksine, bu yaklaşımda malzeme yalnızca gerekli olan bölgelerde kullanılır ve karmaşık geometriler takım veya kalıp gereksinimi olmaksızın üretilebilir. İlk ticari sistemler stereolitografi (SLA) temelli olup, zamanla seçici lazer sinterleme (SLS), eriyik birikim modelleme (FDM/ME3DP), seçici lazer eritme (SLM) ve elektron ışınıyla eritme (EBM) gibi çok sayıda yöntem geliştirilmiştir (Kara, 2013).

Katmanlı imalat, kullanım alanları ve maliyet düzeyleri dikkate alındığında kavramsal ürün tasarımı ve hızlı prototipleme sistemleri, fonksiyon ve uyum amaçlı uygulamalar ile hızlı imalat sistemleri ve doğrudan son kullanım parçalarının üretimi olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır (Gibson et al., 2015). En yaygın kullanılan katmanlı imalat yöntemleri arasında seçmeli lazer eritme (Selective Laser Melting, SLM), elektron ışınıyla eritme (Electron Beam Melting, EBM), seçmeli lazer sinterleme (Selective Laser Sintering, SLS), direkt metal lazer sinterleme (Direct Metal Laser Sintering, DMLS), elektron ışınıyla serbest şekil verme (Electron Beam Free Form Fabrication, EBFFF), lazerle tasarlanmış net şekillendirme (Laser Engineered Net Shaping, LENS) ve direkt metal çökeltisi (Direct Metal Deposition, DMD) yer almaktadır

(Frazier, 2014). Hızlı prototipleme teknolojileri üzerine uzun yıllardır çeşitli çalışmalar yürütülmesine rağmen, bilgisayar, kontrol ve sayısal üretim teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde özellikle son yıllarda daha gelişmiş ve yaygın olarak kullanılabilen sistemler ortaya çıkmıştır (Edwards, 2002)

Katmanlı imalat teknolojilerinin temelini oluşturan hızlı prototipleme yaklaşımları üzerine uzun yıllardır çeşitli çalışmalar yürütülmesine rağmen, bilgisayar destekli tasarım, sayısal kontrol ve lazer teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde bu alandaki önemli ilerlemeler özellikle son yıllarda gerçekleşmiştir. Bu bağlamda, ultraviyole ışığına duyarlı polimerlerin lazer yardımıyla katmanlı olarak kürlenmesine dayanan stereolitografi (SLA) yöntemi, hızlı prototipleme endüstrisinin başlangıcı olarak kabul edilmekte ve bu teknolojinin endüstriyel ölçekte uygulanması 1980’li yılların sonlarına dayanmaktadır. Bunu takiben, 1988 yılında geliştirilen ve “STereoLithography” ifadesinin kısaltması olan STL dosya formatı, üç boyutlu geometrilerin birbirine bağlı düzlemsel üçgen yüzeyler aracılığıyla tanımlanmasını mümkün kılmış ve kullanım kolaylığı sayesinde kısa sürede katmanlı imalat sistemlerinde yaygın bir standart hâline gelmiştir. STL formatında, eğrisel yüzeylerin üçgenlerle temsil edilmesi belirli bir geometrik hata payı oluşturmakla birlikte, üçgen sayısının yeterli düzeyde artırılmasıyla CAD modelinden kaynaklanan bu hata, üretim sürecinde oluşan toleransların altına indirilebilmektedir (Gebhardt, 2003; Gibson et al., 2015; Hornick & Roland, 2013; Pham & Dimov, 2003; Richard et al., 2011).

Üç boyutlu baskı teknolojileri, hobi ve tüketici ürünleri alanında; müzik aletleri, oyuncaklar, dekoratif nesneler, cep telefonu aksesuarları ve kişisel kullanım ürünlerinin hızlı, düşük maliyetli ve kişiye özel olarak üretilmesine olanak sağlayarak kullanıcı odaklı üretim anlayışını güçlendirmiştir (Lupton, 2015; Rothfelder et al., 2023). Çin’de, büyük ölçekli üç boyutlu baskı teknolojileri

kullanılarak imento esaslı malzemelerle yapı elemanları ve konutların üretilmesine yönelik uygulamaların başlatılması, katmanlı imalatın inşaat sektöründe alternatif ve yenilikçi bir üretim yöntemi olarak değeriendirilebileceğini göstermektedir. Bu uygulamalar, yapı üretiminde inşaat süresinin kısaltılması, malzeme israfının azaltılması ve tasarım esnekliğinin artırılması gibi avantajlar sunarak, dijital ve sürdürülebilir yapı üretim süreçlerine geçiş açısından önemli bir örnek oluşturmaktadır (Buswell et al., 2018; Rothfelder et al., 2023).

Eklemeli imalat, ticari ve askeri uçaklar, uzay uygulamaları ve füze sistemleri dâhil olmak üzere havacılık endüstrisinin tüm segmentlerinde önemli bir dönüşüm yaratmaktadır. Bu dönüşüm, katmanlı imalatın karmaşık geometrilere sahip parçaları üretebilmesi, malzeme israfını ve montaj ihtiyacını azaltarak üretim maliyetlerini düşürmesi ve kısa teslim süreleriyle yüksek performanslı malzemelerden parça üretimine olanak sağlamasından kaynaklanmaktadır. Bugüne kadar Boeing, 16 ticari ve askeri uçakta on binlerce katmanlı imalat parçasını (yaklaşık 200 farklı metal dışı parça dâhil) kullanmış ve yakın gelecekte uçak başına üç milyon ABD dolarına varan tasarruf sağlayabilecek titanyum katmanlı imalat parçalarının üretimine başlamıştır. GE Aviation, LEAP motorları için her yıl binlerce metal katmanlı imalat yakıt nozulu üretirken, Airbus metal katmanlı imalat braketleri ve tahliye borularını uçaklarında kullanmaktadır. Havacılık sektöründe katmanlı imalatın başlıca kullanım alanları hızlı prototipleme, takım üretimi, onarım ve özellikle metal, plastik, seramik ve kompozit malzemelerden nihai parça üretimini kapsayan doğrudan dijital imalat (DDM) olup, günümüzde en hızlı büyüyen uygulama alanı DDM'dir; metal parçalar için yönlendirilmiş enerji biriktirme ve toz yataklı füzyon, metal olmayan parçalar için ise fotopolimerizasyon, malzeme püskürtme ve malzeme ekstrüzyonu en yaygın kullanılan teknolojilerdir (Najmon et al., 2019).

3B Baskı Teknolojileri ve Malzeme Türleri

Eriyik birikim modelleme (FDM), termoplastik polimerlerin cam geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığının üzerine ısıtılarak ekstrüde edilmesine dayanan, özellikle akrilonitril bütadien stiren (ABS), polilaktik asit (PLA) ve polikarbonat (PC) gibi malzemelerin kullanıldığı en yaygın katmanlı imalat yöntemlerinden biridir (Sandanamsamy et al., 2023; Zhou et al., 2020). FDM prosesinde kullanılan polimerlerin viskozite davranışı, eriyik akış indeksi, kristalinlik derecesi ve termal bozunma sıcaklığı, filamentin ekstrüzyon kararlılığını ve katmanlar arası bağlanmayı doğrudan etkilemektedir (Acierno & Patti, 2023; Sun et al., 2008). Biyobozunur polimerler arasında yer alan PLA, poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poliglikolik asit (PGA), uygun erime sıcaklıkları, yarı kristalin yapıları ve kontrollü bozunma kinetikleri sayesinde FDM ile işlenebilirlik göstermekte; özellikle PLA'nın yüksek rijitliği ve düşük büzülme oranı, PCL'nin ise düşük erime sıcaklığı ve yüksek sünekliği, biyomedikal ve sürdürülebilir üretim uygulamaları için önemli avantajlar sunmaktadır (Farah et al., 2016; Woodruff & Hutmacher, 2010). Bu polimerlerin biyoyumlulukları ve ayarlanabilir mekanik özellikleri, FDM tabanlı doku mühendisliği iskeleleri ve biyomedikal prototiplerin üretiminde yaygın olarak tercih edilmelerine olanak sağlamaktadır (Kumar et al., 2024; Murphy & Atala, 2014).

Havacılık ve savunma sanayinde titanyum ve nikel esaslı süper alaşımlar; tıp alanında ise biyoyumlu metal ve seramikler (ör. titanyum alaşımları) katmanlı imalatla yüksek hassasiyetle üretilebilmektedir. Hollanda merkezli MX3D tarafından gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında, metal esaslı katmanlı imalat teknolojisi kullanılarak üretilen üç boyutlu yazıcıyla basılmış bisiklet kadroları, bu teknolojinin mühendislik tasarımı, yapısal dayanım ve fonksiyonel son ürün üretimindeki potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır (Gomez-Jauregui et al., 2023). Metal esaslı

katmanlı imalat teknolojileri, son on yılda önemli ölçüde gelişmiş ve özellikle sıvı yakıtlı roket motorlarında geleneksel üretim yöntemlerine etkili bir alternatif hâline gelmiştir. Bu teknoloji, karmaşık metal bileşenlerin üretiminde maliyet ve üretim süresini azaltırken, parça sayısını düşürerek güvenilirliği artırmakta ve geleneksel yöntemlerle üretilemeyen tasarımların gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. NASA Marshall Uzay Uçuş Merkezi, 2010 yılından itibaren seçici lazer ergitme (SLM) başta olmak üzere çeşitli metal katmanlı imalat yöntemlerini kullanarak roket motoru bileşenleri üretmiş ve bu bileşenlerin bir kısmını başarıyla sıcak ateş testlerinden geçirmiştir. Bu çalışmalar, katmanlı imalatın uzay ve roket teknolojilerindeki yüksek potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır (Gradl et al., 2018).

Tıbbi ve Biyomedikal Uygulamalar

Eklemeli üretim (3D baskı), birçok disiplinde yenilikçi uygulamaların önünü açarken, biyolojik olarak uyumlu malzemeler ve canlı hücrelerin kullanımıyla fonksiyonel dokuların üretilmesini mümkün kılmıştır. Bu yaklaşımın bir uzantısı olan 3D biyobaskı, rejeneratif tıpta doku ve organ ihtiyacının karşılanmasına yönelik önemli bir potansiyel sunmaktadır. Ancak 3D biyobaskı, malzeme seçimi, hücre türleri ve canlı hücrelerin hassasiyeti gibi ek teknik zorluklar içerdiğinden, mühendislik ve yaşam bilimleri alanlarının bütüncül entegrasyonunu gerektirmektedir. Günümüzde 3D biyobaskı; deri, kemik, kıkırdak ve vasküler yapılar gibi çeşitli dokuların üretiminde ve ayrıca araştırma ile ilaç geliştirme uygulamalarında başarıyla kullanılmaktadır (Murphy & Atala, 2014).

Princeton Üniversitesi'nde gerçekleştirilen bir çalışmada, insan kalçasından elde edilen hücreler ve gümüş nanoparçacıklar kullanılarak üç boyutlu baskı yöntemiyle biyonik bir insan kulağı üretilmiştir. Bu çalışmada biyolojik dokular ile elektronik

bileşenlerin birlikte basılması sayesinde, geleneksel elektronik sistemlerin iki boyutlu yapısından kaynaklanan entegrasyon sorunları aşılmıştır. Hücre içeren bir hidrojel yapı ile iletken özellik kazandırılmış malzemelerin birlikte kullanılması sonucu, insan kulağının anatomik yapısına uygun bir model elde edilmiş ve bu yapı içerisinde kıkırdak dokusu geliştirilmiştir. Üretilen biyonik kulak, radyo frekanslı sinyalleri algılayabilme yeteneği göstererek işitme fonksiyonuna ek yeni özellikler kazanmıştır (Mannoor et al., 2013). Bu örnek, üç boyutlu baskı teknolojisinin biyomedikal uygulamalar ve biyonik organ geliştirme alanında önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Eklemeli üretim teknolojileri, 1980'lerin ortalarında ortaya çıkmalarıyla birlikte kalıp ve takım gerektirmeden hızlı üretim imkânı sunarak birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak biyomedikal cihazlarda sıkı performans kriterleri ile tekrarlanabilirlik ve parça kalitesine ilişkin endişeler nedeniyle bu teknolojilerin kullanımı başlangıçta sınırlı kalmıştır. Son yıllarda eklemeli üretim teknolojilerinin kemik doku mühendisliği alanındaki uygulamaları artmış; özellikle üç boyutlu baskı (3DP), tasarlanmış şekle, kontrollü kimyasal bileşime ve birbirine bağlı gözenekli yapıya sahip iskelelerin doğrudan üretilebilmesi sayesinde öne çıkmıştır. Bazı 3D baskılı inorganik iskelelerin biyobozunur özellik göstermesi ve bölgeye özgü büyüme faktörü veya ilaç salımı sağlayabilmesi, bu sistemleri kemik doku mühendisliği için uygun hâle getirmiştir (Bose et al., 2013).

Rengier ve ark., bilgisayarlı tomografi ve manyetik rezonans görüntüleme verilerinden elde edilen hacimsel görüntülerin üç boyutlu baskı teknikleriyle fiziksel modellere dönüştürülmesinin, cerrahi planlama, protez tasarımı ve tıbbi eğitim uygulamalarında önemli avantajlar sağladığını; elde tutulabilir 3B modellerin hasta–hekim etkileşimini ve anatomik algıyı güçlendirdiğini rapor etmiştir (Rengier et al., 2010). Mitsouras ve ark., radyolojide ileri

görselleştirme tekniklerinin tanı ve klinisyenlerle iletişimde önemli bir rol oynadığını, ancak “Digital Imaging and Communications in Medicine” (DICOM) formatındaki görüntülerin dokunsal geri bildirim ve gerçek derinlik algısı sağlayan üç boyutlu (3B) basılı modellere dönüştürülmesine yönelik önemli bir gereksinim bulunduğunu belirtmiştir. Yazarlar, 3B baskı teknolojilerinin tıbbi alanda hızla yaygınlaştığını; girişimsel planlama ve implant üretimi amacıyla DICOM tabanlı 3B modellerin kullanımının önümüzdeki dönemde hızla artmasının beklendiğini vurgulamışlardır. Bununla birlikte, radyoloji kaynaklı 3B baskı uygulamalarında eğitim, malzeme ve ekipman seçimi, kılavuz eksikliği ve maliyet-fayda dengesi gibi zorlukların bulunduğu ifade edilmiştir. Bu bağlamda, radyologların 3B baskı teknolojileri, kullanılan malzemeler, mevcut klinik uygulamalar ve sağladığı klinik yararlar hakkında temel bilgiye sahip olmalarının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Mitsouras et al., 2015).

Sonuç

Üç boyutlu yazıcılar ve katmanlı imalat teknolojileri, üretim süreçlerinde dijitalleşme, esneklik ve yerelleşmeyi ön plana çıkararak sanayi ve imalat alanında önemli bir dönüşüm başlatmıştır. Bu teknolojiler, geleneksel üretim yöntemlerine kıyasla malzeme israfının azaltılması, enerji ve lojistik maliyetlerinin düşürülmesi ve tasarımdan ürüne geçiş süresinin kısaltılması gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Bu yönleriyle katmanlı imalat, günümüzde Endüstri 4.0 olarak tanımlanan üretim paradigmasının temel bileşenlerinden biri hâline gelmiştir.

Katmanlı imalat teknolojilerinin yaygınlaşması, yalnızca endüstriyel üretimi değil, aynı zamanda eğitim, Ar-Ge ve yerli üretim ekosistemini de doğrudan etkilemektedir. Özellikle teknik ve mesleki eğitim kurumlarında üç boyutlu tasarım, dijital üretim ve katmanlı imalat temelli ders içeriklerinin müfredata dâhil edilmesi,

nitelikli insan kaynağının yetiştirilmesi açısından stratejik bir önem taşımaktadır. Bu yaklaşım, öğrencilerin sanayiye daha hızlı uyum sağlamasına ve yenilikçi üretim süreçlerine katkı sunmasına olanak tanıyacaktır.

Her geçen gün katmanlı imalat için geliştirilen yeni malzemeler, yazıcı sistemlerinin proses tekrarlanabilirliğinin artması ve analiz-karakterizasyon yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte bu teknolojinin endüstriyel ölçekte kullanımının daha da yaygınlaşması beklenmektedir. Havacılık ve savunma sanayii gibi yüksek katma değerli sektörlerde, katmanlı imalatın parça üretimi, modernizasyon ve sistem entegrasyonu alanlarında uygulanması, firmaların rekabet gücünü ve küresel pazardaki konumunu güçlendirecektir. Bu kapsamda, uluslararası örneklerde olduğu gibi katmanlı imalat odaklı araştırma merkezlerinin ve iş birliklerinin oluşturulması, ülkemiz açısından önemli bir fırsat sunmaktadır.

Üç boyutlu baskı ve katmanlı imalat teknolojilerinin biyomalzemeler ve sürdürülebilir üretim yaklaşımlarıyla bütünleşmesi, sanayi ve tıp alanlarında yüksek katma değerli çözümlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle biyobozunur polimerlerin kullanımı ve doku mühendisliği uygulamalarındaki ilerlemeler, bu teknolojilerin rejeneratif tıp, kişiselleştirilmiş tedavi ve çevre dostu üretim süreçlerinde stratejik bir rol üstlenmesine katkı sunmaktadır. Bu gelişmeler, katmanlı imalatın gelecekteki önemini daha da artırmaktadır.

Sonuç olarak, katmanlı imalat ve üç boyutlu yazıcı teknolojilerinin ülkemizde yaygınlaştırılması; eğitim, sanayi, Ar-Ge ve yerli üretim ekosisteminin birlikte geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu teknolojilerin stratejik bir bakış açısıyla desteklenmesi ve biyomalzeme temelli sürdürülebilir yaklaşımlarla bütünleştirilmesi, yüksek katma değerli ürünlerin geliştirilmesi, teknolojik bağımsızlığın artırılması ve geleceğin sanayi altyapısının oluşturulması açısından kritik öneme sahiptir.

Kaynakça

- Acerno, D., & Patti, A. (2023). Fused Deposition Modelling (FDM) of Thermoplastic-Based Filaments: Process and Rheological Properties—An Overview. In *Materials* (Vol. 16, Issue 24). <https://doi.org/10.3390/ma16247664>
- Bose, S., Vahabzadeh, S., & Bandyopadhyay, A. (2013). Bone tissue engineering using 3D printing. In *Materials Today* (Vol. 16, Issue 12). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.017>
- Buswell, R. A., Leal de Silva, W. R., Jones, S. Z., & Dirrenberger, J. (2018). 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research. In *Cement and Concrete Research* (Vol. 112). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006>
- Chen, D. X. B. (2024). Extrusion bioprinting of scaffolds for tissue engineering. In *Extrusion Bioprinting of Scaffolds for Tissue Engineering*. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-72471-8>
- Edwards, K. L. (2002). Rapid manufacturing — the technologies and applications of rapid prototyping and rapid tooling: D.T. Pham, S.S. Dimov, Springer-Verlag, 2001. ISBN: 1-85233-360-X, 214 pages, £55/US\$89.95. *Materials & Design*, 23(3).
- Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- Frazier, W. E. (2014). Metal additive manufacturing: A review. In *Journal of Materials Engineering and Performance* (Vol. 23, Issue 6). <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>

- Gebhardt, A. (2003). *Rapid prototyping*. Munich : Hanser Publishers ; Cincinnati : Hanser Gardener Publications. <https://searchworks.stanford.edu/view/5495115>
- Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition. In *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Second Edition*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
- Gomez-Jauregui, V., Vigil-Fernández, C., Manchado, C., & Otero, C. (2023). Generative Design in Bicycle Frames: A Review. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. https://doi.org/10.1007/978-3-031-15928-2_60
- Gradl, P. R., Greene, S. E., Protz, C., Bullard, B., Buzzell, J., Garcia, C., Wood, J., Cooper, K., Hulka, J., & Osborne, R. (2018). Additive manufacturing of liquid rocket engine combustion devices: A summary of process developments and hot-fire testing results. *2018 Joint Propulsion Conference*. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4625>
- Hornick, J., & Roland, D. (2013). *Many 3D Printing Patents Are Expiring Soon: Here's A Round Up & Overview of Them - 3D Printing Industry*. [Online] 3dprintingindustry.com.
- Hutmacher, D. W. (2000). Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. *Biomaterials*, 21(24). [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00121-6)
- Jia, Z., Xu, X., Zhu, D., & Zheng, Y. (2023). Design, printing, and engineering of regenerative biomaterials for personalized bone healthcare. In *Progress in Materials Science* (Vol. 134). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101072>

- Jin, S., Xia, X., Huang, J., Yuan, C., Zuo, Y., Li, Y., & Li, J. (2021). Recent advances in PLGA-based biomaterials for bone tissue regeneration. In *Acta Biomaterialia* (Vol. 127). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.067>
- Kara, N. (2013). Havacılıkta katmanlı imalat teknolojisinin kullanımı. *Mühendis ve Makina*, 54(636), 71–73.
- Kumar, P., Shamim, Muhtaba, M., Ali, T., Bala, J., Sidhu, H. S., & Bhatia, A. (2024). Fused Deposition Modeling 3D-Printed Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications: A Review. In *Annals of Biomedical Engineering* (Vol. 52, Issue 5). <https://doi.org/10.1007/s10439-024-03479-z>
- Lupton, D. (2015). 3D Printed Self Replicas: Personal Digital Data Made Solid. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.2645489>
- Mannoor, M. S., Jiang, Z., James, T., Kong, Y. L., Malatesta, K. A., Soboyejo, W. O., Verma, N., Gracias, D. H., & McAlpine, M. C. (2013). 3D printed bionic ears. *Nano Letters*, 13(6). <https://doi.org/10.1021/nl4007744>
- Mitsouras, D., Liacouras, P., Imanzadeh, A., Giannopoulos, A. A., Cai, T., Kumamaru, K. K., George, E., Wake, N., Caterson, E. J., Pomahac, B., Ho, V. B., Grant, G. T., & Rybicki, F. J. (2015). Medical 3D printing for the radiologist. *Radiographics*, 35(7). <https://doi.org/10.1148/rg.2015140320>
- Murphy, S. V., & Atala, A. (2014). 3D bioprinting of tissues and organs. In *Nature Biotechnology* (Vol. 32, Issue 8). <https://doi.org/10.1038/nbt.2958>
- Najmon, J. C., Raecis, S., & Tovar, A. (2019). Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace

- industry. In *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814062-8.00002-9>
- Pham, D. T., & Dimov, S. S. (2003). Rapid prototyping and rapid tooling - The key enablers for rapid manufacturing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 217(1).
<https://doi.org/10.1243/095440603762554578>
- Rengier, F., Mehndiratta, A., Von Tengg-Kobligk, H., Zechmann, C. M., Unterhinninghofen, R., Kauczor, H. U., & Giesel, F. L. (2010). 3D printing based on imaging data: Review of medical applications. In *International Journal of Computer Assisted Radiology and Surgery* (Vol. 5, Issue 4).
<https://doi.org/10.1007/s11548-010-0476-x>
- Richard, E., Mead, B., Zlotnikov, E., Park, H., Us, N. J., Haders, D., & Nj, S. (2011). Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. *US Patent 4,575,330*, 2(12).
- Rothfelder, R., Nahr, F., & Chechik, L. (2023). A Brief History of the Progress of Laser Powder Bed Fusion of Metals in Europe. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 145(10).
<https://doi.org/10.1115/1.4062788>
- Sandanamsamy, L., Harun, W. S. W., Ishak, I., Romlay, F. R. M., Kadirgama, K., Ramasamy, D., Idris, S. R. A., & Tsumori, F. (2023). A comprehensive review on fused deposition modelling of polylactic acid. In *Progress in Additive Manufacturing* (Vol. 8, Issue 5). <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00356-w>
- Segaran, N., Saini, G., Mayer, J. L., Naidu, S., Patel, I., Alzubaidi, S., & Oklu, R. (2021). Application of 3d printing in preoperative planning. In *Journal of Clinical Medicine* (Vol. 10, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/jcm10050917>

- Sun, Q., Rizvi, G. M., Bellehumeur, C. T., & Gu, P. (2008). Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, 14(2). <https://doi.org/10.1108/13552540810862028>
- Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 35, Issue 10). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- Zein, I., Hutmacher, D. W., Tan, K. C., & Teoh, S. H. (2002). Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 23(4). [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00232-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00232-0)
- Zhou, Y. G., Zou, J. R., Wu, H. H., & Xu, B. P. (2020). Balance between bonding and deposition during fused deposition modeling of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene composites. *Polymer Composites*, 41(1). <https://doi.org/10.1002/pc.25345>

BÖLÜM 2

METAL İÇEREN İLETKEN POLİMERLER

ZUHAL YOLCU¹
MURAT YOLCU²

Giriş

Doğal malzemeler, yüksek mekanik dayanım, düşük yoğunluk ve esneklik gibi mühendislik uygulamaları açısından önemli fiziksel özellikler sergilemektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerin doğada oluşmuş karmaşık mikro ve makro yapılarının, endüstriyel ölçekte ve kontrollü koşullar altında doğrudan kullanımı sınırlıdır. Bunun temel nedeni, doğal sistemlerde bulunan bu fonksiyonel yapıların taklit edilmesi ve optimize edilmesi için ileri üretim teknikleri ile yüksek düzeyde teknolojik altyapıya ihtiyaç duyulmasıdır. İlk dönemlerde deri, kemik, ahşap ve selüloz bazlı lifler gibi doğal organik malzemelerden yararlanılmış olsa da, artan performans gereksinimleri ve seri üretim ihtiyacı karşısında bu malzemelerin yetersiz kaldığı anlaşılmıştır. Bu doğrultuda, malzeme bilimi alanındaki çalışmalar sentetik malzemelerin tasarlanmasına

¹ Doç. Dr., Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Orcid: 0000-0001-7761-122X

² Prof. Dr., Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Orcid: 0000-0003-3477-3792

yönelmiş ve bu alanda kayda değer ilerlemeler sağlanmıştır. Günümüzde yaygın biçimde kullanılan naylon, kauçuk, plastikler ve polivinil klorür (PVC) gibi polimer esaslı malzemeler, kontrollü sentez ve mühendislik yaklaşımlarıyla geliştirilen yapay materyallerin başlıca örnekleridir. Polimerler, moleküler yapılarına bağlı olarak ayarlanabilir mekanik özellikler sunmaları ve düşük maliyetli üretime olanak sağlamaları nedeniyle, endüstriyel ve günlük uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Naylon poşetlerden otomotiv lastiklerine, oyuncaklardan ayakkabı tabanlarına kadar çok sayıda ürünün temel bileşeni olan bu malzemeler, genel olarak elektriksel yalıtkan davranış göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde elektrik iletim sistemlerinde kullanılan kablolar, kısa devre ve elektriksel kaçakları önlemek amacıyla polimer esaslı yalıtım tabakaları ile kaplanmaktadır. Ayrıca polimerlerin yüksek esneklik ve şekil verilebilirlik göstermeleri, mekanik ve elektriksel uygulamalarda tercih edilmelerinin önemli nedenlerinden biridir (Alcacer, 1987).

Gelişen teknolojiler, sahip oldukları fonksiyonel gereksinimler doğrultusunda yeni ve ileri teknolojik malzemelere olan ihtiyacı her geçen gün artırmaktadır. Bu bağlamda malzeme bilimi; polimerler, seramikler, metaller ve kompozitler gibi farklı malzeme sınıflarını kapsayan, fizik, kimya ve mühendislik disiplinlerinin kesişiminde yer alan bir bilim dalı olması nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Özellikle nanoteknolojideki gelişmeler, malzemelerin atomik ve moleküler ölçekte tasarlanmasına olanak sağlayarak belirli uygulamalara yönelik optimize edilmiş özelliklere sahip malzemelerin üretilmesini mümkün kılmıştır. Günümüzde üzerinde yoğun olarak çalışılan ileri teknolojik malzemeler arasında iletken polimerler önemli bir yer tutmaktadır. Bu malzemeler; ayarlanabilir elektriksel iletkenlikleri, hafiflikleri ve işlenebilirlikleri nedeniyle malzeme bilimciler, kimyacılar ve fizikçiler tarafından yoğun ilgi görmektedir. İletken

polimerler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda optik ve elektronik devreler, ışık yayan sistemler, elektrokromik cihazlar, şarj edilebilir piller ve çeşitli sensör uygulamaları gibi pek çok teknolojik ürün geliştirilmiştir (Skotheim & Reynolds, 2007; Wallace & ark., 2009; Mortimer, 2011; Callister & Rethwisch, 2020).

İletken Polimerler

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kovalent bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesi, çok ve parça anlamına gelen “poly” ve “meros” kelimelerinin bileşimidir. Polimerlerde tekrarlanan birimlere “mer” veya “monomer” adı verilir. Az sayıda tekrarlanan birim içeren, molekül ağırlığı 500–600 civarında olan moleküllere “oligomer” adı verilir. Makro molekül de denilen bir polimer molekülünde, bu tekrarlanan birimler yüzlerce veya binlerce olabilir (Pişkin, 1987).

İletken polimerler, normalde sadece metallerin gösterdiği iletkenlik özelliklerine sahip olabilen organik materyallerdir. İletken ise, elektrik yükünü taşıyabilme yeteneği olan materyallere denir (Liu & ark., 2003).

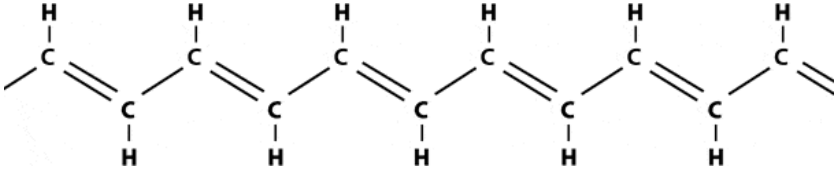
İletkenlik (G) = Akım Yoğunluğu/Elektrik Alan

$G = 1/R = I/V$ Birimi; Sm^{-1} ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de)

π -konjuge polimerler; bir polimerin iletken olabilmesi için polimer zinciri boyunca sürekli değişen tek ve çift bağlara sahip olması gerekir. Bu durum konjugasyon olarak bilinir ve polimere de “konjuge olmuş polimer” denir. Tüm tek bağlar ve çift bağdaki bir bağ aşırı derecede kuvvetlidir (sigma bağı). Çift bağlardan diğeri ise zayıf pi bağı olarak bilinir. Pi bağları konjuge polimerlere yarı iletkenlik özelliği verir. Dolayısıyla sadece konjuge olmuş polimerler elektriği iletebilir (Shaw & Marin, 2002).

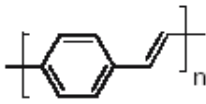
En basit konjuge polimer 1958 yılında Natta tarafından sentezlenen (Natta, Mazzanti & Corradini, 1958), vinil monomerleri sınıfının bir üyesi olan poliasetilendir (Şekil 1.). Şekil 2.'de en çok bilinen iletken polimerler gösterilmiştir (Wolf, 2006).

Şekil 1. Poliasetilen



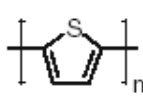
Kaynak: <https://www.cleanpng.com/png-polyacetylene-chemistry-polymer-plastic-material-2031022/>

Şekil 2. Yaygın olarak bilinen π -konjuge polimerler



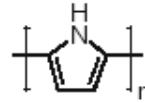
poly(phenylene-vinylene) (PPV)

P1



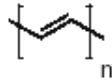
polythiophene (PTh)

P2



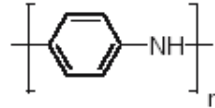
polypyrrole (PPy)

P3



polyacetylene (PA)

P4



polyaniline (PAN)

P5

Kaynak: Wolf, 2006

İletken Polimerlerin Keşfi ve Tarihi Gelişimi

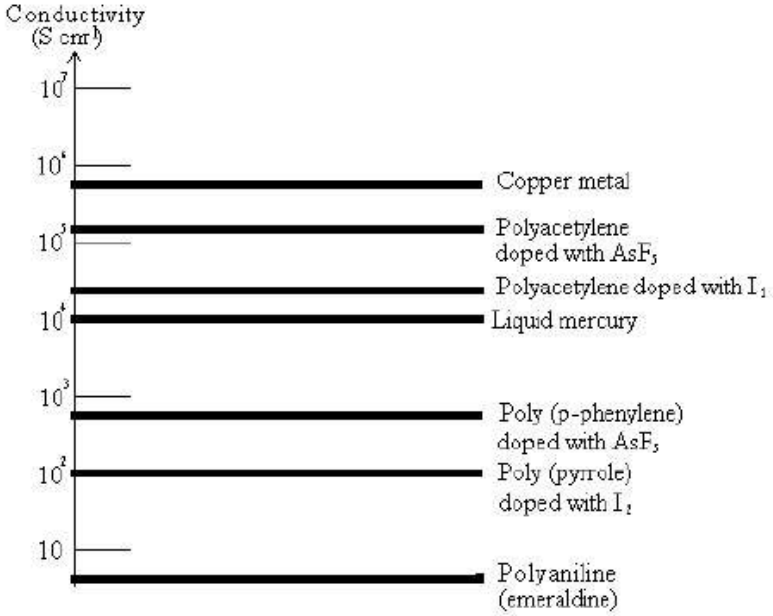
Uzun yıllardır konjuge polimerler olarak bilinen, pi bağ sistemleri uzaysal olarak genişlemiş olan polimerler, 1970'lerin ortalarına kadar araştırmacıların dikkatini çekmemişlerdir. Karbon temelli polimerlerin kesin bir şekilde yalıtkan olduğu düşünülmektedir ve plastik maddelerin elektriği iletebileceği fikri pek mantıklı gelmemiştir. Gerçekten de plastikler elektronik endüstrisinde yalıtıcı olarak aşırı miktarda kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin sadece yalıtkan ve ambalaj malzemesi olarak dar bir alanda kullanımı iletken polimerlerin keşfi ile hızlı bir şekilde değişmiştir.

1977 yılında Shirakawa, Macdiarmid ve Heeger tarafından organik polimerlerin metalik iletkenlik özelliği keşfedilmiştir. Poliasetilen filmleri, klor, brom ve iyot gibi halojen buharlarıyla etkileşime sokulduğunda, başlangıçtaki elektriksel iletkenliklerine kıyasla yaklaşık 10^9 katlık bir iletkenlik artışı gösterebilmektedir. Bu yolla poliasetilenin iletkenliği 10^3 Scm^{-1} 'e kadar çıkarılmıştır (Chiang & ark., 1977). Bakır metalinin iletkenliği ise, 10^6 Scm^{-1} civarındadır (Şekil 3.). Bu keşif iletken polimerlerle ilgili araştırmaların hızla artmasına neden olmuştur.

Shirakawa, Macdiarmid ve Heeger bu büyük başarılarından dolayı 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8961-the-nobel-prize-in-chemistry-2000/>).

İletken polimerler alanındaki önemli gelişmelerden biri, Diaz'ın 1979 yılında pirol monomerini elektrokimyasal oksidasyon yoluyla polimerleştirerek polipirolü sentezlemesiyle gerçekleşmiştir. Elektrot yüzeyinde anot üzerinde oluşan polipirol filminin, yüzeyden ayrılarak bağımsız bir film halinde elde edilmesi sonrasında yapılan ölçümler, bu malzemenin iletkenliğinin yaklaşık 100 Scm^{-1} düzeyine ulaştığını ortaya koymuştur (Diaz, Kanazawa & Gardini, 1979).

Şekil 3. Bazı metal ve iletken polimerlerin logaritmik iletkenliği



Kaynak: Li, Lu & Wong, 2010

İletkenlik ve Yük Taşınması

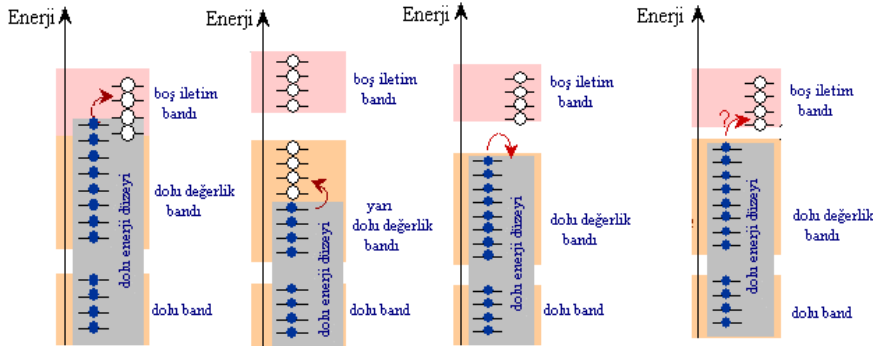
Katı hâlde bulunan malzemeler, elektriksel davranışlarına bağlı olarak iletken, yalıtkan ve yarı iletken sınıflarına ayrılmaktadır. Elektrik akımının taşınması, sistemde bulunan elektronlar ya da iyonlar aracılığıyla gerçekleşebilmektedir. Bu bağlamda iletkenlik mekanizması, yük taşıyıcı türüne bağlı olarak elektronik iletkenlik ve iyonik iletkenlik şeklinde iki temel grupta değerlendirilmektedir. İyonik iletkenlikte, elektrik akımının iletimi katı yapı içerisinde hareket edebilen katyon veya anyonların göçü yoluyla sağlanmaktadır.

İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait enerji bant yapıları şematik olarak Şekil 4'te gösterilmektedir. Bu bant

diyagramlarında, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı, malzemenin elektriksel iletkenlik davranışını belirleyen temel parametrelerden biridir. Metalik iletkenlerde (Şekil 4a ve 4b), enerji bantlarının örtüşmesi ya da yasak bandın yok denecek kadar küçük olması nedeniyle, elektronlar herhangi bir dış etkiye ihtiyaç duyulmadan iletim bandına geçebilmekte ve elektrik akımı kolaylıkla sağlanmaktadır. Buna karşılık, yalıtkan malzemelerde değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkının oldukça büyük olması, elektronların iletim bandına yükselmesini engellemekte ve bu nedenle elektriksel iletim gerçekleşmemektedir. Yarı iletkenlerde ise bu iki bant arasındaki yasak band genişliği görece küçük olup, sıcaklığın artırılması veya harici bir elektrik alan uygulanmasıyla elektronların iletim bandına geçmesi mümkün hâle gelmekte ve böylece akım oluşabilmektedir.

Yarı iletken malzemelerde akım taşınımı, baskın yük taşıyıcı türüne bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Elektronların çoğunluk taşıyıcı olduğu sistemler n-tipi yarı iletken olarak tanımlanırken, yük taşınımının pozitif yüklü boşluklar (hol) aracılığıyla gerçekleştiği yapılar p-tipi yarı iletken olarak adlandırılmaktadır.

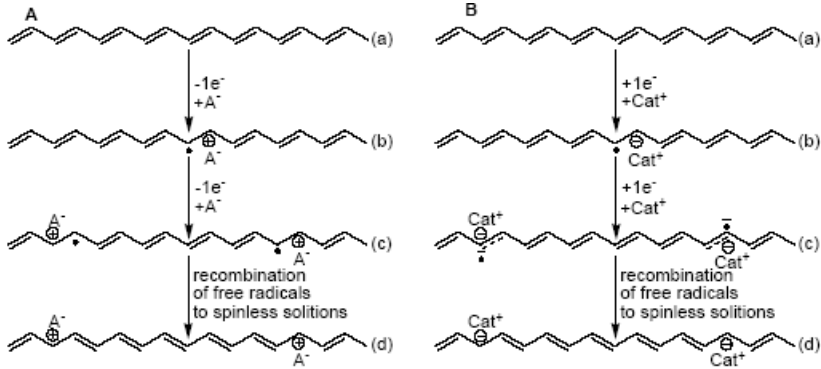
Şekil 4. Soldan sağa: iletken(a,b), yalıtkan(c) ve yarı iletkenlerin(d) temsili enerji düzeyleri



Kaynak: Pearson & Bardeen, 1949

Poliasetilen, saf hâlde bulunduğunda oldukça düşük bir elektriksel iletkenlik sergilemekte olup bu değer yaklaşık 10^{-5} Scm^{-1} mertebesinde. Bununla birlikte, iyot gibi yükseltgen ajanlarla gerçekleştirilen doplama işlemi sonucunda, poliasetilenin iletkenliği önemli ölçüde artmakta ve yaklaşık 10^3 Scm^{-1} düzeylerine ulaşabilmektedir. Yükseltgen türlerle doplanan polimer sistemleri p-tipi doplanmış yarı iletken olarak tanımlanırken, indirgen maddelerle doplanan yapılar n-tipi doplanmış yarı iletkenler olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 5), (Kaiser, 1989; Park & ark., 1984; Feldblum & ark., 1981; Su, Schrieffer & Heeger, 1979).

Şekil 5. Dop edilmiş poliasetilen (A) : p-tipi, (B) : n-tipi

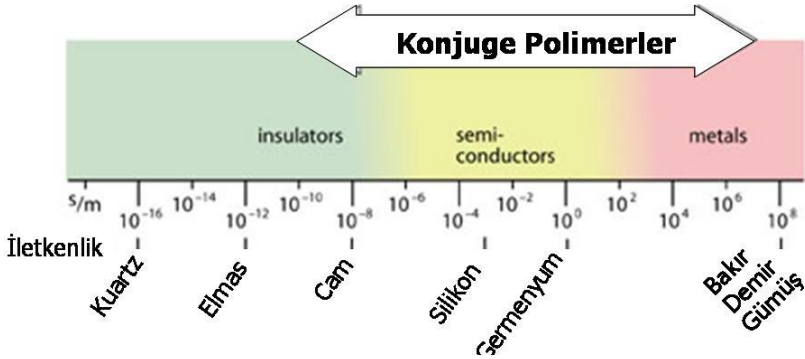


Konjuge polimerin indirgenme ve yükseltgenmesi elektrokimyasal olarak da gerçekleşebilir. Yükseltgenme seviyesindeki değişim pi-bağındaki elektron sayısının değişimini ifade eder. Yükseltgenme ile pi-bağından elektron uzaklaştırılırken, indirgenmeyle pi-bağına elektron katılır (Alcacer, 1987).

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının hem konsantrasyonları hem de hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için aşlar

kullanılmaktadır. Eğer, aşı kullanılmazsa, sadece termal uyarılmayla, yeni yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Ancak bu sefer de, bu yük taşıyıcılarının konsantrasyonu çok düşük olmakta ve bu tür polimerlerin iletkenliği yalıtkanlarınkine yakın olmaktadır. Bundan dolayı konjüge polimerlerin iletkenliği 10^{-10} Sm^{-1} 'den, 10^7 Sm^{-1} 'e kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir (Şekil 6.).

Şekil 6. Konjüge polimerlerin iletkenlik sıralaması

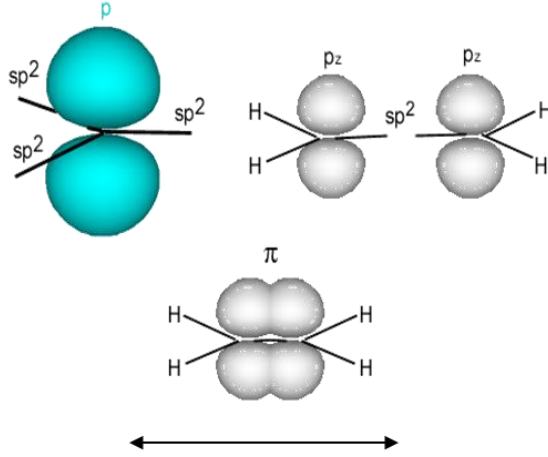


Kaynak: Alcacer, 1987

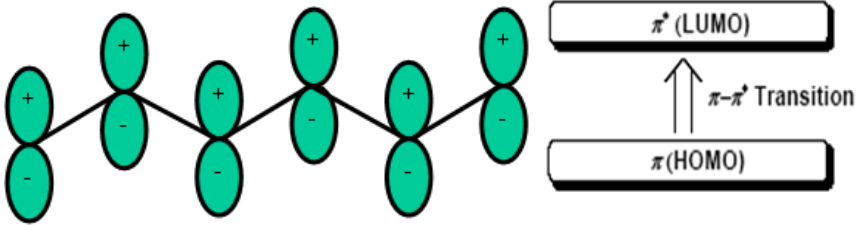
İletken Polimerlerde Band Teorisi

İletken polimerlerde iletkenlik ilk olarak band teorisi yardımı ile yapılmıştır. C=C bağındaki Pz orbitallerinin çakışması pi-bağı ve karışit pi-bağını meydana getirir (Şekil 7.). Daha düşük enerjili pi-bağı değerlik bandını, karışit pi-bağı ise iletkenlik bandını oluşturur. Böylece elektron yüksek enerjili dolu pi orbitalinden (DEYMO) (değerlik bandı), düşük enerjili boş karışit pi orbitaline (BEDMO) (iletim bandı) geçer ($\pi-\pi^*$ geçişi) (Şekil 8.). Kendiliğinden yarı iletken özellikte olan poliasetilende değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı 1,5 eV'dur (Heeger, 2001).

Şekil 7. P_z orbitalleri ile π -bağı oluşumu



Şekil 8. Sol: poliasetilende P_z orbitalleri ve sağ: π -bağında π - π^* elektronik geçişi



İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi

İletken polimerlerin sentezi için birkaç yol mümkündür. Bunlar;

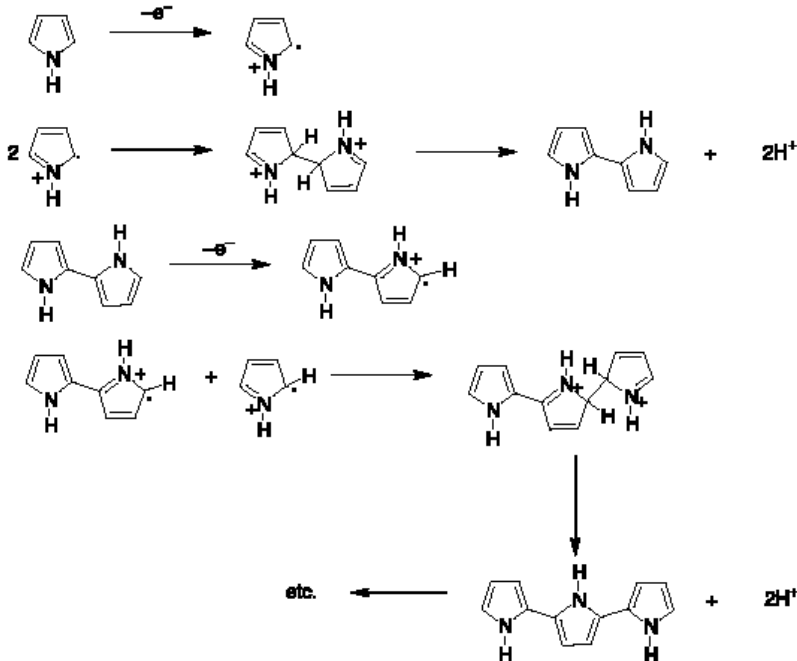
- Kondenzasyon
- Halka açılması
- Elektrokimyasal polimerleşmedir.

Elektrokimyasal olarak başlatılan polimerizasyonlarda iletken polimerler genellikle anot yüzeyinde yükseltgenme sonucunda büyümeye başlarlar. Çözelti içerisinde de belirli oranda polimer oluşabilir. Katot bölgesinde oluşan polimerizasyonlara daha ender rastlanır. Yükseltgenen monomer genellikle radikal katyon oluşturur ve yeni monomer katılmasını takibeden elektron aktarımları sonucunda yüzeyde artı yüklü polimer zincirleri oluşur (Mortimer, Dyer & Reynolds, 2006).

Elektrokimyasal Polimerleşme Mekanizması

Beş üyeli heteroaromatik bileşiklerin elektrokimyasal oluşum mekanizması şematik olarak Şekil 9’da sunulmaktadır.

Şekil 9. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon adımları



Kaynak: Mortimer, Dyer & Reynolds, 2006

Bu süreç, sulu ya da aprotik elektrolit ortamlarında, oksijen varlığı engellenmiş koşullar altında, monomerlerin anot üzerinde gerçekleşen oksidatif yükseltgenmesi ile başlamakta ve ardışık reaksiyon basamaklarıyla ilerlemektedir. Şekilde görüldüğü gibi radikal katyonlar dimerleşip tekrar yükseltgenmekte veya başka monomere katılıp sonra yükseltgenmektedir. Oluşan dikatyon iki proton kaybedip nötürleştikten sonra yükseltgenmeyle başlayan basamağa tekrar dönüşmekte ve bu mekanizma polimerleşme duruncaya kadar tekrarlanmaktadır (Mortimer, Dyer & Reynolds, 2006).

Elektrokimyasal Polimerleşmenin Avantaj ve Dezavantajları

Bu metotla ince filmler elde etmek oldukça kolaydır ayrıca filmin inceliği ve morfolojisi, potansiyel akım yoğunluğu ve birikim zamanı gibi elektrokimyasal parametreler tarafından kontrol edilebilir. Elektrot potansiyeli, çözücü ve destek elektrolit polimer filmin yapısına ve özellikle iletkenliğine etki eder. Buna ilaveten elektrokimyasal özellikler in-situ (yerinde) çalışılabilir ancak bu yöntemle çözünemez türden polimerler oluşur ve polimer filmlerin çözünememesi karakterizasyonunu zorlaştırabilir. Ayrıca çözünemeyen polimer filmin molekül ağırlığı tayini yapılamaz (Alcacer, 1987).

Metallopolimerler

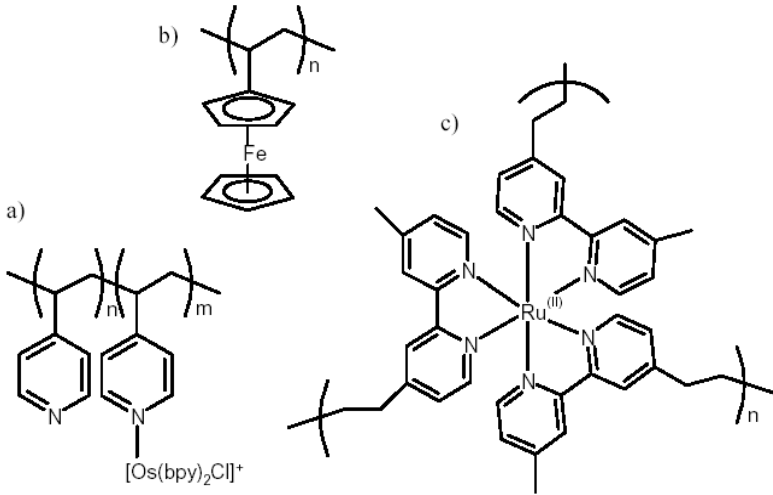
1980'lerin sonuna doğru organometalik bileşikler kullanılarak çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmeye başlanmıştır. Organometalik kimya en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanabilir. Bugün yeni malzemeler geliştirilmesinde ve işlenmesinde organometalik kimya çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan biri de

metallopolimerlerdir. Metallopolimerler redoks polimerler ve metal içeren iletken polimerler başlığı altında incelenebilir (Özkar, 1996).

Redoks Polimerler

Redoks polimerler elektrokimyasal olarak aktif olmayan polimer ana zincirine redoks aktif gruplar bağlı olan sınırlı hal iletkenleridir. Redoks aktif gruplar genellikle kovalent veya koordinasyon bağlarıyla bağlıdır.

Şekil 10. a) $[Os(bpy)_2Cl(Poli-4\text{-vinilpiridin})]^+$, b) $Poli(vinilferrosen)$, c) $Poli-[Ru(4\text{-metil-4'-vinil-2,2'-bipiridin})_3]^{2+}$



Kaynak: Bard & Faulkner, 2001

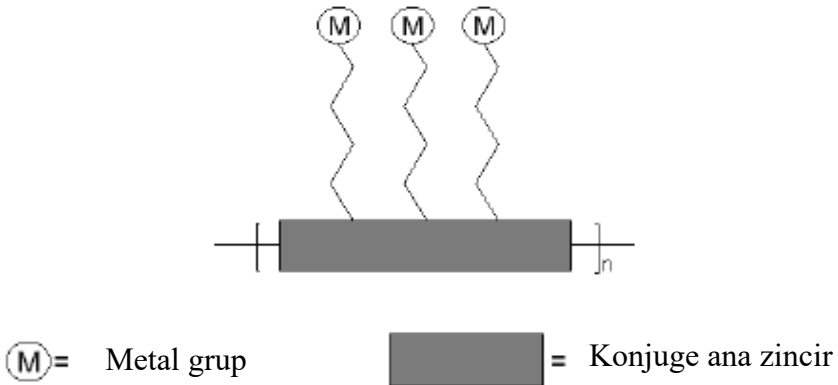
Bu materyallerde elektron taşınması komşu redoks grupları arasında ardışık olarak kendiliğinden elektron değiş tokuşu yoluyla meydana gelir (Majda, 1992). Bu yöntem “elektron zıplaması” olarak tanımlanmıştır. Film içindeki elektronötrallite iyonların

film/çözelti ara yüzeyinden karşılıklı olarak geçme yetkisi tarafından sağlanmaktadır. Şekil 11’de iyi bilinen 3 redoks polimer gösterilmiştir (Bard & Faulkner, 2001).

I. Tip Metallopolimerler

I. Tip Metallopolimerler, konjuge polimerin ana zincirine alkil grubu gibi doymuş bir bağlayıcı grup vasıtasıyla metal merkezinin zincirlenerek bağlanmasından oluşur. Bu durumda polimer ana zinciri başlıca iletken bir destek gibi davranır ve metal merkezinin özellikleri iletkenliği değiştirmez. Bağlayıcı grup elektronik olarak izoledir. Bazı kompleksler veya metal içeren gruplar konjuge olmuş bir polimer omurgasına zincilenebilir. Bunlar çeşitli siklam ve porfirin kompleksleri, ferrosen, bipiridil grupları, krown eter kompleksleri ve sülfonik asit tuzlarından oluşur. Bu tip polimerler çoğunlukla elektropolimerleşme ile elde edilir (Wolf, 2001).

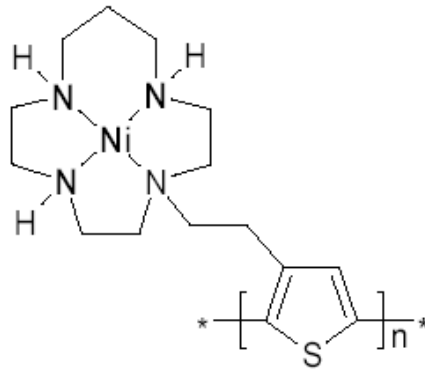
Şekil 11. I.Tip metal içeren iletken polimer



Kaynak: Wolf, 2001

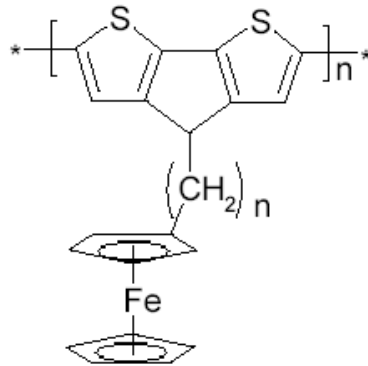
Şekil 12.'de metal-silam kompleksi içeren politiyofen türevi ve Şekil 13.'de ferrosen gruplu metallopolymer bu tip polimerlere örnek olarak verilmiştir (Zotti, Zecchin & Schiavon, 1996; Zotti, Zecchin & Schiavon, 1997). Bu örneklerde metal merkezleri ile konjuge polimer ana zinciri arasındaki bağlayıcı grup doymuş alkil gruplarıdır.

Şekil 12. Metal-silam kompleksli politiyofen türevi metallopolymer



Kaynak: Zotti, Zecchin & Schiavon, 1996

Şekil 13. Ferrosen gruplu metallopolymer



Kaynak: Zotti, Zecchin & Schiavon, 1999

II. Tip Metallopolimerler

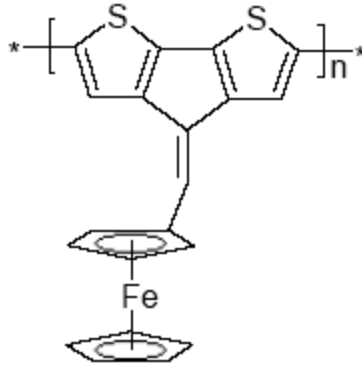
II. Tip Metallopolimerler, metal merkezi ve konjuge polimerin ana zincirinin (omurgasının) elektronik olarak eşleşmesinden oluşmuştur. Metal merkezi çoğunlukla konjuge bir bağlayıcı grup vasıtasıyla veya polimer ana zincirine direk olarak koordine olmuştur. Bu durumda metal ve polimer birbirinin özelliklerini direk olarak etkileyebilmektedir. Bu tip polimerlerde metal ve polimer ana zinciri arasındaki etkileşim güçlüdür (Pittman, Carraher & Reynolds, 1987). Bilinen II. tip iletken polimerler diimin polimerleri, ferrosen kompleksleri, bis(salisiliden)-metal kompleksleri, metallorotaksan ve politiyofen kompleksleridir.

Şekil 14. II.Tip metal içeren iletken polimer



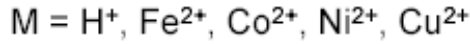
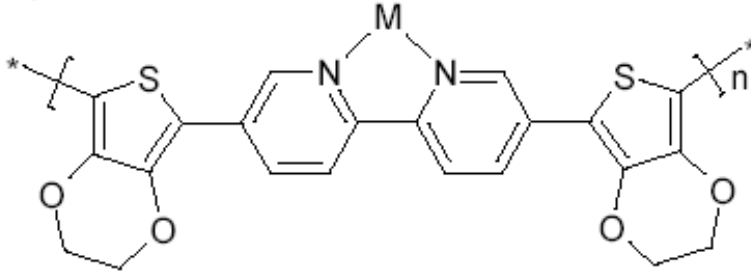
Kaynak: Wolf, 2001

Şekil 15. Ferrosen gruplu metallopolimer



Kaynak: Zotti, Zecchin & Schiavon, 1996

Şekil 16. Diimin-metal kompleksi içeren metallopolymer



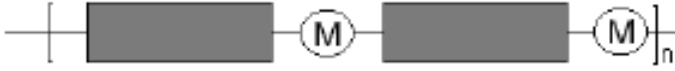
Kaynak: Zotti, Zecchin & Schiavon, 1996

Ferrosen gruplu metallopolymer (Şekil 15.) ve diimin-metal kompleksi içeren metallopolymer (Şekil 16.) II. Tip iletken polimerlere örnek olarak verilmiştir (Zotti, Zecchin & Schiavon, 1996; Zotti, Zecchin & Schiavon, 1999). Şekil 15’de verilen örnekte metal kompleksi ile polimer zinciri arasındaki bağlayıcı grup konjuge dir. II.tip metallopolymerde en yaygın kullanılan sentez yöntemi ise elektropolymerleşmedir (Wolf, 2001).

III. Tip Metallopolymerler

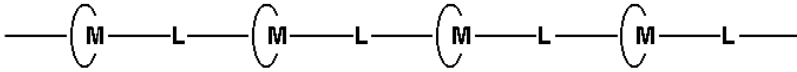
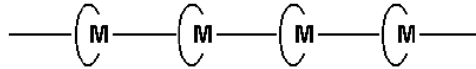
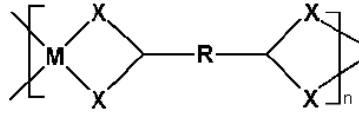
III. Tip Metallopolymerler, metal merkezleri direk olarak konjuge polimer içine yerleşmiştir. Bu biçimdeki düzenlenmede metal merkezi ve organik köprü arasında çok güçlü bir etkileşim mümkündür. Bu tip polimerlerin en önemli özelliği, metalin konjuge polimer zincirine bağlanmasıyla yük transfer oranının artmasıdır (Reddinger & ark., 1998).

Şekil 17. III. Tip metal içeren iletken polimer



Kaynak: Wolf, 2001

Şekil 18. III. Tip metallopolymer çeşitleri

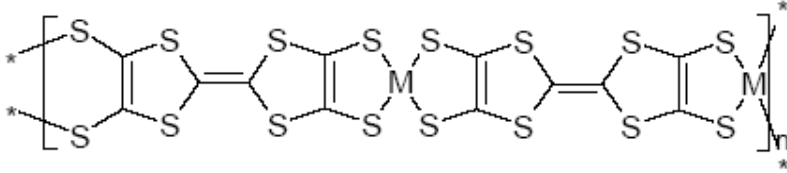


Kaynak: Reddinger & ark., 1998

III. Tip metallopolymerlerin üç ana türü vardır (Şekil 18.). Bunlar çizgisel veya 3 boyutlu olabilirler. Polymer zinciri direk metal-metal bağlarından veya ligant-metal etkileşiminden oluşmuş olabilir. Bu sistemlerin iletkenliği yarı iletkenlikten (10^{-4} Sm^{-1}) yüksek iletkenlik (10^5 Sm^{-1}) seviyesine çıkmıştır (Margolis, 1989). Böyle polimerlere örnek olarak poli(metal-tetra tiyookzalal)lar verilebilir. Bunlar; monomer birimleri 3 ile 8 arasında olan havada kararlı, çözünmez amorf tozlardan oluşan çizgisel polimerlerdir. İletkenlik değerleri nikel ve bakır polimerleri için 300 ile 4500 Sm^{-1} aralığındadır (Reynolds & ark., 1985).

Kimyasal olarak hazırlanmış iletken metallopolimere başka bir örnek olarak tetrasodyum tetratiyafülvalan tetratiyolat ile metal halojenürlerin reaksiyonu sonucu oluşan çözünmez, amorf polimer verilebilir (Şekil 19.).

Şekil 19. III.Tip metallopolimer çeşitleri



Kaynak: Engler & ark., 1978

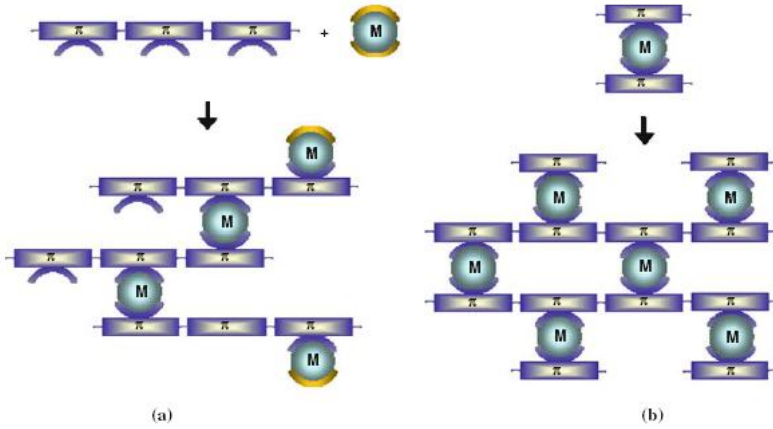
Bu polimer tek boyutlu sayılabilen bir iletkendir ve iletkenlik metal iyon varlığına çok bağlıdır (Rivera, Engler & Schumaker, 1979). Çeşitli metal iyonlar varlığındaki tipik iletkenlik değerleri aşağıdaki gibidir;

- Nikel (II) için 3000 Sm^{-1}
- Bakır (II) için 10 Sm^{-1}
- Demir (III) için 10^{-3} Sm^{-1}
- Platin için 1 Sm^{-1}
- Palladyum için $0,1 \text{ Sm}^{-1}$

III. Tip polimerlerin çoğu elektrokimyasal olarak sentezlenemez. Sadece tiyofen temelli polimer başarılı bir şekilde elektropolimerleştirilmiştir. Halka açılması ve kondenzasyon metotları III. Tip polimerleri sentezlemek için yaygın olarak kullanılır (Kingsborough & Swager, 1999).

Metallopolimerler çoğunlukla Şekil 20. (a)'da görüldüğü gibi ligant-değişim reaksiyonuyla kolayca oluşturulabileceği gibi buna alternatif olarak ligant-metal komplekslerinin polimerleştirilmesi yoluyla da hazırlanabilir (Şekil 20.(b)).

Şekil 20. Metallopolimer oluşumunun şematik gösterimi: (a) metalin ligant değişim yoluyla polimere katılması (b) metal kompleksin polimerleştirilmesi

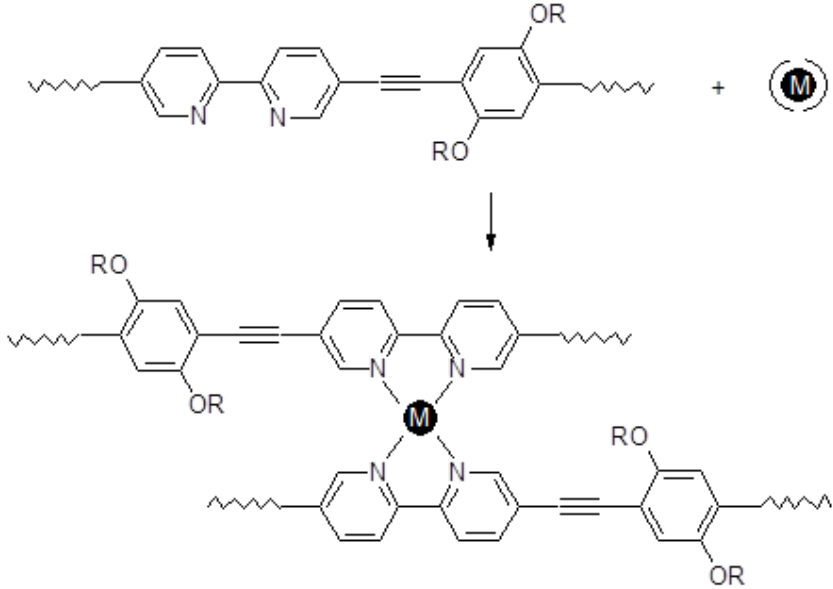


Kaynak: Kingsborough & Swager, 1999

Ligant değişim yoluyla sentezlenen metallopolimere örnek olarak 2,2'-bipiridin-içeren poli(*p*-fenilen etinilen)ler ve geçiş metal kompleksleri arasında ligant değişim yoluyla oluşturulan metallopolimer verilebilir (Şekil 21.).

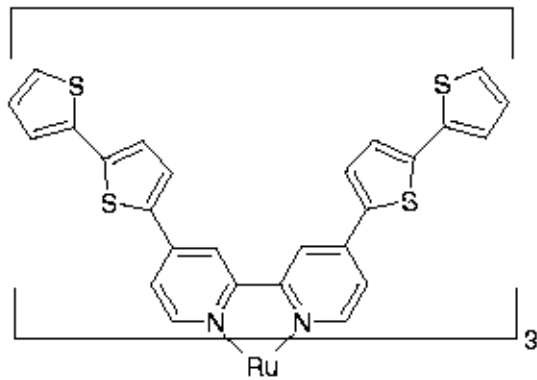
Metal kompleksin polimerleştirilmesi yoluyla sentezlenen metallopolimere örnek olarak politiyofen-Ru(bipy)₃ hibrit materyali verilebilir (Şekil 22.). Bu polimer Ru(bipy)₃ kompleksinin elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenmiştir (Weder, 2006).

Şekil 21. Poli(*p*-fenilen etinilen) içeren metallopolimer oluşumunun şematik gösterimi



Kaynak: Weder, 2006

Şekil 22. Politiyofen-Ru(bipy)₃ hibrit materyali

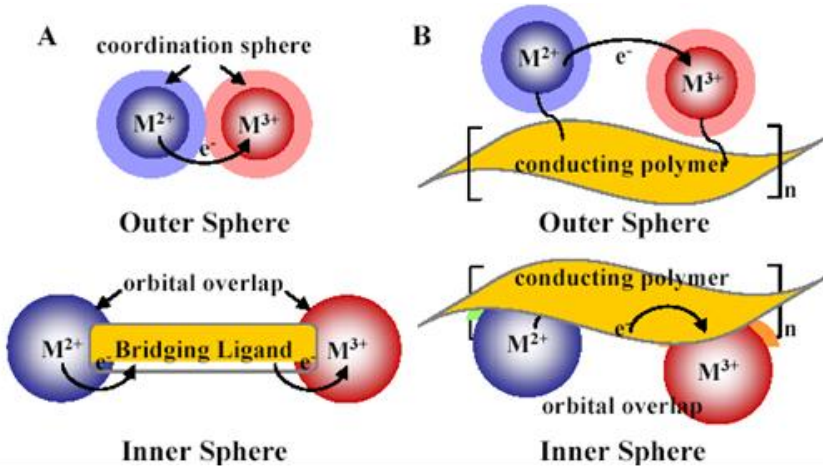


Kaynak: Weder, 2006

Metallopolymerlerde İletkenlik Mekanizması

Metallopolymerlerde iletkenlik, birbirinden farklı iki redoks iletkenlik mekanizması ile verilebilir. Klasik anorganik elektron transfer teorisiyle uyum içinde olarak değerlik tabakasındaki dış ve iç küre elektron transfer mekanizmaları sırasıyla şekilde gösterilmiştir. Şekil 23 (a)'da moleküler elektron transfer mekanizmaları (b)'de ise iletken polimer sistemlerdeki elektron transfer mekanizmaları gösterilmiştir (Atwood, 1997; Rodgers, 1994).

Şekil 23. (a) Moleküler elektron transfer mekanizması (b) İletken polimer sistemlerdeki elektron transfer mekanizması



Kaynak: Atwood, 1997; Rodgers, 1994

Dış küre elektron transfer mekanizmasından, elektronun direk metalden metale aktarılması (elektron zıplaması) sonucunda iletkenliğin sağlandığı görülmektedir. Bu mekanizma bilinen redoks polimerlerde olduğu gibidir. Moleküler sistemlerdeki gibi dış küre düzenlenmesinde metal merkezleri iletken polimere oldukça sık bağlanır ve her biri bağımsız koordinasyon kürelerine sahiptir.

İç küre elektron transfer mekanizmasında ise iletkenlik, elektronun metalden polimer zincire oradan da diğer metal iyonuna aktarılması sonucu sağlanmaktadır. Burada polimer zincir moleküler sistemlere benzer şekilde köprü ligant görevi görmektedir (Atwood, 1997; Rodgers, 1994).

Neden Metal İçeren İletken Polimerler

Konjuge polimerler ve geçiş metallerinden oluşan hibrit materyallerin büyük ilgi çekmesinin başlıca nedeni, geçiş metali ilavesiyle optik ve elektronik özelliklerinin istenen şekilde modifiye edilebilmesidir. Sadece metal-organik sistemlere özgü göze çarpan özellikler bulunmaktadır. Bunlar:

- Pi-konjuge elektron sistemi ile geçiş metali arasında güçlü elektronik etkileşim,
- Konjuge polimerler ve geçiş metal komplekslerinin zengin kimyası,
- Modern sentez metodları kullanılarak, yapısal olarak farklı materyal çeşitleri elde edilebilmesidir.

Metal-organik hibrit materyaller çok yönlü özelliklerinden dolayı gelecekte optik ve elektronik aygıtlarda kullanılabilecektir (Segura & Martin, 2000; Kraft, Grimsdale & Holmes, 1998; Ley & ark., 1997; Ley & ark., 1999).

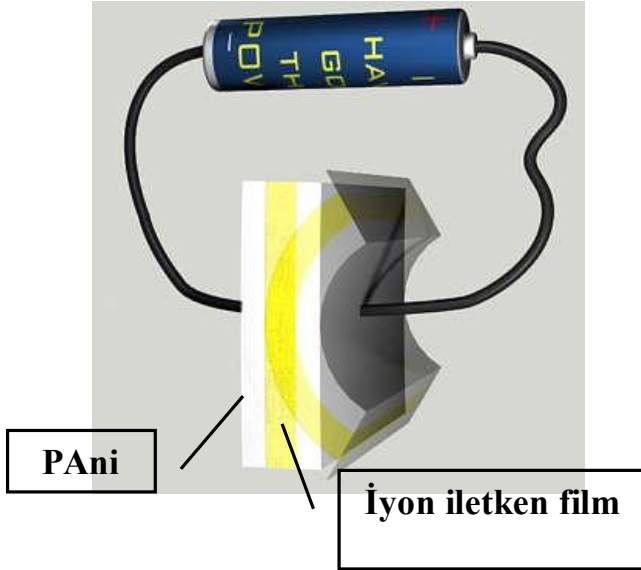
İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Poli(tiyofen) türevleri alan-tesirli transistör yapımında kullanılabilecek umut vaat eden iletken polimerlerdendir. Poli(piról) ise “stealth” adlı radara yakalanmayan hayalet uçakların dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. Ayrıca

bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında kararan “akıllı pencereler”de kullanımına imkan sağlamaktadır.

Polianilin, mikro kasların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Polianilin filmlerinin bir iyon iletken filmin çevresini (sandviç biçiminde) kuşatarak robotlar için yapay kas olarak davranması düşünülmektedir (Margolis, 1989).

Şekil 24. Mikro yapay kas



Kaynak: Margolis, 1989

İletken polimerlerin bunlardan başka kullanım alanları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Plastik hafızalar
- Elektronik mürekkepler
- Tekstil

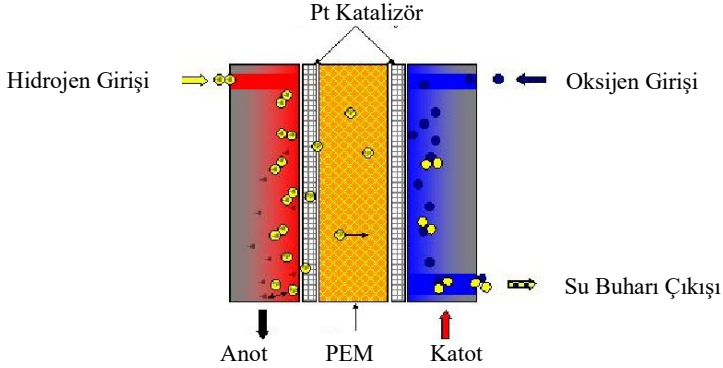
- Fotodedektörler
- Alan tesirli transistör (FET)
- Fotovoltaik hücreler
- Bateriler ve kapasitörler
- Hidrojen depolama aygıtları
- Organik güneş hücreleri
- Katalizörler
- Yakıt hücrelerinde anot
- Kimyasal ve biyolojik sensörler

Yakıt Hücrelerinde İletken Polimerler Ve Katalizörler

Yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan katalizör platindir. Fakat platin çok pahalı olduğundan genellikle palladyum, rutenyum, kobalt/azot kompleksleri ve son zamanlarda iridyum ve osmiyum ile aşılansarak kullanılmaktadır. Platinin pahalı olmasının yanı sıra dünyada oldukça az olması da bir dezavantajdır. Gerçek şudur ki; bütün kullanım alanları düşünüldüğünde proton değıştiren membranlı (PEM) yakıt hücrelerine yetecek kadar platin mevcut değildir. Bu nedenle yeni katalizörler geliştirilmesi gerekmektedir. Bunlardan biri de iletken polimerler olabilecektir (Wallace & ark., 2009).

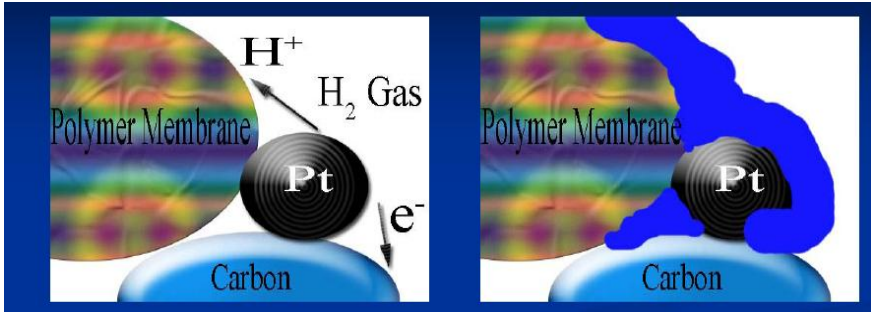
Şekil 25.'de hücre elemanları gösterilen bir yakıt pilinin çalışma prensibine göre H₂ gazının anot ile Pt katalizör ara yüzeyinde yükseltgenmesi gerekir. Bu nedenle kullanılan anotun gaz geçişine izin vermesi gerekmektedir.

Şekil 25. Bir yakıt pilinin hücre elemanları



Hidrojen gazının Pt katalizöre geldiğinde yükseltgenmesiyle oluşan H⁺ iyonu polimer membran tarafından taşınırken açığa çıkan elektronun ise polimer membrana geçmeden anot tarafından taşınması sağlanmalıdır. Bu nedenle anotun iletken bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu bilgiler ışığında iletken polimerlerin yakıt pillerinde kullanımı mümkün olabilecektir (Skotheim & Reynolds, 2007).

Şekil 26. Yakıt pili hücre elemanlarının temas yüzeyi



Sonuç

İletken polimerlerin geliştirilmesi, moleküler ölçekte fonksiyonel malzemelerin tasarlanmasına yönelik araştırmalara yeni bir boyut kazandırmıştır. Günümüzde ileri litografi teknikleri kullanılarak yaklaşık yüzlerce nanometre ölçeğinde elektronik yapılar üretilebilmesine rağmen, bu boyutlar atomik ve moleküler uzunluk ölçeklerinin hâlen oldukça üzerindedir. Bununla birlikte, klasik metal iletkenlerin nanoölçeğe indirgenmesi durumunda, yük taşıma mekanizmalarında meydana gelen değişimler nedeniyle istenen elektriksel davranışın sürdürülemediği bilinmektedir.

Bu bağlamda, nano ve moleküler elektronik uygulamalar için metal dışı iletken sistemlere olan ilgi artmıştır. İletken polimerler, boyut küçültmeye karşı görece kararlı elektriksel özellikler göstermeleri ve moleküler düzeyde tasarlanabilir yapılar sunmaları nedeniyle bu alanda güçlü adaylar olarak değerlendirilmektedir. Güncel kuramsal yaklaşımlar, bir elektronik devreye ait tüm fonksiyonların tek bir molekül içerisinde tanımlanabileceği olasılığı üzerine yoğunlaşmaktadır. Böyle bir yaklaşımın gerçekleştirilmesi durumunda, söz konusu moleküllerin iletken polimer temelli bağlantı elemanları aracılığıyla bir araya getirilmesi mümkün olacak ve devre boyutlarının nanometre mertebesinde atomik ölçeklere kadar indirgenmesi teorik olarak mümkün hâle gelecektir. Bu ölçek küçülmesinin, bilgi işleme hızları ve veri depolama yoğunluğunda birkaç büyüklük mertebesi artış sağlayabileceği öngörülmektedir.

Öte yandan, savunma sanayi ve uzay uygulamalarında kullanılan sistemlerde kütle azaltımı temel tasarım kriterlerinden biridir. Elektronik devreler ve enerji depolama bileşenlerinin polimer esaslı malzemelerle üretilmesi hâlinde, sistem ağırlığında önemli oranlarda düşüş sağlanabileceği değerlendirilmektedir. Uzun vadede, yapısal elemanları hafif alaşımlardan, mekanik bileşenleri yüksek dayanımlı plastiklerden ve elektronik altyapısı iletken

polimerlerden oluşan taşıt ve cihazların geliştirilmesi olası bir mühendislik senaryosu olarak görölmektedir.

Günümüzde iletken polimerlere yönelik araştırmalar, dünya genelinde birçok araştırma merkezi tarafından hem deneysel hem de teorik düzeyde sürdürölmektedir. Endüstriyel uygulamalara entegrasyonu henüz sınırlı olmakla birlikte, bu malzemeler akademik literatürde hızla büyüyen bir araştırma alanı oluştırmakta ve her yıl çok sayıda bilimsel çalışmaya konu olmaktadır. Bu doğrultuda, iletken polimerlerin gelecekte nanoölçekli ve moleküler elektronik teknolojilerinde stratejik bir rol üstlenmesi beklenmektedir.

Kaynakça

Alcacer, L. (1987). *Conducting polymers*. Dordrecht, The Netherlands: D. Reidel Publishing Company.

Atwood, J. D. (1997). *Inorganic and organometallic reaction mechanisms*. New York, NY: Wiley.

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed.). New York, NY: Wiley.

Callister, W. D., Jr., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Hoboken, NJ: Wiley.

Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39, 1098–1101.

Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635–636.

Engler, E. M., et al. (1978). *Conductive polymers* (U.S. Patent No. 4,111,857).

Feldblum, A., Park, Y. W., Heeger, A. J., MacDiarmid, A. G., Wnek, G., Karasz, F. E., & Chien, J. C. W. (1981). Electrical properties of conducting polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 19, 173–179.

Heeger, A. J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Nobel Lecture*. Nobel Foundation.

<https://www.cleanpng.com/png-polyacetylene-chemistry-polymer-plastic-material-2031022/>

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8961-the-nobel-prize-in-chemistry-2000/>

Kaiser, A. B. (1989). Electronic transport properties of conducting polymers. *Physical Review B*, 40, 2806–2813.

Kingsborough, R. P., & Swager, T. M. (1999). Conducting metallopolymers. *Progress in Inorganic Chemistry*, 48, 123–160.

Kraft, A., Grimsdale, A. C., & Holmes, A. B. (1998). Electroluminescent conjugated polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 402–428.

Ley, K. D., Li, Y. T., Johnson, J. V., Powell, D. H., & Schanze, K. S. (1999). Metal-containing conjugated polymers. *Chemical Communications*, 1749–1750.

Ley, K. D., Whittle, C. E., Bartberger, M. D., & Schanze, K. S. (1997). Photophysical properties of conjugated polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 3423–3424.

Li, Y., Lu, D., & Wong, C. P. (2010). Intrinsically conducting polymers (ICPs). In *Electrical conductive adhesives with nanotechnologies*. Berlin, Germany: Springer.

Liu, J., Lin, Y., Liang, L., Voigt, J. A., Huber, D. L., Tian, T. R., Coker, E., McKenzie, B., & McDermott, M. J. (2003). Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires. *Chemistry – A European Journal*, 9, 604–611.

Majda, M. (1992). Molecular design of electrode surfaces. In R. W. Murray (Ed.), *Techniques of chemistry* (pp. 159). New York, NY: Wiley.

Margolis, J. (1989). *Conductive polymers and plastics*. London, UK: Chapman & Hall.

- Mortimer, R. J. (2011). Electrochromic materials. *Annual Review of Materials Research*, 41, 241–268.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. (2006). Electrochromic organic and polymeric materials. *Displays*, 27, 2–18.
- Natta, G., Mazzanti, G., & Corradini, P. (1958). Crystal structure of isotactic polymers. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei*, 25(3).
- Özkar, S. (1996). *Zeolitin gözeneklerinde organometalik kimya*. Ankara, Türkiye: ODTÜ Kimya Bölümü.
- Park, Y. W., Han, W. K., Choi, C. H., & Shirakawa, H. (1984). Transport properties of conducting polymers. *Physical Review B*, 30, 5847–5851.
- Pearson, G. L., & Bardeen, J. (1949). Electrical properties of semiconductors. *Physical Review*, 75, 865–883.
- Pişkin, E. (1987). *Polimer teknolojisine giriş*. Ankara, Türkiye: Hacettepe Üniversitesi.
- Pittman, C. U., Carraher, C. E., & Reynolds, J. R. (1987). *Encyclopedia of polymer science and engineering* (Vol. 10). New York, NY: Wiley.
- Reddinger, J. L., & Reynolds, J. R. (1998). Electroactive conjugated polymers. *Chemistry of Materials*, 10(3).
- Reynolds, J. R., Karasz, F. E., et al. (1985). Conjugated polymer synthesis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 268–270.
- Rivera, N. M., Engler, E. M., & Schumaker, R. R. (1979). Electrical conductivity in polymers. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 184–186.

Rodgers, G. E. (1994). *Introduction to coordination, solid state, and descriptive inorganic chemistry*. New York, NY: McGraw-Hill.

Segura, J. L., & Martín, N. (2000). Conjugated polymers for electronic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2403–2435.

Shaw, J., & Marin, D. (2002). *History and coating application of conductive polymers*. Chemistry 446 Report.

Skotheim, T. A., & Reynolds, J. R. (Eds.). (2007). *Handbook of conducting polymers* (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.

Su, W. P., Schrieffer, J. R., & Heeger, A. J. (1979). Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42, 1698–1701.

Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., & Teasdale, P. R. (2009). *Conductive electroactive polymers* (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.

Weder, C. (2006). Organometallic conjugated polymer networks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16(2).

Wolf, M. O. (2001). Conjugated materials incorporating transition metals. *Advanced Materials*, 13(8), 545–553.

Wolf, M. O. (2006). Recent advances in conjugated transition metal-containing polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 16, 189–199.

Zotti, G., Zecchin, S., & Schiavon, G. (1996). Electrochemical properties of conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 76, 255–260.

Zotti, G., Zecchin, S., & Schiavon, G. (1997). Electrochemical behavior of conducting polymers. *Langmuir*, 13, 2694–2699.

Zotti, G., Zecchin, S., & Schiavon, G. (1999). Structure–property relationships in conjugated polymers. *Chemistry of Materials*, 11, 3342–3348.

BÖLÜM 3

MİKROYEŞİLLİKLERİN KİMYASAL VE BESİNSEL ÖZELLİKLERİ

NESİBE ARSLAN BURNAZ¹
TUBA EDA ARPA ZEMZEMOĞLU²

Giriş

Toplumun sağlıklı beslenmeye olan ilgisinin artmasıyla birlikte, besin değeri yüksek, taze, minimum düzeyde işlenmiş ve fonksiyonel özellikler taşıyan gıdalara yönelik talep belirgin şekilde artış göstermiştir (Ebert, 2022). Son yıllarda mikro ölçekli sebzeler olarak tanımlanan mikroyeşillikler, modern beslenme yaklaşımlarında dikkat çeken yenilikçi gıdalar arasında yer almaktadır (Kyriacou & ark., 2016; Seth & ark., 2025). Özellikle kısa yetiştirme süresi, yüksek besin değeri ve pişirilmeden taze tüketime uygunlukları nedeniyle mikroyeşillikler, hem akademik araştırmalarda hem de gıda endüstrisinde yerini almıştır (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023).

¹ Doç. Dr., Gümüşhane Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Orcid: 0000-0003-1163-4829

² Dr. Öğr. Üyesi, Gümüşhane Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Orcid: 0000-0002-6836-4527

Mikroyeşillikler; filizler ve bebek yeşillikler arasında yer alan, kendine özgü morfolojik ve fizyolojik özelliklere sahip yenilebilir bitki materyalleridir (Bhaswant & ark., 2023; Dubey & ark., 2024). Genellikle kotiledon yaprakların tamamen geliştiği ve bazı türlerde ilk gerçek yaprakların görüldüğü erken hasat evresinde tüketilmektedirler (Kyriacou & ark., 2016). Bu gelişim aşaması, bitkinin metabolik açıdan son derece aktif olduğu bir dönemdir. Bu aşama aynı zamanda kimyasal bileşimin hızla şekillenmesine olanak sağlamaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018). Bu nedenle mikroyeşillikler, yalnızca görsel ve duyuşsal özellikleriyle değil, aynı zamanda kimyasal ve fonksiyonel besin özellikleri bakımından da olgun bitkilere kıyasla farklı ve çoğu zaman üstün bir profil sergilemektedir (Dubey & ark., 2024). Dolayısıyla, minimum düzeyde işlenmiş, sağlığı destekleyici, taze ürünler olan mikroyeşillikler üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır (Kumar & ark., 2023; Ashkar & ark., 2023).

Mikroyeşillikler vitaminler, mineraller, amino asitler, diyet lifi ve çeşitli fitokimyasal bileşenler açısından zengin bir yapıya sahiptir. Yapılan çalışmalar, mikroyeşilliklerin birçok türünün C, E ve K vitaminleri ile provitamin A aktivitesi gösteren karotenoidleri yüksek düzeylerde içerdiğini ortaya koymuştur (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023). Bunun yanı sıra, demir, çinko, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi temel minerallerin mikroyeşilliklerde biyoyararlanılabilir formlarda bulunduğu ve olgun bitkilere kıyasla daha yoğun bulunduğu bildirilmiştir (Kaur & ark., 2021; Gunathilake & ark., 2025).

Mikroyeşilliklerin besin değerini belirleyen en önemli unsurlardan biri de zengin fenolik bileşik içerikleridir. Fenolik asitler, flavonoidler, antosiyaninler ve diğer sekonder metabolitler, mikroyeşilliklerde önemli düzeylerde bulunmaktadır. Bu bileşikler bilimsel literatürde yüksek antioksidan kapasite ile ilişkilendirilmektedir (Dykes & Rooney, 2007; Choe, Yu & Wang,

2018). Özellikle tahıl ve yalancı tahıl kökenli mikroyeşilliklerde ferulik asit, klorojenik asit, p-kumarik asit ve çeşitli flavonoidlerin baskın olduğu bildirilmiştir. Bu bileşikler, oksidatif stresin azaltılması ve hücrelerde oksidatif hasarın önlenmesi açısından önemli biyolojik işlevler üstlenmektedir (Kaur & ark., 2021; Kumar & Singh, 2024; Gunathilake & ark., 2025).

Mikroyeşilliklerin fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri, türü, yetiştirme ortamı, ışık koşulları ve hasat zamanı gibi faktörlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Erken gelişim döneminde karbonhidrat rezervlerinin hızla kullanılmasına bağlı olarak, mikroyeşilliklerde nispeten düşük karbonhidrat ve yüksek protein oranları gözlenmektedir (Eswaranpillai, Murugesan & Karuppiyah, 2023). Bu durum, mikroyeşilliklerin düşük enerjili ancak besin içeriği açısından zengin gıdalar olarak değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda klorofil ve karotenoid içeriği bakımından zengin olmaları, fonksiyonel ve duyuşsal özelliklerini güçlendirmektedir (Altuner, 2024; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Bu kimyasal ve besinsel özellikler, mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda potansiyelini destekleyen temel unsurlar arasında yer almaktadır. Antioksidan, antiinflatuvar ve metabolizmayı düzenleyici etkiler göstermektedirler (Bhaswant & ark., 2023; Seth & ark., 2025). Özellikle kardiyovasküler hastalıklar, obezite ve tip 2 diyabet gibi kronik hastalıklarla ilişkili risk faktörlerinin yönetiminde mikroyeşilliklerin potansiyel rolü giderek artmaktadır (Kyriacou & ark., 2016; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Mikroyeşilliklerin sağlık yararları, zengin biyoaktif bileşen içerikleriyle doğrudan ilişkilidir. İçerdikleri fenolik bileşikler ve vitaminler, bağışıklık sistemi fonksiyonlarını desteklerken; mineraller ve amino asitler, metabolik süreçlerin düzenlenmesine katkı sağlamaktadır (Bhaswant & ark., 2023; Gunathilake & ark., 2025). Bununla birlikte, mikroyeşilliklerin sürdürülebilir üretim sistemlerine uygunluğu ve kısa yetiştirme süreleri, onları hem

bireysel sağlık hem de gıda gúvenliđi açısından stratejik bir gıda grubu haline getirmektedir (Kyriacou & ark., 2016; Lone, Pandey & Gayacharan, 2024).

Bu kitap bölümünde, mikroyeşilliklerin kimyasal bileşimi ve besin özellikleri başlığı altında temel besin bileşenleri, fenolik bileşik profilleri, fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri, fonksiyonel gıda potansiyelleri ve sağlık üzerindeki etkilerinin kapsamlı biçimde ele alınması amaçlanmaktadır.

Mikroyeşilliklerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Mikroyeşillikler, tamamen gelişmiş ve yaşlanmamış, kotiledonları için yetiştirilen küçük salata yeşillikleridir (Verlinden, 2020). Yumuşak, olgunlaşmamış yeşillikler olarak da tanımlanırlar. Filizlerden daha bk, ancak bebek sebzeler veya yeşilliklerden daha küçüktür. İki adet tam gelişmiş, yaşlanmayan kotiledon yaprağı ve çoğunlukla bir çift küçük gerçek yaprağı olan merkezi bir sapları vardır. Sap, kotiledonlar ve ilk gerçek yapraklar tkutilir (Ebert, 2022). Botanik ve gıda bilimi literatüründe özgün bir yenilebilir bitki kategorisi olarak tanımlanmaktadır. Genellikle tohum çimlenmesini takiben kotiledon yaprakların tamamen geliştiği ve bazı türlerde ilk gerçek yaprakların görülmeye başlandığı erken gelişim evresinde kökleri olmadan hasat edilerek tkutilmektedirler. Bu gelişim aşaması, mikroyeşillikleri filizlerden ayıran temel özelliklerden biridir (Xiao & ark., 2012; Kyriacou & ark., 2016). Filizler çoğunlukla kotiledon gelişimi tamamlanmadan, kök ve hipokotil yapılarıyla birlikte tkutilmektedir. Bebek yeşillikler ise daha ileri bme evrelerinde hasat edilirler. Bu nedenle mikroyeşilliklere kıyasla daha uzun üretim süresine ihtiyaç duymaktadır (Ebert, 2013; Choe, Yu & Wang, 2018).

Mikroyeşilliklerin tanımında yalnızca hasat zamanı değil, yetiştirme koşulları da belirleyici bir rol oynamaktadır. Mikroyeşillikler genellikle toprak, inert substratlar veya hidroponik

sistemler üzerinde yetiştirilmektedir. Büyüme süreleri türlere bağlı olarak 7–21 gün arasında değişmektedir (Kyriacou & ark., 2016; Dubey vd., 2024). Bu kısa üretim döngüsü, mikroyeşilliklerin taze tüketim için uygunluğunu artırmakla birlikte besin bileşenlerinin yoğun bir şekilde korunmasına olanak sağlamaktadır (Bhaswant & ark., 2023).

Mikroyeşilliklerin sınıflandırılması genellikle botanik kökenlerine, kullanım amaçlarına ve kimyasal özelliklerine göre yapılmaktadır. Botanik sınıflandırma, bitkilerin ait olduğu familya ve tür temelinde gerçekleştirilmektedir (Choe, Yu & Wang, 2018). Bu açıdan mikroyeşillikler, çok geniş bir bitki yelpazesini kapsamaktadır. Brassicaceae (lahana, brokoli, roka, hardal), Amaranthaceae (ıspanak, pancar, amarant), Fabaceae (bezelye, mercimek), Apiaceae (kişniş, dereotu), Poaceae (buğday, arpa, yulaf) ve Lamiaceae (fesleğen) gibi farklı familyalara ait türler mikroyeşillik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kyriacou & ark., 2016; Seth & ark., 2025). Bu çeşitlilik, mikroyeşilliklerin kimyasal ve besinsel kompozisyonunda önemli farklılıklara neden olmakla birlikte, sınıflandırma yaklaşımlarını daha da önemli hale getirmektedir. Örneğin; Brassicaceae familyasına ait mikroyeşilliklerin glukozinolatlar açısından zenginken, tahıl ve yalancı tahıl kökenli mikroyeşillikler mineral ve fenolik bileşikler açısından öne çıkmaktadır (Kaur & ark., 2021; Gunathilake & ark., 2025). Bir diğer sınıflandırma yaklaşımı mikroyeşilliklerin fitokimyasal içeriği ve besinsel özelliklerine dayanır. Bu çerçevede mikroyeşillikler; vitamin, mineral ve antioksidan kapasiteleri açısından gruplandırılabilir (Xiao & ark., 2012; Bhaswant & ark., 2023). Bu tür bir sınıflandırma, mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda ve beslenmeye yönelik kullanımını desteklemektedir.

Literatürde üretim sistemlerine göre yapılan sınıflandırmalar da yer almaktadır. Toprak bazlı sistemler, organik üretim

yaklaşımları, hidroponik ve dikey tarım uygulamaları mikroyeşillik üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Kyriacou & ark., 2016; Dubey & ark., 2024). Üretim sistemi, mikroyeşilliklerin morfolojik gelişimini, verimini ve kimyasal bileşimini doğrudan etkileyebilmektedir. Özellikle ışık spektrumu, besin çözeltisi ve sulama rejimi gibi faktörler mikroyeşilliklerin besin yoğunluğunu belirleyebilmektedir (Dubey & ark., 2024).

Mikroyeşillikler, yalnızca besin içeriği açısından değil, aynı zamanda duyuşal özellikleri bakımından da özgün bir sınıf oluşturmaktadır. Renk, aroma, tat ve doku özellikleri, türler arasında büyük farklılıklar göstermektedir. Bu durum mikroyeşilliklerin gastronomik uygulamalarda yaygınlaşmasını sağlamaktadır (Ebert, 2013; Choe, Yu & Wang, 2018). Bu duyuşal çeşitlilik, mikroyeşilliklerin salatalardan ana yemeklere kadar geniş bir kullanım alanına sahip olmasına katkı sunmaktadır.

Mikroyeşilliklerin Kimyasal Bileşimi ve Besin İçeriği

Mikroyeşilliklerin kimyasal ve besin bileşimi, erken hasat edilmeleri nedeniyle metabolik olarak aktif bir gelişim dönemini yansıtmaktadır. Bu özellik, mikroyeşilliklerin olgun sebzelere kıyasla daha yüksek düzeylerde vitamin, mineral ve çeşitli biyoaktif bileşikler içermesini sağlar (Xiao & ark., 2012; Bhaswant & ark., 2023). Literatürde mikroyeşillikler, “besin yoğunluğu yüksek gıdalar” olarak tanımlanır ve küçük porsiyonlarda dahi önemli besinsel katkılar sunabilmektedir (Ebert, 2022; Verlinden, 2020).

Mikroyeşilliklerin besin içeriği, tür, botanik familya, yetiştirme ortamı, ışık koşulları ve hasat zamanı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Kyriacou & ark., 2016; Dubey & ark., 2024). Bununla birlikte, yapılan çalışmalarda ortak olarak rapor edilen bulgular, mikroyeşilliklerin özellikle vitaminler, mineraller ve fitokimyasallar bakımından zengin bir kompozisyona

sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant vd., 2023).

Vitaminler, mikroyeşilliklerin besin değeri açısından en önemli bileşenlerinden biridir. Farklı mikroyeşillik türlerinde askorbik asit (C vitamini), fillokinon (K₁ vitamini), α -tokoferol (E vitamini) ve karotenoidlerin, olgun yapraklı sebzelere kıyasla daha yüksek veya benzer düzeylerde bulunduğu rapor edilmiştir. Özellikle Brassicaceae familyasına ait mikroyeşilliklerin C ve K vitaminleri bakımından zengin olduğu bildirilmiştir (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023). Askorbik asit, bağışıklık sistemi fonksiyonları ve antioksidan savunma mekanizmaları açısından kritik bir vitamindir. Mikroyeşilliklerin taze olarak tüketilmesi, bu vitaminin oksidatif kayıplara uğramadan alımını mümkün kılmaktadır (Xiao & ark., 2012; Ebert, 2022). α -Tokoferol ve karotenoidler ise lipid peroksidasyonunu önleyici rolleriyle mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda değerini artırmaktadır (Bhaswant & ark., 2023).

Mikroyeşillikler, makro ve mikro mineraller açısından da önemli bir besin kaynağıdır. Demir, Potasyum, kalsiyum, magnezyum ve gibi minerallerin mikroyeşilliklerde yüksek biyoyararlanabilirlikte bulunduğu bildirilmiştir (Kaur & ark., 2021; Gunathilake & ark., 2025). Tahıl ve yalancı tahıl kökenli mikroyeşillikler (buğday, arpa, kinoa, chia) özellikle demir ve magnezyum açısından dikkat çekmektedir (Kaur & ark., 2021; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Yüksek mineral içeriğiyle, mikroyeşillikler kemik sağlığı, elektrolit dengesi ve oksijen taşınması gibi fizyolojik süreçlere katkı sağlayabilir (Gunathilake & ark., 2025). Ayrıca erken gelişim evresinde fitat gibi antinutrisyonel bileşiklerin düşük düzeylerde bulunması, mineral emilimini olumlu yönde etkileyebilmektedir (Choe, Yu & Wang, 2018).

Mikroyeşilliklerin makrobesin profili, olgun bitkilere kıyasla farklılık gösterir. Erken hasat evresinde karbonhidrat rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle, mikroyeşilliklerde düşük karbonhidrat ve yüksek protein oranları rapor edilmiştir (Eswaranpillai, Murugesan & Karuppiyah, 2023). Bu özellik, mikroyeşillikleri düşük enerjili ancak besin açısından zengin gıdalar haline getirmektedir.

Diyet lifi içeriği, mikroyeşilliklerin sindirim sağlığına katkı sağlayabilecek bir diğer önemli bileşendir. Her ne kadar lif miktarı olgun bitkilere kıyasla daha düşük olsa da lifin çözünabilir fraksiyonunun mikroyeşilliklerde fonksiyonel etkiler açısından değerli olduğu bildirilmiştir (Bhaswant & ark., 2023).

Mikroyeşilliklerin kimyasal bileşiminin ayırt edici unsurlarından biri de fitokimyasal bileşenlerdir. Fenolik asitler, flavonoidler, antosiyaninler ve karotenoidler, mikroyeşilliklerin canlı renklerini (kırmızı, mor, yeşil tonları) ve yüksek antioksidan kapasitelerini belirlemektedir (Choe, Yu & Wang, 2018; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Özellikle kırmızı ve mor pigmentli mikroyeşilliklerde antosiyanin içeriğinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Altuner, 2024). Bu pigmentler mikroyeşilliklerde yalnızca duyu kaliteyi artırmakla kalmayıp aynı zamanda oksidatif stresle ilişkili sağlık etkilerine de katkıda bulunmaktadır (Bhaswant & ark., 2023). Mikroyeşilliklerin canlı renkleri, hassas dokuları ve aroma yoğunlukları, onları gastronomik açıdan da cazip hale getirmiştir. Salatalar, sandviçler, çorbalar, mezeler, tatlılar ve içeceklerde garnitür olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda besin değerleri nedeniyle tüketici tercihlerini etkilemektedirler (Ebert, 2013; Ebert, 2022).

Mikroyeşilliklerin kimyasal ve besin kompozisyonuna ilişkin bazı literatür çalışmaları Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Mikroyeşillerin Kimyasal ve Besin Kompozisyonu

Bileşik Grubu	Spesifik Bileşikler	Bitkisel Kaynak	Bildirilen Özellikler	Kaynak
Vitaminler	Askorbik asit, fillokinon, α-tokoferol	Çeşitli mikroyeşillikler	Olgun bitkilere kıyasla daha yüksek veya benzer düzeylerde	Xiao & ark., 2012; Bhaswant & ark., 2023
Karotenoidler	β-karoten, lutein	Brassicaceae ve yapraklı mikroyeşillikler	Yüksek antioksidan kapasite ile ilişkili	Choe, Yu & Wang, 2018
Karotenoidler	β-Karoten	Brassicaceae mikroyeşillikleri	Mikroyeşillik evresinde artmış düzeylerle ilişkili	Bhaswant & ark., 2023
Mineraller	K, Ca, Mg, Fe	Tahıl ve yalancı tahıl mikroyeşillikleri	Biyoyararlara bilir mineral içeriği yüksek	Kaur & ark., 2021; Gunathilake & ark., 2025
Mineraller	K, Ca, Mg, Fe, Zn	Çeşitli mikroyeşillikler	Diyetle mineral alımına anlamlı katkı	Sanyukta & ark., 2023; Keutgen & ark., 2021
Fenolik bileşikler	Fenolik asitler, flavonoidler	Çeşitli mikroyeşillikler	Antioksidan aktiviteye önemli katkı	Sanyukta & ark., 2023
Fenolik asitler	Ferulik asit, p-kumarik asit	Buğday, arpa mikroyeşillikleri	Güçlü antioksidan özellik	Kaur & ark., 2021
Flavonoidler	Quercetin türevleri	Çeşitli mikroyeşillikler	Serbest radikal süpürücü etki	Bhaswant & ark., 2023
Antosiyaninler	Siyanidin türevleri	Kırmızı/mor mikroyeşillikler	Renk ve antioksidan kapasitede artış	Szopa, Motyka & Ekiert, 2023
Diyet lifi	Çözünebilir lif fraksiyonu	Çeşitli mikroyeşillikler	Sindirim sağlığına katkı sağlamakta	Bhaswant & ark., 2023

Mikroyeşilliklerde Fenolik Bileşikler ve Antioksidan Özellikler

Fenolik bileşikler, mikroyeşilliklerin kimyasal bileşiminin en önemli ve fonksiyonel açıdan en dikkat çekici gruplarından birini oluşturur. Bu bileşikler, bitkilerin sekonder metabolizması sonucu sentezlenen ve savunma mekanizmaları, pigmentasyon, oksidatif stres gibi süreçlerde rol alan fitokimyasallardır. Mikroyeşilliklerin erken gelişim döneminde hasat edilmesi, fenolik bileşiklerin yoğun olarak bulunduğu bir fizyolojik evreyi yansıttığından, bu gıdalar yüksek antioksidan kapasite ile ilişkilendirilmektedir (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023).

Fenolik bileşikler genel olarak fenolik asitler, flavonoidler, antosiyaninler ve diğer polifenolikler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Mikroyeşilliklerde bu bileşik grupları tür ve botanik kökene bağlı olarak değişen oranlarda bulunmaktadır (Kyriacou vd., 2016; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Özellikle Brassicaceae, Amaranthaceae ve Poaceae familyalarına ait mikroyeşilliklerin fenolik bileşikler açısından zengin profiller sergilediği bildirilmiştir (Kaur & ark., 2021; Gunathilake & ark., 2025).

Fenolik asitler, mikroyeşilliklerde yaygın olarak bulunan bileşiklerdir. Ferulik asit, p-kumarik asit, kafeik asit ve klorojenik asit gibi bileşikler, özellikle tahıl ve yalancı tahıl kökenli mikroyeşilliklerde baskın fenolik asitler olarak tanımlanmaktadır (Kaur & ark., 2021; Kumar & Singh, 2024). Bu bileşikler, serbest radikalleri nötralize edebilmeleri sayesinde lipid peroksidasyonunu azaltarak hücresel oksidatif hasarın önlenmesine katkı sağlar (Bhaswant & ark., 2023).

Flavonoidler, mikroyeşilliklerin antioksidan kapasitesini belirleyen bir diğer önemli fenolik bileşik grubudur. Quercetin, kaempferol ve türevleri, birçok yapraklı mikroyeşillikte tespit

edilmiştir (Choe, Yu & Wang, 2018). Flavonoidlerin antioksidan etkileri; metal iyonlarını şelatlama, reaktif oksijen türlerini süpürme ve antioksidan enzim sistemlerini modüle etme mekanizmaları üzerinden gerçekleşmektedir (Bhaswant & ark., 2023). Bu özellikler, mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır.

Antosiyaninler, özellikle kırmızı ve mor renkli mikroyeşilliklerde yüksek düzeylerde bulunan flavonoid türevleridir. Amarant, kırmızı lahana ve mor turp gibi mikroyeşilliklerin antosiyanin bakımından zengin olduğu bildirilmiştir (Szopa, Motyka & Ekiert, 2023; Altuner, 2024). Antosiyaninler, mikroyeşilliklere karakteristik renklerini kazandırmanın yanı sıra güçlü antioksidan özellikler sergilemelerini sağlar. Antosiyaninlerin, oksidatif stresin azaltılması ve inflamatuvar süreçlerin modülasyonu ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Bhaswant & ark., 2023).

Mikroyeşilliklerin antioksidan özellikleri, fenolik bileşiklerin yanı sıra karotenoidler, vitamin C ve vitamin E gibi diğer antioksidan bileşiklerle sinerjik etkileşimler sonucu ortaya çıkmaktadır (Xiao & ark., 2012; Choe, Yu & Wang, 2018). Bu sinerji, mikroyeşilliklerin toplam antioksidan kapasitesinin yüksek olmasını sağlayan temel faktörlerden biridir. Çeşitli in vitro analizlerde, mikroyeşillik ekstraktlarının belirgin serbest radikal süpürücü etki sergilediği rapor edilmiştir (Bhaswant & ark., 2023; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023).

Antioksidan kapasite, mikroyeşilliklerin türünün yanı sıra yetiştirme koşullarından da etkilenmektedir. Işık yoğunluğu ve spektrumu, besin bileşimi ve hasat zamanı gibi çevresel faktörlerin, fenolik bileşik sentezini ve antioksidan aktiviteyi önemli ölçüde etkilediği bildirilmiştir (Kyriacou & ark., 2016; Dubey & ark.,

2024). Özellikle stres koşullarının (yüksek ışık, sınırlı besin) fenolik bileşik üretimini artırabildiği bildirilmektedir (Dubey & ark., 2024).

Mikroyeşilliklerdeki fenolik bileşiklerin biyoyararlanımı, bu bileşiklerin sağlık etkileri açısından kritik bir konudur. Mikroyeşilliklerin taze ve minimum düzeyde işlem görmüş olarak tüketilmesi, fenolik bileşiklerin yapısal bütünlüğünün korunmasına ve gastrointestinal sistemde daha etkin şekilde emilmesine olanak sağlamaktadır (Ebert, 2022; Verlinden, 2020).

Fenolik bileşikler ve antioksidan özellikler, mikroyeşilliklerin potansiyel sağlık yararlarıyla doğrudan ilişkilidir. Oksidatif stresin kronik hastalıkların (kardiyovasküler hastalıklar, diyabet ve bazı kanser türleri) patogeneğinde önemli bir rol oynadığı dikkate alındığında, mikroyeşilliklerin antioksidan kapasitesi beslenme açısından büyük önem taşımaktadır (Bhaswant & ark., 2023; Seth & ark., 2025). Bu bağlamda mikroyeşillikler, koruyucu beslenme stratejilerinde yer alabilecek değerli bitkisel gıda bileşenleri olarak değerlendirilmektedir. Fenolik bileşiklerin miktarı ve biyolojik etkinliğinin daha ayrıntılı biçimde ortaya konması, mikroyeşilliklerin beslenme ve gıda bilimi alanındaki konumunu daha da güçlendirecektir (Bhaswant & ark., 2023; Gunathilake & ark., 2025).

Mikroyeşilliklerin Fizikokimyasal ve Fonksiyonel Özellikleri

Mikroyeşillikler, erken gelişim evresinde hasat edilmeleri nedeniyle kendilerine özgü fizikokimyasal özellikler sergileyen bitkisel gıdalardır. Yüksek nem içeriği, yumuşak ve hassas doku yapısı, ince hücre duvarları ve yoğun pigmentasyon, mikroyeşilliklerin ayırt edici fizikokimyasal özellikleri arasında yer almaktadır (Kyriacou & ark., 2016; Verlinden, 2020). Bu özellikler yalnızca ürünün duyu kalitesini belirlemekle kalmayıp, aynı

zamanda fonksiyonel gıda uygulamalarındaki potansiyelini de doğrudan etkilemektedir (Dubey & ark., 2024).

Mikroyeşilliklerin en belirgin fizikokimyasal özelliklerinden biri yüksek nem içeriğidir. Erken hasat evresinde bitki dokularının büyük bir kısmı su içermekte olup, bu durum mikroyeşilliklerin taze, gevrek ve sulu bir yapı sergilemesini sağlamaktadır (Verlinden, 2020). Yüksek nem içeriği, mikroyeşilliklerin ağızda bıraktığı ferahlatıcı hissi artırırken, aynı zamanda kısa raf ömrü ve hassas depolama gereksinimleri gibi zorlukları da beraberinde getirmektedir (Kyriacou & ark., 2016). Doku özellikleri bakımından mikroyeşillikler, olgun yapraklı sebzelere kıyasla daha ince hücre duvarına ve daha az odunlaşmış dokulara sahiptir. Bu durum, çiğ tüketimini kolaylaştırmakta ve sindirilebilirliğini artırmaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018). Hassas doku yapısı, mikroyeşilliklerin özellikle salatalar, sandviçler ve minimal işlem görmüş gıda ürünlerinde tercih edilmesinin başlıca nedenlerinden biridir (Ebert, 2022).

Mikroyeşilliklerin fizikokimyasal özellikleri arasında pigment içeriği önemli bir yer tutmaktadır. Klorofiller, karotenoidler ve antosiyaninler, mikroyeşilliklerin parlak yeşil, sarı, kırmızı ve mor gibi canlı renkler sergilemesine neden olmaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018). Bu pigmentler, yalnızca görsel çekiciliği artırmakla kalmaz, aynı zamanda biyoaktif bileşikler olarak antioksidan kapasiteye katkı sağlar (Bhaswant & ark., 2023). Özellikle kırmızı ve mor renkli mikroyeşilliklerde yüksek antosiyanin içeriği hem renk yoğunluğunu hem de oksidatif stabiliteyi artırmaktadır (Szopa, Motyka & Ekiert, 2023). Bu optik özellikler, mikroyeşilliklerin gastronomi ve fonksiyonel gıda ürünlerinde doğal renklendirici ve biyoaktif bileşen kaynağı olarak kullanılabilmesine olanak tanımaktadır (Ebert, 2013; Ebert, 2022).

Mikroyeşilliklerin pH ve su aktivitesi değerleri, yüksek nem içeriği ile yakından ilişkilidir. Genellikle nötr veya hafif asidik pH aralığında bulunan mikroyeşillikler, mikrobiyal bozulmaya karşı hassas ürünler olarak değerlendirilmektedir (Verlinden, 2020). Yüksek su aktivitesi, tazelik algısını artırırken, aynı zamanda raf ömrünü sınırlayan bir faktör olarak öne çıkar (Kyriacou & ark., 2016). Bu nedenle, mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda uygulamalarında kullanılabilmesi için uygun hasat, depolama ve ambalajlama koşullarının sağlanması büyük önem taşımaktadır. Soğuk zincir uygulamaları ve minimal işlem teknikleri, mikroyeşilliklerin fizikokimyasal stabilitesini ve besin değerini korumada yaygın olarak önerilmektedir (Dubey & ark., 2024).

Mikroyeşilliklerin Fonksiyonel Gıda Potansiyeli

Gıda bilimi çerçevesinde mikroyeşillikler, yoğun besin profilleri ve sağlıklı destekleyici özellikleri nedeniyle yeni nesil besin takviyeleri olarak giderek daha fazla kabul görmektedir (Kumar vd., 2023). Bunların fonksiyonel gıdalara entegrasyonu, tüketicilerin doğal, besin açısından zengin ve minimum düzeyde işlenmiş ürünlere olan talebiyle örtüşmektedir (Bhaswant & ark., 2023). Mikroyeşillikler; tohum çimlenmesini takiben kotiledon yapraklarının tamamen geliştiği, bazen ilk gerçek yaprakların görüldüğü erken hasat evresinde tüketilen genç bitkilerdir. Bu evrede metabolik olarak son derece aktiftirler (Kyriacou & ark., 2016; Choe, Yu & Wang, 2018).

Bu erken gelişim evresi, mikroyeşilliklerin fonksiyonel gıda potansiyelinin temelini oluşturmaktadır. Fotosentetik aktivitenin hızla artması, primer metabolitlerin yanında sekonder metabolitlerin de yoğun şekilde sentezlenmesine yol açmakta; bu durum vitaminler, fenolik bileşikler, flavonoidler, karotenoidler ve klorofiller gibi biyoaktif bileşenlerin konsantrasyonunu artırmaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023). Yapılan çalışmalar,

mikroyeşilliklerin birçok türde olgun bitkilere kıyasla 4 ila 40 kat daha yüksek düzeyde bazı mikro besin öğeleri ve antioksidan kapasite sergileyebildiğini ortaya koymaktadır (Kyriacou & ark., 2016; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023).

Fonksiyonel gıda kavramı, “temel beslenme gereksinimlerini karşılamanın ötesinde, fizyolojik faydalar sağlayan ve hastalık riskini azaltan gıdalar” olarak tanımlanmaktadır. Mikroyeşillikler; antioksidan, antiinflamatuvar, antimikrobiyal ve metabolik düzenleyici etkileri sayesinde bu tanıma güçlü bir şekilde uymaktadır (Bhaswant & ark., 2023). Özellikle serbest radikal süpürücü kapasitesi yüksek olan fenolik asitler, flavonoidler ve karotenoidler, oksidatif stresin azaltılmasında rol oynayarak kardiyovasküler hastalıklar, diyabet ve bazı kanser türleriyle ilişkili risk faktörlerinin yönetimine katkı sunmaktadır (Castellaneta & ark., 2022; Szopa, Motyka & Ekiert, 2023).

Mikroyeşilliklerin fonksiyonel potansiyeli, içerdiği vitamin profili ile daha da güçlenmektedir. Askorbik asit (C vitamini), α -tokoferol (E vitamini), filokinon (K1 vitamini) ve β -karoten gibi bileşenler, bağışıklık sistemi fonksiyonları, hücresel oksidatif denge ve inflamasyon kontrolünde kritik rol oynamaktadır (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023). Bu vitaminlerin biyoyararlanımının, mikroyeşilliklerin taze tüketilmesi sayesinde yüksek olduğu bildirilmektedir (Kyriacou & ark., 2016).

Tahıl ve yalancı tahıl kaynaklı mikroyeşillikler, fonksiyonel gıda potansiyeli açısından ayrı bir önem taşımaktadır. Bu gruptaki mikroyeşillikler; yüksek mineral içeriği, dengeli amino asit profili ve güçlü antioksidan özellikleriyle öne çıkmaktadır (Gunathilake & ark., 2025). Özellikle buğday, arpa, yulaf, sorgum, amarant, kinoa ve chia mikroyeşilliklerinin, olgun tanelere kıyasla daha yüksek oranda biyoyararlanılabilir demir, çinko, kalsiyum ve magnezyum içerdiği

rapor edilmiştir (Kaur & ark., 2021; Pathan & Siddiqui, 2022; John & ark., 2025).

Buna ek olarak, tahıl temelli mikroyeşillikler karbonhidrat içeriğinin azalması ve protein oranının artması ile düşük glisemik yüklü, besin yoğunluğu yüksek fonksiyonel bileşenler olarak değerlendirilmektedir (Eswaranpillai, Murugesan & Karuppiyah, 2023). Bu özellik, obezite ve tip 2 diyabet gibi metabolik hastalıkların beslenme yönetiminde mikroyeşillikleri cazip hale getirmektedir (Bhaswant & ark., 2023).

Fonksiyonel gıdaların sürdürülebilirlik boyutu da giderek önem kazanmaktadır. Mikroyeşillikler, kısa yetiştirme süresi, düşük su ve alan gereksinimi ve dikey tarım sistemlerine uygunlukları sayesinde çevresel açıdan sürdürülebilir bir üretim modeli sunmaktadır (Kyriacou vd., 2016; Lone, Pandey & Gayacharan, 2024). Bu özellikleri, mikroyeşilliklerin sürdürülebilir beslenme sistemleri açısından önemli bir rol üstlenmesini sağlamaktadır (Seth & ark., 2025).

Mikroyeşilliklerin Sağlık Yararları

Beslenme ve sağlık arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasıyla birlikte, bireylerin diyetle kronik hastalık risklerini azaltmaya yönelik yaklaşımlara olan ilgisi artmıştır. Bu bağlamda mikroyeşillikler, yüksek besin yoğunlukları ve zengin biyoaktif bileşen içerikleri sayesinde koruyucu beslenmede dikkat çeken bitkisel gıdalar arasında yer almaktadır (Bhaswant & ark., 2023; Ebert, 2022). Mikroyeşilliklerin sağlık yararları, temel besin öğelerinin yanı sıra fenolik bileşikler, vitaminler ve minerallerin sinerjik etkilerine dayanmaktadır. Mikroyeşilliklerin düzenli tüketimi, gelişmiş antioksidan durumu ve oksidatif stres ile kronik hastalıklara karşı potansiyel koruyucu etkilerle ilişkilendirilmiştir (Sanyukta & ark., 2023).

Oksidatif Stres ve Antioksidan Savunma

Oksidatif stres, reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi ile antioksidan savunma sistemleri arasındaki dengenin bozulması sonucu ortaya çıkar ve kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, nörodejeneratif hastalıklar kanser ile ilişkilendirilmektedir. Mikroyeşillikler, fenolik bileşikler, flavonoidler, antosiyaninler ve antioksidan vitaminler bakımından zengin içerikleri sayesinde güçlü antioksidan kapasite sergilemektedir (Choe, Yu & Wang, 2018; Bhaswant & ark., 2023). Bu bileşikler, serbest radikallerin eşleşmemiş elektronlarının nötralizasyonu yoluyla hücrel hasarın azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Beslenme bilimi açısından değerlendirildiğinde, mikroyeşilliklerin düzenli tüketimi, diyetle alınan toplam antioksidan kapasitenin artırılmasına yardımcı olabilir. Özellikle taze ve minimal işlem görmüş olarak tüketilmeleri, antioksidan bileşiklerin biyolojik etkinliğini destekleyen bir faktör olarak öne çıkmaktadır (Ebert, 2022).

Kardiyovasküler Sağlık

Mikroyeşilliklerin kardiyovasküler sağlık üzerindeki potansiyel yararları, içerdiği potasyum, magnezyum ve fenolik bileşikler ile ilişkilendirilmektedir. Potasyum açısından zengin diyetlerin kan basıncının düzenlenmesine katkı sağladığı bilinmektedir. Mikroyeşillikler, düşük sodyum ve yüksek potasyum içeriği ile kalp sağlığını destekleyen besin grupları arasında değerlendirilmektedir (Gunathilake & ark., 2025). Fenolik bileşiklerin antiinflamatuvar ve antioksidan etkileri, endotelial fonksiyonların korunmasına ve lipid peroksidasyonunun azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Böylece mikroyeşillikler kardiyovasküler hastalık riskinin azaltılmasına yönelik beslenme yaklaşımlarında destekleyici bir rol oynayabilir (Bhaswant & ark., 2023; Seth & ark., 2025).

Glisemik Kontrol ve Metabolik Sağlık

Mikroyeşillikler, düşük enerji ve düşük karbonhidrat içerikleri sayesinde glisemik yükü sınırlı gıdalar olarak değerlendirilmektedir (Eswaranpillai, Murugesan & Karuppiyah, 2023). Bu özellik, mikroyeşilliklerin özellikle insülin direnci ve tip 2 diyabet riskinin yönetiminde beslenme stratejilerine entegre edilebileceğini göstermektedir. Fenolik bileşiklerin, glukoz emilimini yavaşlatıcı ve insülin duyarlılığını artırıcı potansiyel etkileri literatürde vurgulanmaktadır. Mikroyeşilliklerin bu bileşenler açısından zengin olması, metabolik sağlık açısından dolaylı da olsa yarar sağlayabileceğine işaret etmektedir (Bhaswant & ark., 2023). Ayrıca protein oranının yüksek olması, tokluk hissini destekleyerek enerji alımının kontrolüne katkı sağlayabilir.

Bağışıklık Sistemi ve İnflamasyon

Bağışıklık sistemi fonksiyonları, yeterli vitamin ve mineral alımı ile yakından ilişkilidir. Mikroyeşillikler, askorbik asit, α -tokoferol, karotenoidler gibi bağışıklık sistemini destekleyen vitaminleri içermektedir (Xiao vd., 2012; Choe, Yu & Wang, 2018). Bu vitaminler, bağışıklık hücrelerinin fonksiyonlarını desteklerken inflamatuvar yanıtların düzenlenmesinde de rol oynamaktadır. Fenolik bileşiklerin antiinflamatuvar etkileri, kronik düşük dereceli inflamasyonun baskılanmasına katkı sağlayabilmektedir. Beslenme bilimi perspektifinden bakıldığında, mikroyeşilliklerin düzenli tüketimi, inflamasyonla ilişkili kronik hastalık risklerinin azaltılmasına yönelik bir diyet stratejisinin parçası olabilir (Bhaswant & ark., 2023).

Kemik Sağlığı ve Mineral Dengesi

Mikroyeşillikler, kalsiyum, magnezyum ve fosfor gibi kemik sağlığı açısından önemli mineralleri içermektedir. Ayrıca fillokinon (K₁ vitamini), kemik mineralizasyonunda rol oynayan önemli bir

vitamindir. Mikroyeşilliklerde kayda değer düzeylerde K₁ vitamini bulunabilmektedir (Xiao & ark., 2012; Bhaswant & ark., 2023). Bu özellikler, mikroyeşilliklerin kemik sağlığını destekleyici diyet bileşenleri olarak değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır.

Bağırsak Sağlığı ve Diyet Çeşitliliği

Mikroyeşilliklerin toplam lif içeriği olgun sebzelere kıyasla daha düşük olsa da içerdiği çözünebilir lif fraksiyonları bağırsak mikrobiyotası için fermente edilebilir substratlar sağlayabilmektedir. Bu durum, kısa zincirli yağ asitlerinin üretimini destekleyerek bağırsak sağlığına dolaylı katkı sunabilir (Bhaswant & ark., 2023). Ayrıca; mikroyeşillikler diyet çeşitliliğini artırma potansiyeline sahiptir. Farklı botanik kökenlere sahip mikroyeşilliklerin tüketimi, bireylerin çeşitli fitokimyasal ve mikroblesinlerle beslenmesini destekleyerek dengeli bir beslenme örüntüsünün oluşmasına katkı sağlayabilir (Kyriacou & ark., 2016; Seth & ark., 2025).

Sonuç

Mikroyeşillikler, erken hasat edilen yenilebilir bitkiler olarak besinsel ve fonksiyonel özellikleriyle özgün bir gıda grubu oluşturmaktadır. Yüksek besin yoğunluğu, zengin fenolik bileşen profili ve güçlü antioksidan kapasiteleri ile modern beslenme yaklaşımlarında önemli bir yere sahiptir. Kısa yetiştirme süreleri, düşük kaynak gereksinimi ve kontrollü üretim sistemlerine uygunlukları, mikroyeşillikleri sürdürülebilir gıda sistemleri açısından da önemli bir bileşen haline getirmektedir. Gelecekte yapılacak klinik ve uzun dönemli beslenme çalışmaları, mikroyeşilliklerin sağlık üzerindeki etkilerinin daha net biçimde ortaya konmasına katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

Altuner, F. (2024). Antioxidant activity and biochemical contents of some cereal microgreens. *Cogent Food & Agriculture*, 10(1). <https://doi.org/10.1080/23311932.2024.2419426>

Ashkar, M. A., Babu, A., Joseph, R., Rani, S. K., & Vasimalai, N. (2023). Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using Radish microgreens extract and their potential photocatalytic degradation of toxic crystal violet and pyronin Y dyes and antibacterial studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 156, 111225. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111225>

Bhaswant, M., Shanmugam, D. K., Miyazawa, T., Abe, C., & Miyazawa, T. (2023). Microgreens—A comprehensive review of bioactive molecules and health benefits. *Molecules*, 28(2), 867. <https://doi.org/10.3390/molecules28020867>

Castellaneta, A., Losito, I., Leoni, B., Santamaria, P., Calvano, C. D., & Cataldi, T. R. I. (2022). Glycerophospholipidomics of five edible oleaginous microgreens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(7), 2410–2423. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c07754>

Choe, U., Yu, L. L., & Wang, T. T. Y. (2018). The science behind microgreens as an exciting new food for the 21st century. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(44), 11519–11530. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b03096>

Dubey, S., Harbourne, N., Harty, M., Hurley, D., & Elliott-Kingston, C. (2024). Microgreens production: exploiting environmental and cultural factors for enhanced agronomical benefits. *Plants*, 13(18), 2631. <https://doi.org/10.3390/plants13182631>

Dykes, L., & Rooney, L. W. (2007). Phenolic compounds in cereal grains and their health benefits. *Cereal Foods World*, 52(3), 105-111.

Ebert, A. W. (2013). Sprouts, microgreens, and edible flowers: the potential for high value specialty produce in Asia. *SEAVEG 2012: High Value Vegetables in Southeast Asia: Production, Supply and Demand*, 216-227.

Ebert, A. W. (2022). Sprouts and microgreens—Novel food sources for healthy diets. *Plants*, 11(4), 571. <https://doi.org/10.3390/plants11040571>

Eswaranpillai, U., Murugesan, P., & Karuppiyah, P. (2023). Impact of cultivation substrates on nutritional properties of sprouts and microgreens. *Plant Science Today*, 10, 160–169. <https://doi.org/10.14719/pst.2058>

Gunathilake, S., Aluthge, S., Farahnaky, A., Jafarzadeh, S., & Majzoobi, M. (2025). Cereal and pseudocereal microgreens: Emerging functional foods for human health and sustainability. *Journal of Cereal Science*, 125, 104259. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2025.104259>

John, S., Gunathilake, S., Aluthge, S., Farahnaky, A., & Majzoobi, M. (2025). Unlocking the potential of chia microgreen. *Food and Bioprocess Technology*, 18, 5605–5620. <https://doi.org/10.1007/s11947-025-03792-y>

Kaur, N., Singh, B., Kaur, A., Yadav, M. P., Singh, N., Ahlawat, A. K., & Singh, A. M. (2021). Effect of growing conditions on wheatgrass composition. *Food Chemistry*, 341, 128201. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128201>

Kumar, A., Singh, N., Kaur, A., & Joshi, R. (2023). Sneak-peek into the chlorophyll content, antioxidant activity, targeted and

non-targeted UHPLC-QTOF LC/MS metabolomic fingerprints of pulse microgreens grown under different photoperiod regimes. *Food Bioscience*, 52, 102506. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102506>

Kumar, A., & Singh, N. (2024). A systematic review exploring the variation in the compositional make-up and phytochemical constituents of wheatgrass and pulse microgreens as a function of diverse growing condition. *eFood*, 5(5), e70003. <https://doi.org/10.1002/efd2.70003>

Kyriacou, M. C., Roupael, Y., Di Gioia, F., Kyratzis, A., Serio, F., Renna, M., De Pascale S., & Santamaria, P. (2016). Micro-scale vegetable production and the rise of microgreens. *Trends in Food Science & Technology*, 57, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.09.005>

Lone, J. K., Pandey, R., & Gayacharan. (2024). Microgreens on the rise. *Heliyon*, 10(4), e25870. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25870>

Pathan, S., & Siddiqui, R. A. (2022). Nutritional composition of quinoa greens. *Nutrients*, 14(3), 558. <https://doi.org/10.3390/nu14030558>

Seth, T., Mishra, G. P., Chattopadhyay, A., Deb Roy, P., Devi, M., Sahu, A., ... & Nair, R. M. (2025). Microgreens: Functional food for nutrition and dietary diversification. *Plants*, 14(4), 526. <https://doi.org/10.3390/plants14040526>

Seth, T., Mishra, G. P., Chattopadhyay, A., Deb Roy, P., Devi, M., Sahu, A., Sarangi, S. K., Mhatre, C. S., Lyngdoh, Y. A., Chandra, V., Dikshit, H. K., & Nair, R. M. (2025). Microgreens: Functional food for nutrition. *Plants*, 14(4), 526. <https://doi.org/10.3390/plants14040526>

Szopa, A., Motyka, S., & Ekiert, H. (2023). Chia sprouts and microgreens as nutraceutical raw materials. *Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences*, 36(1), 33–43. <https://doi.org/10.2478/cipms-2023-0008>

Verlinden, S. (2020). Microgreens: Definitions, product types, and production practices. *Horticultural Reviews*, 47, 85-124. <https://doi.org/10.1002/9781119625407.ch3>

Xiao, Z., Lester, G. E., Luo, Y., & Wang, Q. (2012). Assessment of vitamin and carotenoid concentrations of emerging food products: edible microgreens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(31), 7644-7651. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf300459b>

BÖLÜM 4

MODEL İLETKEN POLİMER OLARAK POLİANİLİN: YAPI, SENTEZ VE İLETKENLİK

ADEM SARIHAN¹

Giriş

Konjuge polimerlerin sentezi öncesinde polimerik yapıların elektriksel olarak yalıtkan oldukları kabul edilirdi ancak bu yapıların keşfi, polimerlerin de inorganik iletkenler gibi benzersiz elektriksel özelliklere sahip olabileceğini gösterdi. Konjuge polimerlerin karbon zinciri tekli ve çiftli bağların dönüşümlü olarak sıralandığı bir yapıya sahiptir ve yüksek derecede delokalize, polarize ve elektron yoğun π bağları bu elektriksel davranıştan sorumludur (K & Sekhar Rout, 2021: 1). En yaygın olarak kullanılan iletken polimerler polipirrol, politiofen, poli(3,4-etilendioxitiofen) ve polianilin (PANI)'dir (Shahid vd., 2025: 2; Tseghai vd., 2020: 3; Yazdani McCord vd., 2025: 4). İletken polimerler arasında polianilin (PANI), hem kimyasal hem de elektriksel özelliklerinin kontrol edilebilirliği nedeniyle literatürde en yoğun incelenen sistemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. PANI üç ana yükseltgenme basamağında

¹ Doç. Dr., Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya, Orcid: 0000-0003-1809-7034

kararlı hâlde bulunur, bunlar: lökomeraldin, pernigranilin ve emeraldin formlarıdır (de Albuquerque vd., 2004: 1). PANI'nin farklı yükseltgenme basamaklarında kararlı biçimde bulunabilmesi ve protonasyon/deprotonasyon yoluyla tersinir şekilde doplanabilmesi, elektriksel iletkenliğinin geniş bir aralıkta ayarlanabilmesine olanak tanımaktadır. Bu doplama/dedoplama süreçlerinin geri dönüşümlü olması, PANI'yi elektrokimyasal ve çevresel koşullara duyarlı uygulamalar açısından  onemli bir model malzeme hâline getirmektedir (Erden vd., 2017: 1; Goswami vd., 2023: 2). Buna ek olarak, PANI'nin asidik ve bazik ortamlara karşı gösterdiği belirgin pH-duyarlı iletkenlik değişimleri, elektronik yapısının çevresel parametrelerle doğrudan ili kilendirilebilmesini sağlamaktadır (Beygisangchin vd., 2021a: 1). Aynı zamanda kimyasal oksidatif polimerizasyon gibi nispeten basit ve düşük maliyetli sentez yöntemleriyle  retilibilmesi ve hava ile nem gibi çevresel faktörlere karşı diğer iletken polimerlere kıyasla daha yüksek stabilite sergilemesi, PANI'nin hem temel araştırmalarda hem de uygulamaya yönelik çalışmalarda tercih edilen bir iletken polimer olmasına katkıda bulunmaktadır (Abd Razak vd., 2015: 6).

Bu bölümde, iletken polimerler sınıfına genel bir  er eve sunulmasının ardından, PANI'nin iletken polimerler arasında neden model bir sistem olarak incelendiği bilimsel temelleriyle ele alınmaktadır. Bu bağlamda PANI'nin tarihsel gelişimi, konjuge yapısı, yükseltgenme basamakları ve protonasyon temelli doplama mekanizmaları ayrıntılı biçimde incelenmekte; bu özelliklerin elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık ve ayarlanabilir elektriksel davranış ile olan ilişkisi literatüre dayalı olarak tartışılmaktadır. Bölüm, PANI'nin temel kimyasal ve elektronik özelliklerini bütüncül bir yaklaşımla sunarak, ayrıntılı yapısal ve iletkenlik temelli değerlendirmeler için kavramsal bir temel oluşturmayı amaçlamaktadır.

Polianilin ve Tarihçesi

Tarihsel süreçte polianilin, bilinen en eski konjuge polimer olma özelliğini taşımakta ve geçmişi Alman kimyager F. Ferdinand Rung'un 1834 yılına, protonlanmış anilin tuzlarını çeşitli oksidanlarla işleyerek yeşil ve siyah renkli malzemeler üretme çalışmalarına kadar uzanmaktadır (Rasmussen, 2022: 1). PANI'nin varlığı 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanmasına rağmen, bu malzeme uzun süre boyunca günümüzde kullanılan anlamıyla “polianilin” adı altında tanımlanmamış, bunun yerine renk ve uygulama temelli adlandırmalarla literatürde yer almıştır (Năstase, 2023: 16). Özellikle “anilin siyahı” (aniline black) olarak bilinen ürün, anilinin oksidatif polimerizasyonu sonucu elde edilen koyu renkli maddeleri tanımlamak için yaygın biçimde kullanılmıştır. Bu dönemde renge verilen önemin temel nedeni, söz konusu polimerik ürünlerin başlıca kullanım alanının pamuk ve tekstil lifleri için yeşil, mavi ve siyah tonlarında boyalar olmasıdır (Ćirić-Marjanović, 2013: 2). Anilin siyahının ticari üretimi ve tekstil endüstrisinde kullanımı 1860'lı yıllara kadar uzanmakta olup, bu ürünler dönemin sentetik boya teknolojilerinde önemli bir yer edinmiştir (Rasmussen, 2022: 2). Ancak bu erken dönem uygulamalarda elde edilen maddelerin polimerik doğası, konjuge yapısı ve elektronik özellikleri bilinmemekteydi; bu nedenle anilin siyahı, belirli bir kimyasal bileşik ya da tanımlı bir polimer olarak değil, işlevsel bir boya maddesi olarak değerlendirilmiştir. PANI'nin gerçek kimyasal kimliğinin, yükseltgenme basamaklarının ve yapısal özelliklerinin anlaşılması ise 20. yüzyılın başlarından itibaren, özellikle polimer kimyasının gelişmesiyle birlikte mümkün olmuştur (Bilbao Zubiri, 2023: 4). Bu süreçte, anilinin oksidasyon ürünlerinin rastgele yan ürünler değil, belirli amin–imin oranlarına sahip konjuge polimer yapıları olduğu fikri giderek kabul görmüş ve PANI kavramı modern anlamıyla literatürde yerleşmeye başlamıştır (MacDiarmid & Epstein, 1989: 2). PANI'nin modern anlamda bilimsel önem

kazanması ise, 1970'lerin sonlarında iletken polimerlerin keşfiyle birlikte gerçekleşmiştir. Özellikle, 2000 yılı Nobel Ödülü'nün "İletken Polimerler" alanında verilmesi iletken polimerlere, PANI'ye ve uygulamalarına olan ilginin hızla artmasında oldukça önemli bir etki yapmıştır (Năstase, 2023: 16). Organik polimerlerin doplama yoluyla yüksek iletkenlik gösterebileceğinin anlaşılması, PANI'yi yalnızca bir boya maddesi olmaktan çıkararak elektronik özellikleri kimyasal yollarla kontrol edilebilen bir malzeme hâline getirmiştir. Öte yandan PANI'yi diğer iletken polimerlerden ayıran temel unsur, doplama sürecinin yalnızca redoks temelli olmaması; aynı zamanda protonasyon yoluyla da gerçekleşebilmesidir (MacDiarmid, 2001: 4). Bu özellik, PANI'nin iletkenliğinin çevresel koşullara ve kimyasal ortama duyarlı biçimde ayarlanabilmesini sağlamıştır. 2000'li yıllardan itibaren yayımlanan çalışmalar, PANI'nin iletken polimerler arasındaki konumunu tarihsel gelişimiyle birlikte ele almış ve bu polimerin tersinir protonik doplama mekanizması ile farklı yükseltgenme durumlarına sahip olması ve bu sayede elektriksel özelliklerin tersinir kontrolünün imkanı olmasının ortaya koymuştur (Yang vd., 2016: 1). PANI yüksek kimyasal kararlılığı ve nispeten kolay sentezlenebilirliği sayesinde iletkenlik-yapı ilişkilerinin incelenmesinde en yaygın olarak çalışılan iletken polimerlerden biri hâline gelmiş ve bu yönleriyle, erken dönem uygulama temelli anilin türevlerinden, modern iletken polimer biliminin temel model yapılarından biri haline dönüşmüştür (K & Sekhar Rout, 2021: 4; Sharma vd., 2024: 2).

Moleküler Yapı ve Elektronik Durumlar

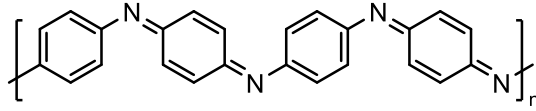
Bu kısımda PANI'nin elektronik özelliklerinin temelinde yer alan moleküler ve yapısal unsurlar ele alınmaktadır. Öncelikle anilin monomerinin kimyasal yapısı ve konjugasyonun polimer yapısının oluşumundaki rolü açıklanmakta, ardından PANI'nin farklı oksidasyon basamakları ve bu basamaklara karşılık gelen elektronik

durumlar incelenmektedir. Daha sonra protonasyon temelli doplama mekanizması ile yük taşıyıcı türlerinin (polaron ve bipolaron) oluşumu tartışılmakta, son olarak zincir düzeni ve bant yapısının PANI'nin iletkenlik özelliği üzerindeki etkileri değerlendirilmektedir. Bu çerçevede, PANI'nin yapı-iletkenlik ilişkilerinin bütüncül olarak anlaşılmasını amaçlamaktadır.

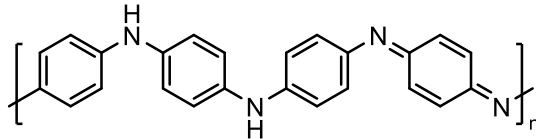
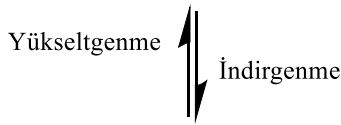
PANI, para-konumundan bağlanmış anilin tekrar birimlerinden oluşan doğrusal bir konjuge polimerdir ve polimer zinciri boyunca aromatik halkalar ile imin ($-N=$) ve amin ($-NH-$) azotlarının ardışık dizilimi karakteristik bir omurga (backbone) yapısı oluşturur (Goswami vd., 2023: 2). Bu yapısal düzenleme, benzen halkaları üzerindeki π -orbitalerin, azot atomlarının bağ yağmamış elektron çiftleri ile etkileşime girmesine olanak tanıyarak zincir boyunca uzanan bir π -elektron delokalizasyonu oluşturur. Özellikle amin ve imin gruplarının dönüşümlü varlığı, polimer omurgasında bağlanma düzenini ve elektron yoğunluğu dağılımını belirleyen temel unsur olup, PANI'nin elektronik bant yapısının ve yarı iletken karakterinin kökenini oluşturur (Dispenza vd., 2012: 1). PANI zinciri, anilin birimlerinin oksidasyon derecesine bağlı olarak, lökoemeraldin bazı (indirgenmiş), emeraldin bazı (yarı yükseltgenmiş) ve pernigranilin bazı (yükseltgenmiş) olarak adlandırılan oksidasyon/yükseltgenme formlarında bulunabilir (de Albuquerque vd., 2004: 2). Yükseltgenme formları, zincirdeki imin ve amin azotlarının oranı ile doğrudan ilişkilidir ve konjugasyonun etkinliği bu oranlara bağlı olarak değişir (Mello & Mulato, 2018: 1). Bu formlar farklı elektriksel ve optik özellikler sergiler; lökoemeraldin bazı ve pernigranilin bazı formları düşük elektriksel iletkenlik gösterirken (veya yalıtkan özellik), emeraldin bazı formu termodinamik olarak en kararlı ve yüksek iletkenliğe sahip yapı olarak değerlendirilir (Jarolímková vd., 2025). Dolayısıyla polianilin elektronik durumu, yalnızca konjuge aromatik sistemin varlığıyla değil, aynı zamanda yükseltgenme derecesine bağlı olarak

değişen zincir içi bağlanma düzeni ve elektron delokalizasyonu ile tanımlanır. PANI'nin farklı yükseltgenme formları Şekil 1'de verilmiştir.

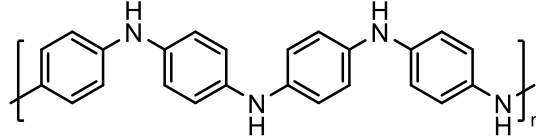
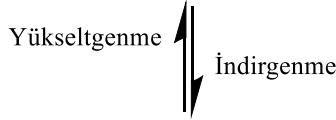
Şekil 1. PANI'nin farklı yükseltgenme formları



Pernigranilin bazı



Emeraldin bazı

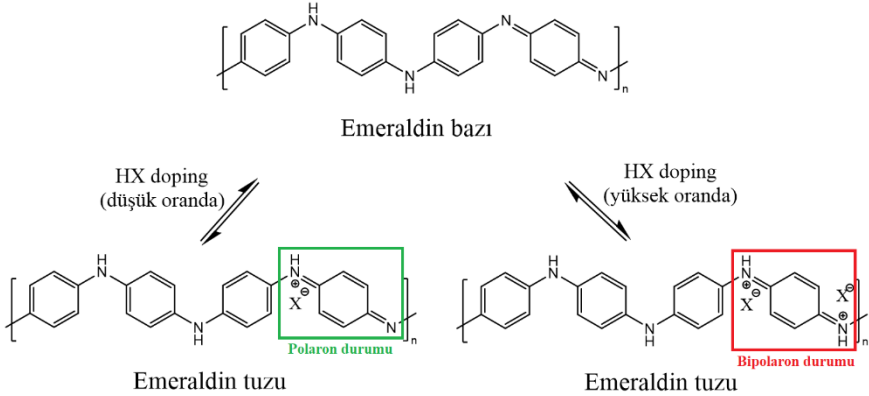


Lökoemeraldin bazı

PANI gibi konjuge iletken polimerlerde iletkenlik mekanizması temelde, protonik asitlerle gerçekleştirilen protonasyon temelli doping işlemiyle ilişkilidir (Song & Choi, 2013: 3). Özellikle emeraldin bazı formunun imino nitrojen atomlarının protonasyonu, polimer omurgasında yük taşıyıcıları olarak tanımlanan polarona ve daha yüksek doplama seviyelerinde bipolarona dönüşümünü sağlar (Djara vd., 2020: 1). Şekil 2'de

emeraldin bazı yapısının protonasyonu ile emeraldin tuzunun eldesi ve protonasyon derecesine bağlı olarak meydana gelen polaron ve bipolaron yük taşıyıcı durumları gösterilmiştir.

Şekil 2. PANI emeraldin tuzu formu (düşük HX doplama düzeyinde polaron ve yüksek HX doplama düzeyinde bipolaron yük taşıyıcılarının şematik gösterimi)



Emeraldin bazının asidik doping ile protonasyonu sonucu elde edilen emeraldin tuzu, polimer omurgasında yük taşıyıcılarının (polaron/bipolaron) oluşmasına olanak tanır ve bu durum PANI'nin elektriksel iletkenliğinde önemli düzeyde artış sağlar. Emeraldin tuzu, konjuge yapının sürekliliğini koruması ve protonasyon yoluyla yüksek iletkenlik kazanabilmesi nedeniyle PANI'nin en kararlı ve en çok incelenen oksidasyon durumu olarak kabul edilmektedir (Beygisangchin vd., 2021b: 2). Doping sürecinin ilk aşamasında protonasyon, emeraldin bazı üzerinde lokalizasyon oluşturarak polarona eşdeğer, radikal türleri meydana getirir ve bu türlerin varlığı malzemenin elektriksel iletkenlik özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Protonasyon derecesinin artmasıyla, bu durumda çift yüklü bipolaron durumları oluşur. Emeraldin tuzu şematik yapısında imin azotları üzerinde gösterilen pozitif yükler, gerçekte polimer zinciri boyunca delokalize olmuş polaron/bipolaron durumlarını temsil etmektedir (Perdigão vd., 2020: 6). Polaron ve

bipolaron seviyelerinin bant aralığı içinde yoğunlaşması, valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki etkin enerji farkını azaltarak PANI'nin yarı iletken davranıştan yüksek iletkenlik formuna geçmesini sağlar; bu mekanizma, PANI'nin iletkenliğinin protonasyonla ayarlanabilir olmasının temelini oluşturur.

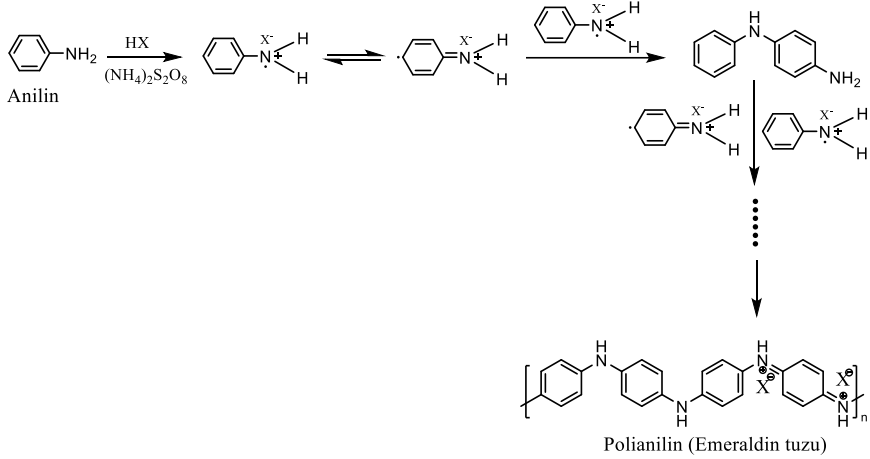
Sentez Yöntemleri

Polianilin (PANI) sentezi, iletkenlik, morfoloji ve yapısal düzen üzerinde belirleyici etkileri olan farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilmekle birlikte, literatürde en yaygın ve temel iki yaklaşım, kimyasal oksidatif polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal oksidatif polimerizasyon, anilinin asidik ortamda güçlü bir oksitleyici varlığında polimerleştirilmesine dayanmakta olup, büyük miktarlarda PANI üretimine olanak sağlaması nedeniyle en sık kullanılan yöntemdir. Buna karşılık elektrokimyasal polimerizasyon, anilinin uygun bir elektrot yüzeyinde potansiyel kontrollü olarak yükseltgenmesi esasına dayanır ve özellikle film kalınlığı, oksidasyon durumu ve yüzey morfolojisinin hassas biçimde kontrol edilebilmesi nedeniyle temel bir araştırma tekniği olarak öne çıkmaktadır. Bu iki yöntem, polianilin sentezine ilişkin çalışmaların büyük bölümünü oluşturmaktadır (Beygisangchin vd., 2021b: 5; Bhadra vd., 2007: 1).

Kimyasal oksidatif polimerizasyon, anilin monomerinin sulu, genellikle protonik asit ortamında bir oksidan aracılığıyla radikal-kasyon mekanizmasıyla polimerleşmesiyle PANI'nin elde edildiği temel yöntemdir. Bu yaklaşım hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte üretimde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemi uygulandığı sentez süreçlerinde amonyum persülfat (APS) yaygın olarak tercih edilen oksidandır; APS'nin yüksek çözünürlüğü ve güçlü oksidasyon potansiyeli, kontrollü radikal kasyon oluşturma ve başlatma için uygundur. PANI yapısının

kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentez süreci Şekil 3'te verilmiştir (Wang vd., 2021: 10).

Şekil 3. PANI kimyasal oksidatif polimerizasyon süreci



Kimyasal oksidatif polimerizasyon süreci, anilin monomerinin asidik ortamda bir oksidan varlığında radikal-kasyon mekanizmasıyla polimerleşmesine dayanır. Asidik çözeltide protonlanmış anilin (anilinyum iyonu), güçlü bir oksidan (çoğunlukla amonyum persülfat) tarafından elektron transferiyle anilin radikal kasyonuna oksitlenir. Oksitlenmiş anilin türleri, para-konumunda gerçekleşen oksidatif aromatik bağlanma reaksiyonları ile oligomerleşir ve polimer zinciri gelişir. Devam eden ardışık oksidasyon ve bağlanma basamaklarıyla konjuge polimer zinciri gelişimi devam eder. Polimerizasyon süreci ilerledikçe benzenoid ve kinoid birimlerin belirli oranlarda yer aldığı emeraldin oksidasyon durumu oluşur ve protonik asit ortamı sayesinde zincir üzerindeki imin azotları protonlanarak iletken emeraldin tuzu formu elde edilir. Reaksiyon kinetiği; oksidanın oksidasyon gücü, asidik ortamın protonlama kapasitesi ve sıcaklık gibi parametrelerin birlikte etkisiyle belirlenir; bu nedenle süreç yalnızca zincir büyümesini

değil, aynı zamanda polimerin elektronik yapısını ve iletkenlik özelliklerini de doğrudan kontrol eder. Kimyasal oksidatif polimerizasyon sürecinde anilin, asit ve oksidan arasındaki molar oranlar polimerizasyon sürecinde elde edilen PANI'nin yapı, morfoloji ve iletkenlik özellikleri üzerinde belirgin etkilere sahiptir (Shawky vd., 2025: 2). Sentez sürecinde anilin/oksidan molar oranı, monomerin ne kadar oksitleneceğini ve dolayısıyla polimer zincirlerinin hangi oksidasyon durumu ile karakterize edileceğini belirler. Literatürde genel kabul, optimum anilin-oksidan oranlarının (~1:1) emeraldin formunun üretimini desteklediği, çünkü bu durumda benzenoid ve kinoid birimlerin yaklaşık eşit oranlarda bulunduğu ve bu formun iletken emeraldin tuzu'na dönüşmek için en uygun oksidasyon seviyesini sağladığıdır (Moulton vd., 2004: 1). Az miktarda oksidan (oran <1) altında, oksidasyon tam gerçekleşmeyebilir ve lökoemeraldin yapısı baskın olabilir ya da verim düşebilir; çok yüksek oksidan seviyeleri (>1 molar oran) ise aşırı oksidasyona yol açarak pernigranilin formuna eğilim gösterebilir ve polimer zincirleri üzerinde fazla imino bağlarının artmasına neden olabilir. Anilin/asit mol oranının yüksek olması, polianilin zincirlerindeki imin nitrojenlerinin protonasyon derecesini yükselterek önce polaronların, daha yüksek doplama seviyelerinde ise bipolaronların oluşumunu teşvik eder; bu protonik doplama süreci emeraldin bazının iletken emeraldin tuzu formuna dönüşümünü sağlayarak elektriksel iletkenliği birkaç mertebe artırır, ancak aşırı asit kullanımı morfolojik düzensizlikler nedeniyle iletkenlik kazanımını sınırlayabilir (Golba vd., 2020).

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken bir elektroda anilin monomerinin çözeltide uygulanan potansiyel veya akım sayesinde doğrudan polimer filmine dönüşmesini sağlayan yöntemdir; bu yaklaşım kimyasal oksidatif polimerizasyona göre daha kontrollü film kalınlığı, doping seviyesi ve morfoloji sağlar ve özellikle in situ film biriktirme, düşük atık oluşumu ile çevre dostu proses olma vb.

avantajları ile öne çıkar (Manimekalai vd., 2025: 5). Uygulanan potansiyel, tarama hızı ve elektrolit (asidik ortam) seçimi, PANI'nin yapısal düzenini, redoks aktivitesini ve iletkenliğini belirler: uygun potansiyel aralıklarında anilin radikal katyonları oluşur. Katyonlar elektroda yakın bölgede birleşerek konjuge zincirler oluşturur ve böylece asidik elektrolit ortamında protonasyonla iletken emeraldin tuzu formu elde edilir (Goldoni vd., 2024: 2). Bu süreç elektroda direkt polimer biriktirdiği için PANI tabakalarının homojen dağılımı ve ince film kalitesi kontrolünü sağlar; ayrıca elektroda bağlı film kalınlığı ve doplama derecesi, potansiyel döngüleri veya sabit potansiyel ile hassas olarak ayarlanabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal yöntemlerdeki gibi güçlü çözücü veya oksidan gerektirmeden, daha az yan ürün ve yüksek saflıkta polimer üretim imkânı verir.

İletkenlik Mekanizmaları

PANI gibi konjuge π -yapılı polimerlerin elektriksel iletkenliği, doplama ile oluşturulan yük taşıyıcıların doğası ve taşınma yolları tarafından belirlenir. PANI'de protonik asitlerle yapılan doplama, emeraldin baz formunu emeraldin tuzuna dönüştürerek zincir üzerindeki nitrojen atomlarının protonasyonu ve konjuge omurga yapısının yeniden yapılandırılmasıyla iletkenlik artışına yol açar; bu, doplama seviyesinin artmasıyla polaron'ların birbirine yaklaşıp bipolaron'a dönüşümünü kolaylaştırır ve taşıyıcı yoğunluğunu yükseltir, dolayısıyla iletkenlik gelişir (Lippe & Holze, 1991: 1). Aynı zamanda, yük taşınması doğrudan bant iletimi kadar lokalize yük sıçrama (hopping) mekanizmalarıyla da gerçekleşebilir; özellikle düşük sıcaklıklarda veya amorf bölgelerde Mott tipi değişken aralık hâli doplama (variable range hopping) taşıyıcıların termal uyarımla yer değiştirmesini tanımlar (Moiz vd., 2012:). Ek olarak, polimerin morfolojisi ve kristalliliği, omurga düzenliliği ve zincir zincir etkileşimleri, taşıyıcı mobilitesi ve delokalizasyon yeteneğini etkileyerek iletkenliğin niceliğini belirler

(Zhou vd., 2007: 1). Bu mekanizmalar, konjuge polimer sistemlerinde doplama seviyesi, mikro yapısal düzen ve sıcaklık gibi parametrelerle birlikte ortaya çıkan iletkenlik davranışlarını anlamada kritik öneme sahiptir. Burada özetlenen iletkenlik mekanizmaları, PANI yapı, sentez ve doplama özellikleri çerçevesinde önceki bölümlerde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sonuç

Bu bölümde, PANI'nin iletkenlik özelliklerinin sentez stratejileri ve doplama koşulları ile olan ilişkisi, güncel literatür temelinde bütüncül bir yaklaşımla ele alınmıştır. Kimyasal oksidatif ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinin, polimerin oksidasyon durumu, morfolojisi ve yapısal düzenliliği üzerinde belirleyici olduğu; anilin, oksidan ve asit mol oranlarının ise emeraldin tuzu formunun oluşumu ve buna bağlı iletkenlik davranışını doğrudan etkilediği ortaya konmuştur. Protonasyon yoluyla oluşturulan polaron ve bipolaron türlerinin yoğunluğu ve dağılımı, yük taşıma mekanizmalarının etkinliğini belirleyen temel unsurlar arasında yer almakta olup, bu süreçler sentez ve doplama parametreleriyle birlikte değerlendirilmelidir. Bu anlamda, PANI'nin elektriksel iletkenlik performansının yalnızca kimyasal bileşimine değil, aynı zamanda kontrollü sentez koşullarına ve yapısal özelliklerine bağlı olduğu görülmekte; literatür bulguları, yüksek iletkenliğe sahip polianilin yapılarının hazırlanması ve tasarımında bu parametrelerin dengeli biçimde optimize edilmesinin kritik önem taşıdığını göstermektedir.

Kaynakça

- Abd Razak, S. I., Wahab, I. F., Fadil, F., Dahli, F. N., Md Khudzari, A. Z., & Adeli, H. (2015). A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications, and Future Directions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015(1), 356286. <https://doi.org/10.1155/2015/356286>
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021a). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, 13(12), 2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021b). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, 13(12), 2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>
- Bhadra, S., Singha, N. K., & Khastgir, D. (2007). Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(3), 1900-1904. <https://doi.org/10.1002/app.25867>
- Bilbao Zubiri, I. (2023). New synthetic black dyes: Their discovery, production and everyday use (1859-1930). *Technè. La Science Au Service de l’histoire de l’art et de La Préservation Des Biens Culturels*, 55, Article 55. <https://doi.org/10.4000/technè.17661>
- Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects,

- properties and applications. *Synthetic Metals*, 177, 1-47.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
- de Albuquerque, J. E., Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G., & MacDiarmid, A. G. (2004). Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synthetic Metals*, 146(1), 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.019>
- Dispenza, C., Sabatino, M. A., Chmielewska, D., LoPresti, C., & Battaglia, G. (2012). Inherently fluorescent polyaniline nanoparticles in a dynamic landscape. *Reactive and Functional Polymers*, 72(3), 185-197.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.01.001>
- Djara, R., Holade, Y., Merzouki, A., Masquelez, N., Cot, D., Rebiere, B., Petit, E., Huguet, P., Canaff, C., Morisset, S., Napporn, T. W., Cornu, D., & Tingry, S. (2020). Insights from the Physicochemical and Electrochemical Screening of the Potentiality of the Chemically Synthesized Polyaniline. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(6), 066503.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7d40>
- Erden, F., Lai, S. C., Chi, H., Wang, F., & He, C. (2017). Tailoring the Diameters of Polyaniline Nanofibers for Sensor Application. *ACS Omega*, 2(10), 6506-6513.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00544>
- Focke, W. W., Wnek, G. E., & Wei, Yen. (1987). Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(22), 5813-5818. <https://doi.org/10.1021/j100306a059>
- Golba, S., Popczyk, M., Miga, S., Jurek-Suliga, J., Zubko, M., Kubisztal, J., & Balin, K. (2020). Impact of Acidity Profile on Nascent Polyaniline in the Modified Rapid Mixing

- Process—Material Electrical Conductivity and Morphological Study. *Materials*, 13(22), 5108. <https://doi.org/10.3390/ma13225108>
- Goldoni, R., Thomaz, D. V., Ottolini, M., Di Giulio, S., & Di Giulio, T. (2024). Characterization of In situ electrosynthesis of polyaniline on pencil graphite electrodes through electrochemical, spectroscopical and computational methods. *Journal of Materials Science*, 59(23), 10287-10308. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09745-8>
- Goswami, S., Nandy, S., Fortunato, E., & Martins, R. (2023). Polyaniline and its composites engineering: A class of multifunctional smart energy materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 317, 123679. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123679>
- Jarolímková, J., Neubertová, V., Mamoň, F., Daniš, S., Sajdl, P., & Kolská, Z. (2025). Synthesis of Polyaniline Nanoparticles With High Surface Area for CO₂ and N₂ Sorption. *Natural Sciences*, 5(4), e70025. <https://doi.org/10.1002/ntls.70025>
- K, N., & Sekhar Rout, C. (2021). Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659-5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- Lippe, J., & Holze, R. (1991). Electrochemical in-situ conductivity and polaron concentration measurements at selected conducting polymers. *Synthetic Metals*, 43(1), 2927-2930. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91208-R](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91208-R)
- MacDiarmid, A. G. (2001). Synthetic metals: A novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, 125(1), 11-22. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00508-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00508-2)

- MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyanilines: A novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88(0), 317-332. <https://doi.org/10.1039/DC9898800317>
- Manimekalai, A., Thirumal, V., Kim, J., Babu, B., & Velu, K. S. (2025). Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Sheet-like Structure of Molybdenum Selenide (PANI@2D-MoSe₂) Binary Composite for Solar Cell Applications. *Nanomaterials*, 15(5), 384. <https://doi.org/10.3390/nano15050384>
- Mello, H. J. N. P. D., & Mulato, M. (2018). Effect of aniline monomer concentration on PANI electropolymerization process and its influence for applications in chemical sensors. *Synthetic Metals*, 239, 66-70. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.02.008>
- Moiz, S. A., Imran, S. M., Nahhas, A. M., Rehman, F., Ahmed, M. M., Kim, H.-T., & Lee, J.-H. (2012). Polaron hopping mechanism of conducting polymer. *2012 International Conference on Emerging Technologies*, 1-6. <https://doi.org/10.1109/ICET.2012.6375494>
- Moulton, S. E., Innis, P. C., Kane-Maguire, L. A. P., Ngamna, O., & Wallace, G. G. (2004). Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. *Current Applied Physics*, 4(2), 402-406. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.059>
- Năstase, F. (2023). *Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.105245>
- Perdigão, P., Morais Faustino, B. M., Faria, J., Canejo, J. P., Borges, J. P., Ferreira, I., & Baptista, A. C. (2020). Conductive

- Electrospun Polyaniline/Polyvinylpyrrolidone Nanofibers: Electrical and Morphological Characterization of New Yarns for Electronic Textiles. *Fibers*, 8(4), 24. <https://doi.org/10.3390/fib8040024>
- Rasmussen, S. C. (2022). The Early History of Polyaniline II: Elucidation of Structure and Redox States. *Substantia*, 6(1), 107-119. <https://doi.org/10.36253/Substantia-1425>
- Shahid, M. A., Rahman, M. M., Hossain, M. T., Hossain, I., Sheikh, M. S., Rahman, M. S., Uddin, N., Donne, S. W., & Hoque, M. I. U. (2025). Advances in Conductive Polymer-Based Flexible Electronics for Multifunctional Applications. *Journal of Composites Science*, 9(1), 42. <https://doi.org/10.3390/jcs9010042>
- Sharma, N., Singh, A., Kumar, N., Tiwari, A., Lal, M., & Arya, S. (2024). A review on polyaniline and its composites: From synthesis to properties and progressive applications. *Journal of Materials Science*, 59(15), 6206-6244. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>
- Shawky, N. A., Abdallah, S. M. A., Sorour, M. H., Awad Abouelata, A. M., & Abdel-Fatah, M. A. (2025). Polyaniline Emeraldine Salt Synthesis and Characterization: Effect of Aniline/Oxidant Molar Ratio and Acid Dopant Type and Concentration. *Egyptian Journal of Chemistry*, 68(10), 45-60. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2025.355854.11221>
- Song, E., & Choi, J.-W. (2013). Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials*, 3(3), 498-523. <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
- Tseghai, G. B., Mengistie, D. A., Malengier, B., Fante, K. A., & Van Langenhove, L. (2020). PEDOT:PSS-Based Conductive

- Textiles and Their Applications. *Sensors*, 20(7), 1881. <https://doi.org/10.3390/s20071881>
- Wang, Y., Wang, Y., Xu, X., Wang, C., & Gao, X. (2021). Controlled chemical oxidative polymerization of conductive polyaniline with excellent pseudocapacitive properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 6965-6975. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05403-w>
- Yang, L., Wu, W., Feng, Y., Ma, Y., Li, S., & Li, Y. (2016). Polyaniline benefited from poly(vinyl alcohol) in both conductivity and energy storage. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(8). <https://doi.org/10.1002/app.42989>
- Yazdani McCord, M. R., Seppälä, A., Pourakbari-Kasmaei, M., Zimmerman, J. B., & Rojas, O. J. (2025). From low conductivity to high energy efficiency: The role of conductive polymers in phase change materials. *Chemical Engineering Journal*, 508, 160804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160804>
- Zhou, Q., Wang, J., Ma, Y., Cong, C., & Wang, F. (2007). The relationship of conductivity to the morphology and crystallinity of polyaniline controlled by water content via reverse microemulsion. *Colloid and Polymer Science*, 285(4), 405-411. <https://doi.org/10.1007/s00396-006-1572-x>

MELAS VE KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK BÖLÜM 5 KULLANIMI

Hediye Deniz ADA¹

Giriş

Korozyon, endüstri için büyük bir sorundur. Yavaş ilerleyen bir süreç olduğu için zararlı sonuçların ortaya çıkması uzun zaman alır. Bu olgu, metalik yapıların tasarımında korozyonun ihmal edilmesinin başlıca nedenidir. Korozyon, endüstride yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen başlıca faktörlerden biridir. Bazı tahminlere göre, korozyonun bir ülkeye maliyeti gayri safi milli hasılanın %3,5-5 'ına ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin %4,5'ten az olmadığı tahmin edilmektedir. Çevre kirliliğinin ve güvenlik endişelerinin arttığı günümüz dünyasında, bilim insanlarının ve mühendislerin görevi, korozyonun etkili bir şekilde kontrol edilmesini sağlayacak teknikleri geliştirmek ve uygulamaktır [1]. Korozyon inhibitörleri alanında, toksisite ve biyolojik olarak parçalanabilirlik kriterleri gibi korozyon inhibitörlerinin kullanımıyla ilgili katı kurallar ve düzenlemeler vardır. Farklı ülkelerdeki çevre örgütleri nedeniyle kriterler farklılık göstermektedir.

Su dağıtım sistemleri genelde kaçınılmaz olarak korozyona maruz kalan karbon çeliği veya paslanmaz çelik borulardan oluşmaktadır [2,3]. AISI 304L paslanmaz çelikler, köprüler, yol bariyerleri ve çeşitli araba parçaları gibi metalik yol malzemelerinde kullanılır. Koroziye ortama az miktarda korozyon inhibitörü eklenerek metallerin ve alaşımların korozyonunun kontrol altına alınması veya azaltılması mümkündür [4,5]. Son yıllarda bitki bazlı, çevre dostu korozyon inhibitörlerinin kullanımına yönelik araştırmalar yapmak son derece

1.Dumlupınar Üniversitesi, KTBMYO, Kütahya / Türkiye,
e-mail: hdeniz.ada@dpu.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-9991-8396

popüler hale gelmiştir [6,7]. Bu referanslara ek olarak, literatürde bilgisayar destekli sonlu elemanlar analizi (FEA), su jeti işlemi ve erozyon korozyon işlemleri süreçlerini çözmek için kullanılmıştır[8,9].

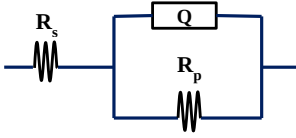
Melas, şeker üretiminin en önemli yan ürünüdür ancak bu yan ürünün korozyon önleme etkisine dair detaylı elektrokimyasal bir araştırma yoktur. Şeker üretim sürecinde, şeker kristalleri elde etmek için yapılan ardışık pişirme aşamalarından kalan son meyve suyuna şeker teknolojisinde melas denir. Melas, ortalama %50 sakaroz içeren koyu kahverengi, viskoz ve şırıptır. Pancar melası pH'ı yaklaşık olarak 8 olan ve özel bir kokuya sahip olan bir çözeltidir. Pancar melası betain ve yüksek oranda rafinoz içerir[6]. Şerbet sadece su değil, aynı zamanda sakaroz, glikoz, fruktoz ve işlem adımları ve depolama sırasında işleme tabi tutularak çöktilemeyen veya enzimatik veya kimyasal olarak değiştirilemeyen çeşitli maddeler gibi fermente edilebilir karbonhidratlar da içerir. Toksik olmayan organik maddeler içerdiği, suda çözündüğü, bol miktarda bulunduğu ve ucuz olduğu için çevre dostu bir korozyon önleyici adaydır.

Geçmişte yapılmış çalışmalarda melasın korozyon inhibitörü özelliği için daha çok kütle azalması ve çözelti kabin testi gibi analizler kullanılarak sadece iki yayın sunulmuştur [10]. Bu çalışmada, çevre dostu bir inhibitör geliştirmek için melas değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını değiştirmedikten metalin direnci ve yüzey yapısı hakkında çok daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu yöntemle belirlenen direnç polarizasyon direncidir. Buna ek olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve difüzyona karşı gösterilen dirençler hakkında da bilgi edinilebilir. Metal/çözelti ara yüzü (OHP) ile ikili tabaka sınırı metalin yüzey alanından ortalama 10^{-9} m ilerde. Sadece yük transfer direnci ve çözelti direncini içeren empedans değerleri vereceği açıktır. Bu nedenle, sabitleme işlemi sadece bu iki direnci

içeren R(QR) devresi ile yapılmıştır [11] . Empedans verileri, Şekil 1'de sunulan elektriksel eşdeğer devre R(QR) kullanılarak analiz edilmiştir. Modelin uyum ölçüsü χ^2 parametresidir ve analiz sırasında χ^2 değerinin 1×10^{-4} ü aşmadığı görülmüştür. Bu da alınan empedans spektrumlarının önerilen elektriksel eşdeğer devresine çok yüksek bir uyum sağladığını kanıtlamaktadır. Aynı devre benzer agresif ortamlarda da kullanılmıştır[12].



Şekil 1. Alaşımlar İçin Kullanılan Eşdeğer Devre

Örnekler, açık devre potansiyeli adı verilen sabit bir potansiyel elde etmek için çözelti ortamına maruz bırakıldı. Sonrasında Gamry Framework/EchemAnalyst (sürüm 5.50) yazılımı ve Gamry Reference 600 potansiyostat galvanostat/ZRA sistemi kullanılarak elektrokimyasal deneyler gerçekleştirildi. Karşı elektrot olarak 1,5 cm² yüzey alanına sahip bir platin elektrot ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Çalışma elektrotları, 4,9 cm² yüzey alanına sahip AISI 304L çelikti. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri 3, 1, 0,05 mikron boyutlarında olan alüminyum parlatma tozları yardımıyla zımparalandı. Elektrolitik hücre, referans elektrot, çalışma elektrotu, karşı elektrot ve havalandırma için dört girişi olan 750 ml'lik bir Pyrex cam şişeden oluşmaktadır. Örnekler, açık devre potansiyeli adı verilen sabit bir potansiyel elde etmek için NaCl çözelti ortamına maruz bırakıldı. Sabit potansiyel durumuna ulaşmak için yaklaşık 30 dakika tutuldu. Deneyler açık devre potansiyeli kurularak gerçekleştirildi. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri 10 mV potansiyel genliği ve 100 kHz ile 5 mHz arasında değişen frekanslar kullanılarak yapıldı. Veriler, devre hakkında doğru bilgi sağlayan ZSimpwin 3.10 programı kullanılarak analiz edildi.

Akım-Potansiyel (Tafel) Eğrisi Analizleri

Tafel analizinin parametreleri 1 mVs tarama hızı ve ± 600 mV polarizasyonda gerçekleştirildi. (Açık Devre Potansiyeli). Her analiz 3 kez tekrarlanarak değerlendirildi. Test sıcaklığı olarak oda sıcaklığı kullanıldı. Deney düzeneği yüksek sıcaklıklara ulaşmak için uygun değildir. Şeker fabrikası ortamında pH genellikle 7,5 ile 9 arasında değişmektedir. Melasın musluk suyunda oluşturduğu pH bu aralıktadır. Tablo 1’de çalışmada kullanılan çelik numunelerin içeriği, Tablo 2’de ise inhibitör olarak kullanılan melasın içeriği verilmiştir.

Tablo 1. Çelik Örneklerinin İçeriği

Çelik İsmi	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%P	%Si	%S	%Cu
St 37.2	0.0630	0.0160	0.0180	0.0140	0.5280	-	0.1810	0.0120	0.0470
AISI 304L	0.030	18-20	8-12	-	0.045	1	2	0.03	-

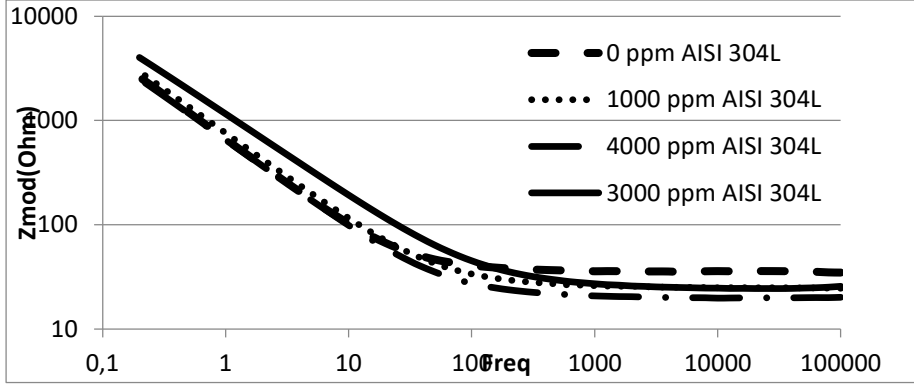
Tablo 2. Melasın Yaklaşık İçeriği

Melasın içeriği	Ağırlıkça, %
H ₂ O	18
Sakkaroz	51
Potasyum iyonu	3.9
Sodyum iyonu	0.53
Kalsiyum iyonu	0.25
Mağnezyum iyonu	0.02
Klor iyonu	0.9
Sülfat iyonu	0.27
Nitrat iyonu	0.1
N'suz karboksilikasitler	7
N'lu karboksilikasitler	3
Betain	5
Karbonhidrat	3
Diğer organik bileşikler	7

Yüzey Analizleri

Yüzey analizleri Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi. AISI 304L çelikleri için %6 NaCl çözeltisi ortamında melasın inhibitör etkisi SEM analizleri yardımıyla gözlendi. Bunun için numuneler önce %6 lık NaCl çözeltisi ortamında 4 gün süreyle bekletilerek, sonrasında aynı numuneler 2000 ppm melas içeren % 6 lık NaCl çözeltisinde 4 gün bekletilerek yüzey analizleri gerçekleştirildi.

Farklı Melas Konsantrasyonlarında Musluk Suyunda ve %6'lık NaCl Çözeltisinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Kullanılarak Alınan Sonuçlar



Şekil 2. 304L Çelik için Musluk Suyunda Farklı Melas Konsantrasyonlarında Elde Edilen Bode Eğrileri

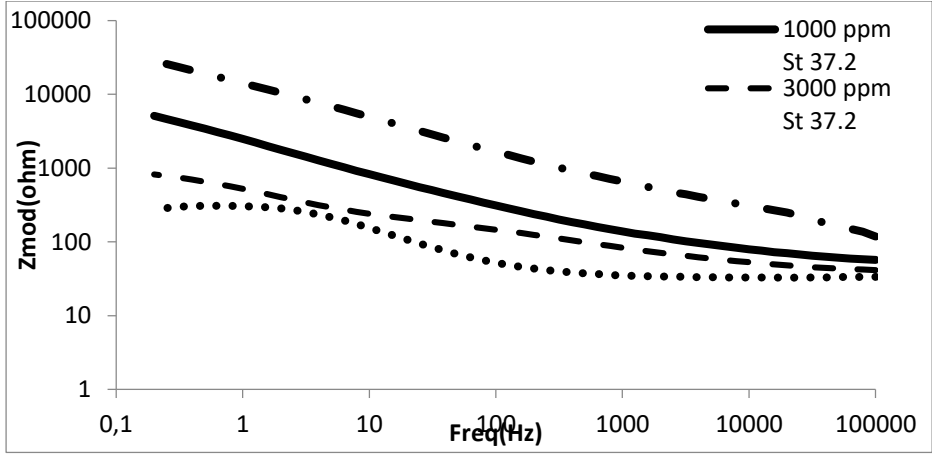
Şekil 2, AISI 304L alaşımı için musluk suyuna melas eklenerek oluşturulan çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemi ile belirlenen Bode eğrilerini göstermektedir.. Toplam empedansın (R_p) frekansla değiştiğini gösteren Bode eğrilerinde, toplam empedans değeri melas konsantrasyonuyla yükselmekte ve 4000 ppm'den sonra tekrar düşmektedir. Bu sonuçlar, AISI 304L alaşımı için fabrika musluk suyu ortamında melasın inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. Alınan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi sonuçları, Şekil 1'de verilen eşdeğer devre yardımıyla analiz edilmiş ve Tablo 3'te sıralanmıştır. Tablo 3'teki % IE inhibitör aktivite değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\%IE = \left(\frac{R_{pi} - R_{po}}{R_{pi}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Burada, yalnızca musluk suyunda bulunan polarizasyon direnci değeri R_{po} ile gösterilirken, melas eklenmiş musluk suyunda bulunan polarizasyon direnci değeri R_{pi} ile gösterilmektedir. Tablo 3'teki değerler, melas konsantrasyonu arttıkça korozyon direncinin yükseldiğini ve AISI 304L için musluk suyundaki melasın en iyi inhibisyon konsantrasyonunun 3000 ppm olduğunu ve 4000 ppm melas içeren çözeltide melasın inhibitör yerine aktivatör görevi gördüğünü göstermektedir.

Tablo 3. AISI 304L Çelik İçin Musluk Suyundaki Farklı Melas Konsantrasyonlarında Hesaplanan Empedans Sonuçları

ppm	$R_p(kohm)$	$R_s(kOhm)$	Θ	Q
0	81.9	4.21	0.71	$2.42 \cdot 10^{-5}$
1000	89	4.5	0.74	$2.03 \cdot 10^{-5}$
2000	99.7	3.88	0.79	$3.64 \cdot 10^{-5}$
3000	164	6.21	0.87	$4.81 \cdot 10^{-5}$
4000	64.3	4.37	0.54	$2.23 \cdot 10^{-4}$



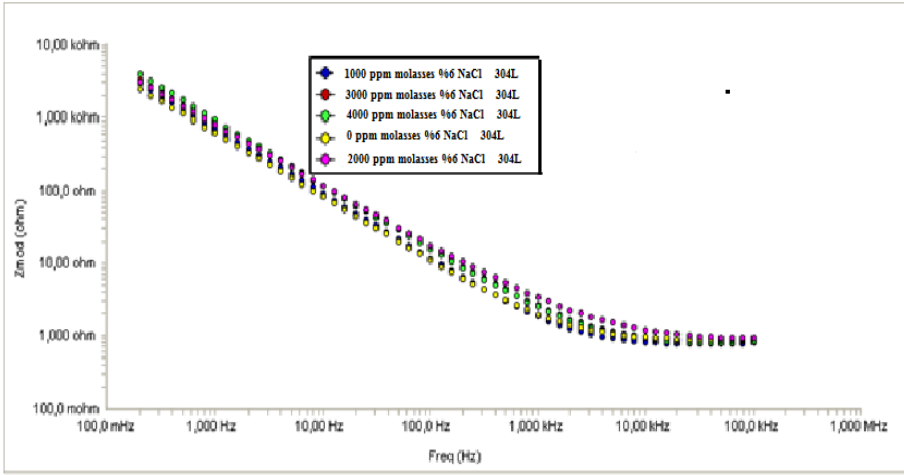
Şekil 3. St 37.2 Alaşımı İçin Musluk Suyunda Farklı Melas Konsantrasyonlarında Ölçülen Bode Eğrileri

Şekil 3, St 37.2 alaşımı için musluk suyuna melas eklenerek oluşturulan çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde EIS yöntemi ile belirlenen Bode eğrilerini göstermektedir. Bu bulgulara göre, St. 37.2 çeliğinin fabrika musluk suyu ortamında korozyonuna melas inhibitör görevi görmüştür.

Tablo 4. St 37.2 Alaşımı İçin Musluk Suyundaki Farklı Melas Konsantrasyonlarında Hesaplanan Empedans Sonuçları

ppm	Rp(kohm)	Rs(kohm)	Θ	Q
0	16.9	2.17	0.44	$3.28 \cdot 10^{-5}$
1000	21.25	3.28	0.53	$2.87 \cdot 10^{-5}$
3000	43.25	2.01	0.67	$2.23 \cdot 10^{-4}$
5000	70.17	4.5	0.75	$2.01 \cdot 10^{-4}$

Alınan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi eğrileri, Şekil 3'te verilen eşdeğer devre yardımıyla analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 4'te sıralanmıştır. St. 37.2 için musluk suyundaki melasın en iyi inhibitör görevi görme konsantrasyonu 5000 ppm'dir.



Şekil 4. AISI 304L Çelik İçin %6'lık Nacl Çözeltisinde Farklı Melas Konsantrasyonlarında Alınan Bode Eğrileri

Tablo 5. AISI 304L çeliği için %6'lık NaCl Çözeltisinde Çeşitli Melas Konsantrasyonlarında Hesaplanan EIS Parametreleri ve İnhibisyon Aktivitesi Değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Rp(kΩ)	Rs(kΩ)	θ	Q	% IE
0	54.8	0.51	0.44	$3.04 \cdot 10^{-5}$	-
1000	65.7	0.57	0.48	$2.08 \cdot 10^{-5}$	16,6
2000	68.1	0.62	0.56	$2.21 \cdot 10^{-5}$	19,5
3000	77.14	0.73	0.71	$3.17 \cdot 10^{-4}$	29
4000	89.7	0.79	0.78	$2.9 \cdot 10^{-5}$	39

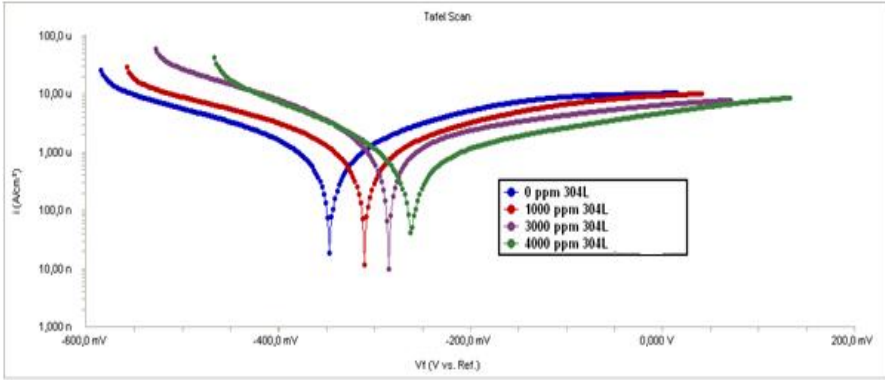
Şekil 4'de AISI 304L çelik için %6'lık NaCl çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda melas eklenerek oluşturulan çözeltilerden alınan Bode eğrileri, Tablo 5'de ise ZSimpwin 3.10 devre programı kullanılarak oluşturulan EIS parametreleri parametreleri verilmiştir. Tabloda verilen değerler konsantrasyon arttıkça hem polarizasyon direncinin (Rp) hem de çözelti direncinin (Rs) yükselmesine neden olduğunu göstermektedir. Melas %6 NaCl ortamında AISI 304L çeliği için anodik inhibitör olarak davranmış ve yüzeyde oluşan adsorpsiyon çözelti ortamında bir korozyon direnci etkisine neden olmuştur.

St 37.2 için, %6'lık NaCl çözeltisindeki melas inhibitörünün etkisi araştırılmıştır, melas bu ortamda inhibitör özellikler göstermektedir. Bunun yerine bir aktivatör olarak hareket etmiştir. Literatürde, melasın NaCl ortamındaki karbon çeliğinin korozyonunu inhibe edici aktivitesi, ağırlık kaybı ve çözelti püskürtme yoluyla araştırılmıştır. Çalışmada, melas korozyonu azaltmamış, aksine artırmış ve melas St 37.2 için bir aktivatör gibi davranmıştır(Petkuvienne ve Paliulis,2009).

Farklı Konsantrasyonlarda %6 NaCl İçeren Melas ile Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçlar

Korozyon akım yoğunluğu değerleri olan I_{corr} tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak, E_{corr} değeri ise +600/-600 mV civarında bi ekstrapolasyon aralığı alınarak hesaplandı. Polarizasyon direnci olan R_p sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleri olan β_a ve β_c ile Stern-Geary denklemi kullanılarak tabloda sıralandı (Erbil,1987).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \cdot 1/R_p \quad (2)$$



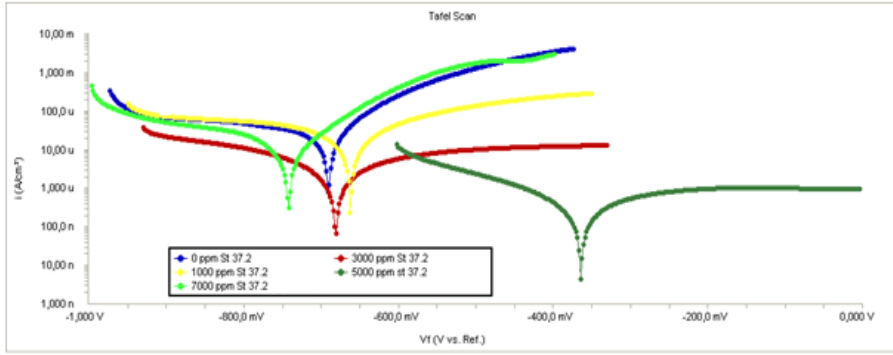
Şekil 5. AISI 304L Çelik İçin Musluk Suyundaki Farklı Melas Konsantrasyonlarının Akım-Potansiyel Eğrileri

Şekil 5, AISI 304L çelik için musluk suyuna melas eklenerek hazırlanan çözeltilerin farklı konsantrasyonlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir.

Tablo 6. *Ankara Şeker Fabrikası 304L Çelik için Farklı Konsantrasyonlarda Musluk Suyunda Melas İçeren Ortamlarda Hesaplanan Korozyon Değerleri*

ppm	Rp(kohm)	İcor(μA)	Ecor(mV)	Ba(mV)	Bk(mV)
0	83	750	-288	322	281
1000	92	741	-274	325	296
2000	97	680	-229	431	277
3000	156	650	-185	415	540
4000	70	800	-230	370	200

Tablo 6 incelendiğinde musluk suyuna eklenen melas miktarı arttıkça inhibisyon değerlerinin arttığı, ancak 4000 ppm’de melasın inhibitör değil aktivatör görevi gördüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca melas eklenmiş ortamda ölçülen Ecorr değerlerinin melas eklenmemiş musluk suyu ortamında ölçülen Ecorr değerlerinden daha anodik olduğu, β_a ve β_c tafel sabitlerinin her ikisinin de melas eklenmesiyle değiştiği ve melas eklenmiş ortamlarda anodik akımın azaldığı görülebilir. Bu değişim, melasın baskın olarak anodik inhibitör görevi gördüğünü düşündürmektedir. Melas konsantrasyonu arttıkça korozyon direncindeki artış, melasın metali korumak için yüzeye adsorbe edildiğini, yani adsorpsiyon inhibitörü olduğunu göstermektedir. Ankara Şeker Fabrikası musluk suyundaki korozif melasın 304L çeliğe olan etkisini ortaya koymak için EIS yöntemi ile elde edilen Tablo 3'teki inhibitör aktivite değerleri ile Tablo 6'teki TP yöntemi ile elde edilen inhibitör aktivite değerleri karşılaştırıldığında, değerlerin aynı olmadığı ancak yakın olduğu ve benzer eğilimler gösterdiği görülmektedir. İki yöntemin sonuçlarının aynı olmaması, bu yöntemlerin dayandığı prensiplerin farklılığından kaynaklanmaktadır.



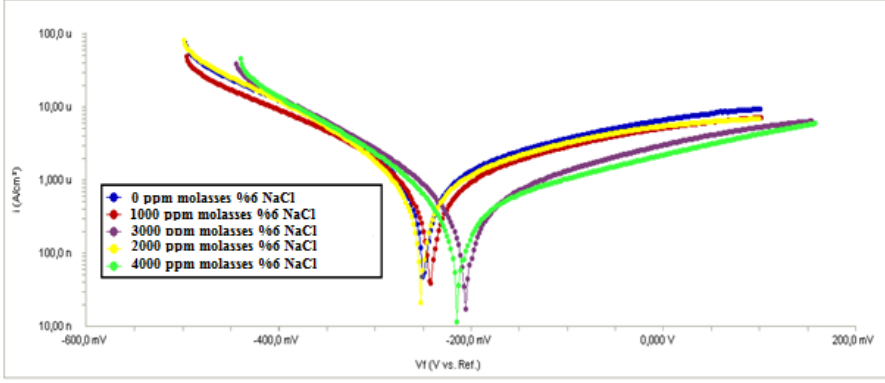
Şekil 6. St 37.2 Çeliği İçin Musluk Suyunda Farklı Melas Konsantrasyonlarında Alınan Akım-Potansiyel Eğrileri

Tablo 7. Ankara Şeker Fabrikası'nın Musluk Suyunda Farklı Konsantrasyonlarda Melas İçeren Ortamlarda St. 37.2 Çelik için Belirlenen Korozyon Değerleri

ppm	Rp(kohm)	İcor(µA)	Ecor(mV)	Ba(mV)	Bk(mV)
0	16	5000	-700	300	500
1000	20	3000	-544	444	200
3000	48	2000	-589	511	389
5000	73	1000	-279	503	252

Şekil 5, St. 37.2 çeliği için musluk suyuna melas eklenerek hazırlanan çözeltilerin farklı konsantrasyonlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Tafel Ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon parametre değerleri Tablo 7'da verilmiştir. Ayrıca, melas eklenmiş ortamda ölçülen Ecorr değerlerinin, melas eklenmemiş musluk suyu ortamında ölçülen Ecorr değerlerinden daha anodik olduğu ve β_a ve β_c Tafel sabitlerinin her ikisinin de melas eklenmesiyle değiştiği ve melas eklenmiş ortamlarda anodik akımın azaldığı görülebilir. Bu değişim, melasın baskın olarak anodik inhibitör olarak davrandığını düşündürmektedir. Ankara Şeker Fabrikası musluk suyundaki korozyon melasın St37.2 çeliğe olan etkisini ortaya koymak

için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemi ile elde edilen Tablo 4'teki inhibitör aktivite değerleri ile Tablo 6'daki Tafel yöntemi ile elde edilen inhibitör aktivite değerleri karşılaştırıldığında, değerlerin aynı olmadığı ancak yakın olduğu ve benzer eğilimler gösterdiği görülebilir. İki yöntemin sonuçlarının aynı olmaması, bu yöntemlerin dayandığı prensiplerin farklılığından kaynaklanmaktadır.

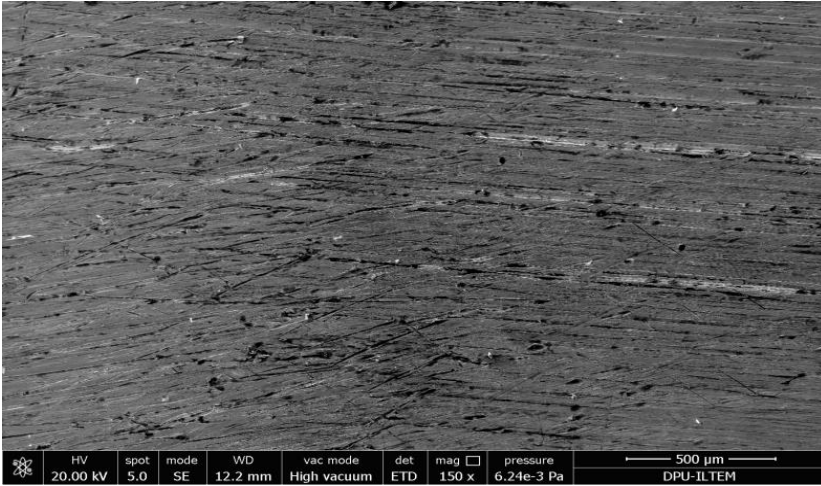


Şekil 7. AISI 304L Çelik İçin %6 NaCl Çözeltisinde Farklı Melas Konsantrasyonlarında Alınan Akım-Potansiyel Eğrileri

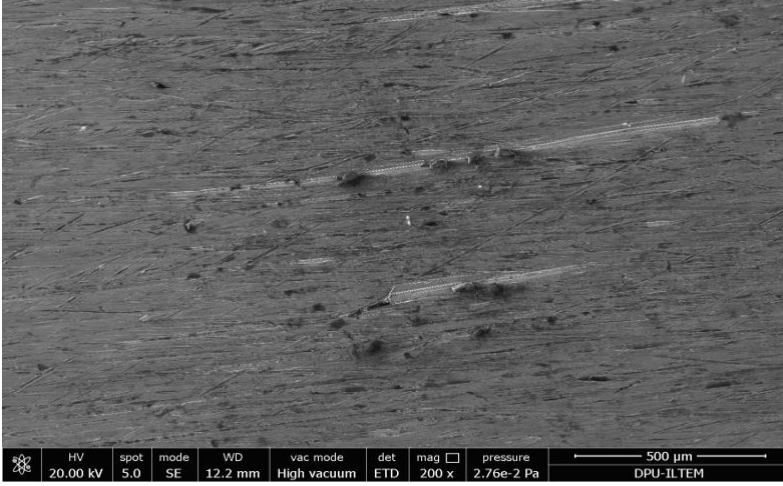
Şekil 7'de AISI 304L çelik için %6'lık NaCl çözeltilerine çeşitli konsantrasyonlarda melas eklenerek hazırlanan çözeltilerde elde edilen akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Bu polarizasyon eğrilerinin Tafel Ekstrapolasyon yöntemi ile ölçülen korozyon parametreleri Tablo 7'de verilmiştir. Tablo sonuçları Ankara Şeker Fabrikası musluk suyunda olduğu gibi melasın %6'lık NaCl ortamında da 304L çeliğin korozyonuna anodik inhibitör görevi gördüğü ve adsorpsiyonun inhibisyon etkisine neden olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemi ile elde edilen Tablo 5'deki polarizasyon direnci değerlerinin Tafel yöntemi ile elde edilen Tablo 8'deki polarizasyon direnci değerleri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 8. AISI 304L çelik için %6 NaCl İçeren Farklı melas Konsantrasyonlarında Belirlenen Tafel Parametreleri ve İnhibisyon Aktivite Değerleri

ppm	Tafel Rp(kohm)	İcor(μA)	Ecor(mV)	Ba(mV)	Bk(mV)
0	56	900	-233	314	185
1000	63	890	-219	340	219
2000	65	750	-211	389	159
3000	75	710	-208	440	203
4000	86	450	-189	190	168



Şekil 8. 4 Günlük Daldırma Süresinden Sonra 304L Çelik İçin %6 Nacl Çözeltisinde AISI 304l'nin SEM Görüntüsü



Şekil 9. 4 *Günlük Daldırma Süresinden Sonra AISI 304L Çelik İçin %6 NaCl Çözeltisinde 1000 ppm Melas Konsantrasyonunda AISI 304L'nin SEM Görüntüsü*

Anot reaksiyonlarında, klorlu çözeltilerde OH^- anyonlarından ziyade adsorbe edilen Cl^- iyonları, korozyondan kaynaklanan Fe iyonlarıyla birleşerek metali daha hızlı çözerler (Hamdy vd 2007). Yukarıda verilen SEM görüntüleri, melas eklenmiş çözeltide tutulan metal yüzeyinin, melas eklenmemiş çözeltide tutulan metalden daha az hasar gördüğünü açıkça göstermektedir.

Sonuç

Türkiye'deki Şeker Fabrikalarında en çok kullanılan çelik malzemeler St 37.2 ve 304L'dir. Melas, Ankara Şeker Fabrikası'nın musluk suyu ortamında her iki tür çeliği de korozyona karşı korumuştur. Melasın musluk suyu ortamında, %6'lık NaCl içeren çözeltiye göre daha üstün bir inhibitör görevi görmüştür. Bu etki yalnızca %6'lık NaCl çözeltisi ortamındaki 304L çeliği için geçerlidir. Melas, her iki ortamda da yüzeye adsorpsiyon yoluyla anodik bir inhibitör olarak bariyer oluşturmuştur. Melas, şeker üretiminin bir yan ürünüdür ve genellikle hayvan yemi için düşük fiyatlara satılmaktadır. Bulgular, Türkiye'de bu

iki tür elik için fabrika süreçlerinde melasın korozyon inhibitörü olarak kullanılmasınn ekonomik olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Kaynakça

- [1] www.korozyondernegi.org.tr.
- [2] Sarin, P., Snoeyink, V. L., Bebee, J., Kriven, W. M., & Clement, J. A. (2001). Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research*, 35(12), 2961-2969.
- [3] Volk, C., Dundore, E., Schiermann, J., & LeChevallier, M. (2000). Practical evaluation of iron corrosion control in a drinking water distribution system. *Water research*, 34(6), 1967-1974.
- [4] Fontana, M. G. (1986). Corrosion engineering.
- [5] Ijeoma, M. N. C. (1991). Elements of corrosion and protection theory. *Auto-Century Publishing Company Ltd., Enugu*.
- [6] Loto, C. A. (1998). The effect of Vernonia amygdalina (bitter leaf) solution extract on the corrosion inhibition of mild steel. *Nigerian Corrosion Journal*, 19, 20-28.
- [7] Abiola, O., Oforka, N.C., Ebenso E. (2003). *Journal of Corrosion Science and Technology* 8 ,1.
- [8] Ada D., H., Erdem, M., & Gok, K. (2021). Computational fluid dynamics simulation of erosion-corrosion in abrasive water jet machining. *Surface Review and Letters*, 28(05), 2150031.
- [9] Gok, K. (2021). Investigation using finite element analysis of effect on crater geometry of different abrasive types in abrasive water jet machining. *Surface Review and Letters*, 28(07), 2150060.56
- [10] Petkuvienė, J., & Paliulis, D. (2009). Experimental research of road maintenance salts and molasses ("safecote") corrosive impact on metals. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 17(4), 236-243.
- [11] Erbil, M. (1987). Alternatif akım (AC) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa*, 3, 100-111.
- [12] Hamdy, A. S., Sa'Eh, A. G., Shoeib, M. A., & Barakat, Y. (2007). Evaluation of corrosion and erosion-corrosion resistances of mild steel in sulfide-containing NaCl aerated solutions. *Electrochimica acta*, 52(24), 7068-7074.

BÖLÜM 6

MANYETİK POLİ (EGDMA-VPRDN)- TiO₂POLİMERİNİN SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN ASİT RED 414 BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONU

1. NİSANUR GÜLER¹

2. YAĞMUR YANIKTEPE²

3. ALİ KARA³

Giriş

Günümüzde artan nüfusla ile insan ihtiyaçlarının artması ve giderilmesi için endüstriyel üretimin yaygınlaşması gerekmiştir. Bu süreçte birçok sektör büyüme göstermiş ve çevresel yansımaları da önlenemez bir durum haline gelmiştir. Endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu üretim kapasitesi genişlemiştir.

Sanayileşme sürecinde büyüme gösteren sektörlerden biri de tekstil sektörü olmuştur. Bu sektör çok geniş ürün yelpazesine

¹ Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya, Orcid: 0009-0001-5851-6312

² Araş. Gör., Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya, Orcid:0009-0005-4933-1825

³ Profesör Doktor, Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya, Orcid: 0000-0003-2457-6314

sahiptir. Bununla birlikte yüksek miktarda su ve kimyasal kullanmaktadır. Dolayısıyla çevresel sonuçları en fazla olan endüstriler arasında yer almaktadır. Kullandıkları kimyasallar arasında boyar maddeler de bulunmaktadır. Boyama işlemlerinde reaktif, asidik, bazik boyalar gibi çeşitli boyar maddeler kullanılır. Yapılan işlemlerde boyar maddelerin tamamı tekstil ürünlerine bağlanamamakta ve bu sebeple önemli derecede atık kısmı atık suya karışmaktadır. Yeterince arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edilen atık sular, çevre kirliliğine ve canlı sağlığının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır.

Türkiye'deki su kirliliğinin en büyük nedenlerinden biri tekstil sanayisidir. Tekstil sektörü, üretim süreçlerinde büyük miktarda su tüketmekte ve yüksek oranda kimyasal içeren atık sular oluşturmaktadır (Holkar vd., 2016). Boyama, baskı, ağartma ve terbiye işlemleri sırasında açığa çıkan tekstil atık suları, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değerleri ile sucul ekosistemlerde ciddi kirlenmelere yol açmaktadır (Kant, 2012). Türkiye'de tekstil sanayisinin yoğunlaştığı bölgelerden biri olan Bursa'da, Nilüfer Çayı'nın endüstriyel atık sular nedeniyle yüksek düzeyde kirlendiği ve biyolojik çeşitliliğin azaldığı belirtilmektedir (Karahana vd., 2019). Benzer şekilde, Denizli ve Gaziantep gibi tekstil üretiminin yoğun olduğu şehirlerde, su kaynaklarının kalitesinin düştüğü ve arıtılmamış atık suların nehirlerle deşarj edilmesinin ciddi bir çevresel tehdit oluşturduğu görülmektedir (Özbay ve Arslan, 2021). Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan azo boyar maddeler, ağır metaller ve sentetik kimyasallar, sucul organizmalarda toksik etkilere neden olmakta ve insan sağlığı açısından da önemli riskler oluşturmaktadır (Yaseen ve Scholz, 2019). Özellikle azo boyar maddeler, su ortamlarında parçalanarak kanserojen aromatik aminler açığa çıkarmakta ve içme suyu kaynaklarını tehdit etmektedir (Rafique vd., 2021).

Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin atık sulara karışması önemli kirlilik kaynaklarından, yapılan boyama işlemlerinin ardından bu boyaların yaklaşık %15'i atık sulara karışır (Sarioğlu Cebeci ve Selçuk, 2020; Karaoğlu, 2007; Gita, 2017). Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular, yüksek renk yoğunluğu, biyolojik olarak zor parçalanan organik bileşikler içermeleri nedeniyle önemli bir çevresel sorun teşkil etmektedir. Mevcut geleneksel arıtma yöntemleri bu kirleticilerin tam olarak giderilmesinde yetersiz kalmakta, bu durum, daha gelişmiş ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin gerekliliğini ortaya koymaktadır (Yaseen ve Scholz, 2019).

Türkiye’de su kirliliğinin önlenmesi için atık su arıtma sistemlerinin iyileştirilmesi ve sürdürülebilir üretim yöntemlerinin benimsenmesi büyük önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisinde su tüketimini azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik arıtma sistemleri ve membran filtrasyon teknolojileri gibi çevre dostu yaklaşımlar teşvik edilmelidir (Lellis vd., 2019). Türkiye’nin mevcut su kaynaklarının korunması için, sanayi kaynaklı kirliliğin kontrol altına alınması, suyun geri dönüştürülmesi ve sürdürülebilir su yönetim politikalarının hayata geçirilmesi gerekmektedir (TÜBİTAK, 2022).

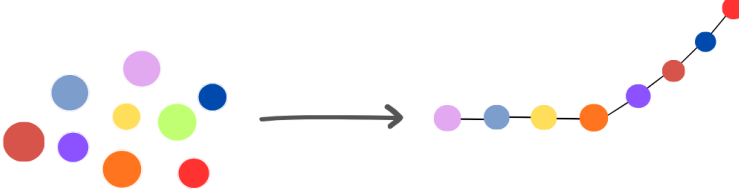
Bu çalışmada, TiO_2 ve Fe_3O_4 içeren, çapraz bağlı poli(EGDMA-ko-vinilpirolidon) esaslı kompozit bir adsorban kullanılarak sulu ortamdaki boyar maddelerin adsorpsiyon yoluyla giderilmesi amaçlanmıştır.

Polimer

Polimerler, çok sayıda monomer birimin kovalent bağlarla bir araya gelmesi sonucu oluşan uzun zincirli büyük moleküllü yapılardır. Bu yapılar polimerizasyon tepkimesiyle meydana gelmektedir. Polimer zinciri boyunca tekrar eden en küçük yapısal birime mer adı verilir. Polimerin içerisindeki mer sayısı arttıkça

polimerin viskozitesi artmaktadır. Bununla birlikte mer sayısı polimerizasyon derecesini ifade etmektedir.

Resim 1 polimer molekülleri



Polimerler çok geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerler hem biyolojik sistemlerde hem de endüstriyel uygulamalarda temel bir rol oynamaktadır. Canlı organizmalarda DNA, RNA ve proteinler gibi biyopolimerler genetik bilginin taşıyarak yapısal bütünlüğü sağlayarak ve enzimatik reaksiyonları yürüterek hayati önem taşıyan durumlarda görev yapar. Endüstriyel açıdan ise polimerler; ambalaj, inşaat, elektronik, tıbbi cihazlar ve havacılık gibi çok çeşitli alanlar için özel olarak tasarlanmaktadır (Dey ., 2025).

Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler, sahip oldukları çeşitli yapısal ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak farklı sınıflar altında incelenmektedir. Bu sınıflar; kökenlerine, moleküler yapılarına, bileşimlerine, polimerleşme mekanizmalarına, termal davranışlarına ve kullanım amaçlarına göre konulara ayrılır. Bu sınıflandırmalar, polimerlerin özelliklerinin anlaşılmasını ve uygun uygulama alanlarının belirlenmesini kolaylaştırır. Zincir yapılarına göre polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapıları olarak sınıflandırılmıştır. Doğrusal polimerler genellikle kristal yapıda olurken, dallanmış ve düzensiz zincir yapısına sahip polimerler çoğunlukla amorf yapıdadır (Dey., 2025).

Doğrusal polimerler, düz yapıda zincirde oluşmakta ve genellikle uygun çözücülerde çözünebilmektedir. Dallanmış

polimerler ise ana uzun zincire bağı yan zincirler bulunmakta ve bu durum yoğunluk ve mekanik özellikleri etkilemektedir. Çapraz bağı polimerler, zincirler arasında kimyasal bağların oluşmasıyla meydana gelen üç boyutlu yapılar olduğu belirlenmiştir (Dey., 2025).

Kompozisyon açısından polimerler homopolimer ve kopolimer olarak ikiye ayrılır. Homopolimerler tek tip monomer içerirken (ör. polistiren, PS), kopolimerler iki veya daha fazla monomerdan oluşur. Kopolimerler; blok (ör. stiren-bütadien-stiren, SBS), alternatif (ör. stiren-maleik anhidrit), rastgele ve aş (graft) türlerinde olabilir (Billmeyer, 1984; Fried, 2003). Kopolimerin mikroyapısı, cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenebilirlik ve faz davranışlarını doğrudan etkiler (Young ve Lovell, 2011).

Polimerler kökenlerine göre doğal , yarı-sentetik ve sentetik olarak üç grupta sınıflandırılabilir (Billmeyer, 1984; Young ve Lovell, 2011). Doğal polimerler biyolojik fonksiyonlarıyla ön plana çıkarken, sentetik polimerler hem petrokimyasal hem de biyobazlı monomerlerden elde edilebilir (Hiemenz ve Lodge, 2007).

Isısal davranış açısından amorf polimerler belirli bir sıcaklıkta camsı sertlikten kauçuksu hale geçer; bu sıcaklık cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak tanımlanır. Yarı-kristalin polimerlerde T_g 'ye ek olarak kristalin bölgelerin eridiği erime sıcaklığı (T_m) da gözlenir (Hiemenz ve Lodge, 2007; Ward ve Sweeney, 2012). Çapraz bağı polimerlerde ise erime yerine genellikle termal bozunma görülür

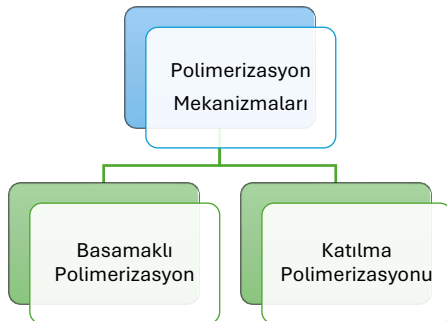
Polimerizasyon Mekanizmaları

Polimerizasyon, monomerlerin kimyasal tepkimelerle birleşerek polimer oluşturduğu süreçtir. Polimerizasyon, monomerlerin kimyasal reaksiyonlarla polimer hale getirilmesi sürecidir. Kondenzasyon Polimerizasyonu ve Katılma (Radikalik) Polimerizasyon olmak üzere iki ana gruba ayrılır

Polimerizasyon mekanizmalarına göre, kondensasyon veya radikalik polimerizasyon ile sentezlenebilir. Kondensasyon polimerizasyonu, iki farklı monomerin küçük bir yan ürün açığa çıkararak birleşmesi ile gerçekleşir (Oğian, 2004). Fonksiyonel grupların birbiriyle reaksiyonu sonucu küçük moleküller ,H₂O, NH₃, HCl, ayrılırlar. Tipik olarak, monomerlerin tamamı başlangıçtan itibaren reaksiyona girebilir ve polimerizasyon sürecinde ortalama molekül ağırlığı sürekli olarak artar (Flory, 1953) Poliamidler, poliüretanlar ve poliesterler bu mekanizmaya örnek gösterilebilir. Poliamidler, heksametilen diamin ile adipik asitin reaksiyonu sonucu oluşan naylon 6,6 polimerini içerir. Poliüretanlar, izosiyanat ve poliolün birleşmesi ile meydana gelirken, poliesterler ise tereftalik asit ile etilen glikolün reaksiyonu sonucu sentezlenir (Billmeyer, 1984).

Katılma polimerizasyonu ise serbest radikal başlatıcıları kullanılarak gerçekleştirilen bir polimerizasyon mekanizmasıdır. Bu süreç, başlatma, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan oluşur (Oğian, 2004). Polistiren (PS), polimetil metakrilat (PMMA) ve polivinil klorür (PVC) gibi polimerler radikalik polimerizasyon ile sentezlenmektedir. Bu süreçte, benzoil peroksit ve azo-bis-izobutironitril (AIBN) gibi başlatıcılar kullanılarak serbest radikaller üretilir ve bu radikaller monomerlerle etkileşime girerek polimer zincirlerinin oluşumunu başlatır (Billmeyer, 1984).

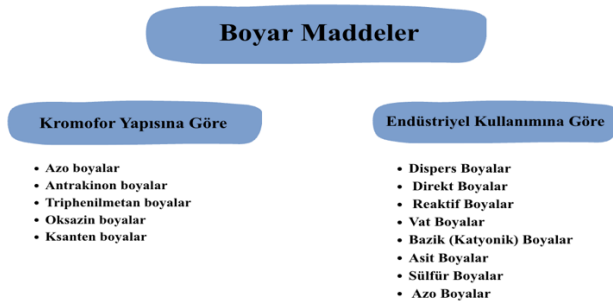
Şekil1 Polimerizasyon mekanizmaları



Boyar Maddeler

İnsanoğlu tarihsel süreç boyunca yaşam alanlarını, kullandıkları eşyaları ve giysileri renklendirme ihtiyacı duymuştur. İlk dönemlerde bu ihtiyaç bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddelerle karşılanmıştır. Ancak doğal boyar maddelerin az bulunması ve yüksek maliyetli olması gibi nedenlerden dolayı doğal boyalar zamanla yerlerini sentetik boyalara bırakmıştır (Koçak, 2011). Boyar maddelerin kimyasal yapıları oldukça çeşitlidir; azo, nitro, ftalosiyanın, diarylmetan gibi farklı sınıflar yer alır ve her biri kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Boyaların renk yoğunluğu ve yapısı, doğrudan kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. 19. yüzyılın ortalarına kadar boyalar pancar kökü gibi doğal kaynaklardan elde edilmiştir. Doğal boyalar, genellikle sentetik boyalara kıyasla daha az zararlıdır ve biyolojik olarak parçalanabilir atık sular oluşturur . Günümüzde yılda yaklaşık 70 milyon ton sentetik boya üretilmekte ve bunun yaklaşık %10'u, boyama işlemleri sonrası atık suyla çevreye verilmektedir. Kullanılan boyaların yaklaşık %50'si tekstil lifine bağlanmadan sıvı fazda kalarak önemli kirletici hâline gelir (Benkhaya vd., 2020).Artan boya üretimi nedeniyle boyaların sınıflandırılması şart olmuştur.

Şekil 2 Boyar Maddeler



Boyalar genellikle kromofor yapısına, kullanım alanına ve uygulama yöntemine göre sınıflandırılır (Benkhaya vd., 2020).

Uygulamaya Göre Boyar maddeler

Artan boya üretimi nedeniyle boyaların sınıflandırılması şart olmuştur. Boyalar genellikle kromofor yapısına, kullanım alanına ve uygulama yöntemine göre sınıflandırılır (Benkhaya vd., 2020).

Endüstride boyalar çoğunlukla uygulama yöntemine göre sınıflandırılır (Christie, 2001; Benkhaya vd., 2017):

Direkt boyalar: Sulu banyoda elektrolit varlığında selülozik liflere doğrudan bağlanır; geniş renk gamı, orta-düşük yıkama haslığı. Başlıca kromoforlar: azo, stilben, ftalosiyenin. (Benkhaya vd., 2017)

Asit boyalar: Sulu asidik banyoda yün/ipek/poliamid üzerinde katyonik bölgelerle iyonik etkileşim; parlak renkler, sınıf içinde değişen haslık. (Christie, 2001; Benkhaya vd., 2017)

Reaktif boyalar: Heterosiklik klorotriazin/pirimidin veya vinilsülfon gruplarıyla selüloz/protein liflerine kovalent bağ; pamukta yüksek yaş haslığı. (Christie, 2001; Benkhaya vd., 2017)

Dispers boyalar: Suda çözünmeyen, hidrofobik küçük moleküller; polyester başta olmak üzere termoplastik liflerde yüksek sıcaklık/taşıyıcı veya HT/HP koşullarıyla uygulanır. (Christie, 2001)

Vat boyalar: İndigo/indigon türevleri gibi indirgenebilir sistemler; leuko formda çözünür, oksidasyonla lifte geri oksitlenir; çok yüksek haslık. (Christie, 2001)

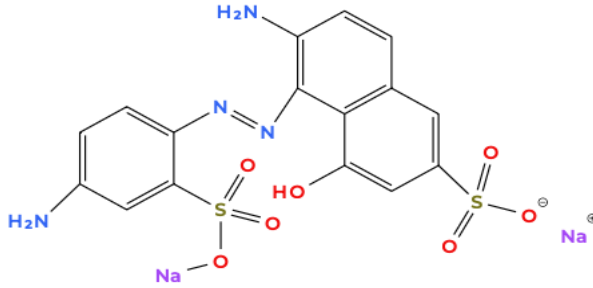
Kükürt boyalar: İndirgenebilir polimerik kükürt-içerikli sistemler; selüloz üzerinde ekonomik koyu tonlar, iyi yıkama haslığı (klora duyarlılık). (Christie, 2001)

Bazık/katyonik boyalar: Katyonik merkezli yapılar; akrilik, modifiye polyester/nylon ve kâğıt için; yüksek parlaklık. (Christie, 2001)

Acid Red 414 Boyar Maddesinin Özellikleri

484.42 moleküler ağırlığında ve $C_{16}H_{14}N_4O_7S_2 \cdot 2Na$ formülüne sahiptir.

Resim 2 Acid red 414 boyar maddesinin açık yapısı



Atık Su Arıtma Yöntemleri

İlk ve orta çağ zamanlarında insanlar atıklarını yerleşim alanlarının dışına çıkarmakla yetinmişlerdir. Ancak kentleşmenin başlamasıyla çevresel sorunlar da baş göstermeye başlamıştır. Nüfus artışıyla birlikte ekonomik faaliyetlerin çeşitlenmesi farklı türlerde atıkların oluşmasına yol açmıştır (Yıldız vd., 2013)

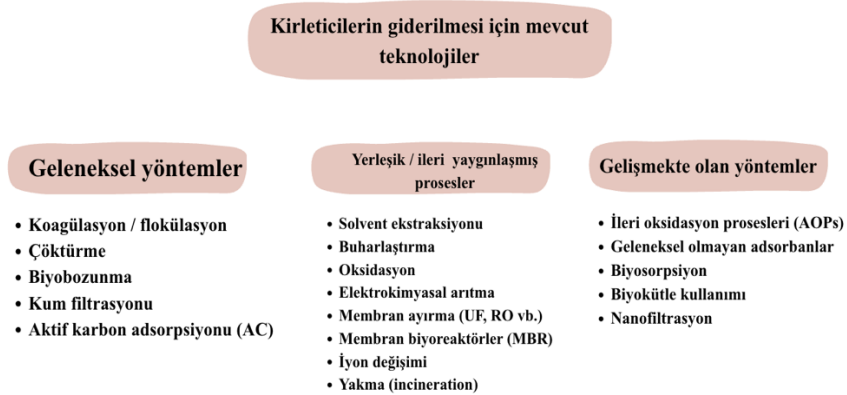
İnsanlar küçük topluluklar halinde yaşarken su temin ve arıtma sorunu çekmemişlerdir. İlk zamanlar doğal ortamda özümleme yöntemiyle bertaraf edebilmişlerdir. Kentleşme sonrası ilk arıtım uygulamaları, tarım arazisinde atık su kullanımı şeklinde olmuştur. Bu yöntem başlangıçta faydalı gibi görülse de sonuçları pek faydalı

olmadığını göstermiştir. Hijyen sorunları ve tarım alanlarının azalması nedeniyle zamanla terk edilmiştir (Yıldız vd., 2013).

İlerleyen zamanlarda gelişmiş analiz yöntemlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte ileri arıtım sistemleri yaygınlaşmıştır. Bu sistemle azot ve fosfor giderimi gibi hedefler ön plana çıkmıştır. Arıtma teknolojileri, çıkış suyu standartları ve alıcı ortamların kalite ihtiyaçları doğrultusunda şekillendirilip geliştirilmiştir (Yıldız vd., 2013).

Membran teknolojileri, atık su arıtımında ileri bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Osmoz kavramının keşfiyle temelleri atılan bir teknolojidir. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren büyük ölçekli uygulamalara geçilmiştir. Günümüzde membranlar, askıda katı maddelerin, mikroorganizmaların ve çözünmüş kirleticilerin gideriminde etkin şekilde kullanılmaktadır. Özellikle membran biyoreaktör sistemleri, yüksek kaliteli su elde edilmesine ve suyun yeniden kullanımına olanak sağlamaktadır. Membran sistemleri, atık sudan yüksek kaliteli su elde edilmesine yardımcı olur.

Şekil 3 Kirleticilerin giderilme yöntemleri



Kaynak: Crini ve Lichtfouse, 2019

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyinde birikmesi veya yüzeyle etkileşime girmesi sonucu bağlanma olayıdır. Bu durum, iki farklı fazın temas ettiği ara yüzeylerde ortaya çıkar. Yüzeye bağlanan madde adsorban olarak adlandırılırken, bağlanılan yüzey ise adsorbent olarak tanımlanır. Adsorbentler katı ya da sıvı halde olabilir ve doğal ya da yapay kaynaklı olabilir (Hamutoğlu, Dinçsoy, Cansaran-Duman ve Aras, 2012). Adsorpsiyon mekanizması iki gruba ayrılır:

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknolojisi, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olması nedeniyle boya gideriminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Adsorpsiyon verimi, adsorbanın yüzey özellikleri ve çözelti koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip olan adsorban, adsorpsiyon kapasitesini artırır (Yıldız, 2024). Bu yöntem, atık sulardaki organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyeti, yüksek giderim verimi ve uygulanabilirliği sayesinde adsorpsiyon, boya giderimi için en rekabetçi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Boyaların adsorban yüzeyine bağlanması, çeşitli fizikokimyasal etkileşimler aracılığıyla gerçekleşmektedir

Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon verimliliği, yalnızca adsorbanın yüzey özelliklerine değil aynı zamanda çözelti koşullarına ve deneysel parametrelere de bağlıdır. Literatürde pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, gözenek yapısı, partikül boyutu, yüzey fonksiyonel grupları, iyonik güç, temas süresi ve adsorbanın yenilenebilirliği en kritik parametreler olarak rapor edilmektedir

(Iftekhar vd., 2018; Rápó ve Tonk, 2021). Aşağıda literatürde en sık incelenen başlıca parametreler sunulmaktadır.

pH, adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Çözeltinin pH değeri, adsorban yüzeyinin yükünü ve adsorbatın iyonlaşma durumunu değiştirerek elektrostatik etkileşimleri kontrol eder. Yüzeyin sıfır yük noktası (pHpzc) altında yüzey pozitif, üstünde ise negatif yüklüdür. Ağır metal iyonlarının (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+}) gideriminde düşük pH değerlerinde proton rekabeti nedeniyle kapasite düşerken, pH yükseldikçe yüzeyin negatifleşmesi adsorpsiyonu artırır (Foo ve Hameed, 2010). Boya gideriminde ise optimum pH genellikle 4–6 aralığında rapor edilmiştir (Rápó ve Tonk, 2021).

Sıcaklık, adsorpsiyonun termodinamiğini doğrudan etkiler. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla ekzotermiktir; bu nedenle sıcaklık arttıkça kapasite azalır. Buna karşılık, kemisorpsiyon genellikle endotermiktir ve sıcaklığın yükselmesi kapasiteyi artırabilir. Lin vd. (2023) kayaç gazı sistemlerinde CH_4 adsorpsiyonunun sıcaklıkla azaldığını, CO_2 adsorpsiyonunun ise arttığını göstermiştir. Benzer şekilde metal iyonlarının gideriminde pozitif entalpi değerleri endotermik doğaya işaret etmektedir (Ayawei vd., 2017).

Başlangıç adsorbat konsantrasyonu, kütle aktarımını yönlendiren itici kuvveti belirler. Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon yüzeyde hızla gerçekleşirken, yüksek konsantrasyonlarda aktif bölgeler doyuma ulaşır ve kapasite plato yapar. Yüksek başlangıç konsantrasyonu ayrıca adsorpsiyon kinetiğini hızlandırabilir (Gautam vd., 2020).

Adsorban miktarı arttıkça çözeltideki adsorbatın daha fazla aktif bölgeye ulaşması mümkün olur, bu da giderim verimini artırır. Bununla birlikte, belirli bir noktadan sonra kapasite birim kütle başına düşer, çünkü çözeltide yeterli adsorbat kalmaz (Karimi vd., 2019). Yüksek yüzey alanına sahip malzemeler (ör. aktif karbon,

zeolit, MOF'lar) adsorpsiyon verimini anlamlı şekilde artırmaktadır (Somashekara vd., 2023).

Gözenek boyutu ve dağılımı, adsorpsiyon sürecinin difüzyon aşamasını kontrol eder. Mikrogözenekler (<2 nm) küçük moleküller için, mezogözenekler (2–50 nm) ise organik boyalar ve ilaç molekülleri gibi büyük yapılar için daha etkilidir (Thommes vd., 2015). Biochar gibi mezogözenekli malzemeler, boyar madde gideriminde yüksek kapasite göstermektedir (Somashekara vd., 2023).

Adsorpsiyon başlangıçta hızlıdır, çünkü aktif bölgeler boş ve erişilebilirdir. Süre ilerledikçe dengeye ulaşılır. Karıştırma hızı, film difüzyon direncini azaltarak kinetiği iyileştirir (Ayawei vd., 2017). Rápó ve Tonk (2021), 30 dakika temas süresinde %80'in üzerinde boya giderimi rapor etmiştir

Polimerik adsorbanlar

Geleneksel adsorbanlar (aktif karbon, bentonit, zeolit) yüksek yüzey alanına sahip olsa da, rejenerasyon maliyetleri ve adsorpsiyon kapasiteleri sınırlıdır (Crini, 2006). Bunun yerine polimer bazlı hibrit kompozitler, kontrollü yüzey fonksiyonelleştirme, manyetik geri kazanım ve fotokatalitik bozunma avantajlarıyla öne çıkmaktadır (Wang ve ark., 2020).

Kompozit malzemeler; bileşen özellikleri, takviye fazının şekli, geometrisi ve dağılımı ile matris–takviye arasındaki yüzey etkileşimlerine göre tanımlanmaktadır. Kompozitler çok sayıda bileşenin kontrollü şekilde bir araya getirilmesiyle oluşur. Bu nedenle karmaşık malzeme sistemleridir. Matris türü, takviye malzemesi, katkılar, bileşen oranları ve üretim yöntemi, kompozitin son özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Genel olarak kompozit malzemeler iki ana grupta incelenmektedir (Hsissou vd., 2021).

Matris türü, kullanılan takviye malzemelerinin çeşidi, katkı maddeleri, bileşen oranları ve üretim yöntemi gibi parametreler, elde edilen kompozitin nihai fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu çeşitlilik nedeniyle, kompozit malzemelerin tasarım kombinasyonları oldukça geniştir (Hsissou vd., 2021).

Genel olarak kompozit malzemeler iki ana grupta incelenmektedir; yaygın kullanım kompozitleri ve yüksek performanslı kompozitler (Hsissou vd., 2021).

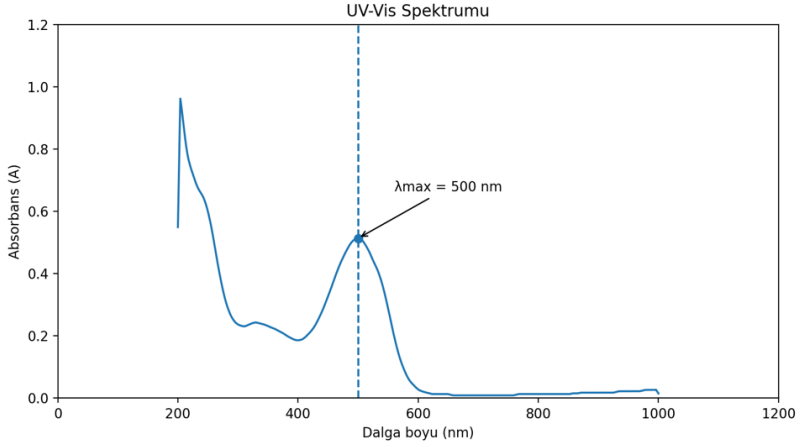
Fe_3O_4 nanopartikülleri, manyetik özelliğe sahip bir maddedir. Bu nanopartiküller, boyutlarına bağlı olarak süperparamanyetik veya ferrimanyetik şeklinde iki farklı davranış gösterebilir. Manyetik alan uygulandığında manyetik olarak yanıt verirler ve mıknatıslanırlar. Bu özellikleri birçok uygulamada avantaj sağlar (Nguyen vd., 2021). Manyetik özelliğinin kullanılmasıyla kolaylıkla çözeltilerden ayrılabilir.

Yöntem

İlk aşamada sentezlenen manyetik poli (egdma-vprdn)- TiO_2 polimeri 180 mikrometre boyutundaki elekten elendikten sonra etüvde 100 santigrad derecede kurutularak, sabit tartıma getirilmiştir.

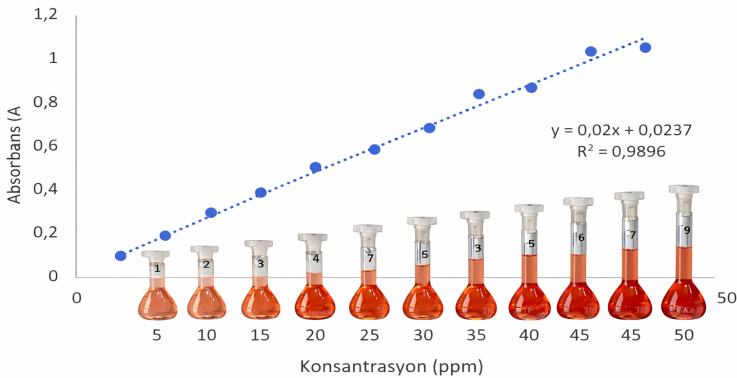
50 mL'lik balon jodede 200 ppm stok çözelti hazırlamak amacıyla Acid Red 414 boyar maddesinden 0,0500 g tartılmış ve saf su ile çizgiye tamamlanarak homojen hâle getirilmiştir. Tüm UV-Vis ölçümleri boyanın doğal pH'ında gerçekleştirilmiş, pH ayarlaması yapılmamıştır. Stok ve kalibrasyon çözeltilerinin pH değerleri pH metre ile ölçülmüş ve pH = 6,78 olarak kaydedilmiştir

Grafik 1 UV-Vis spektrofotometresi dalga boyu taraması grafiği



Hazırlanan stok çözelti kullanılarak 25 mL'lik 10 adet balon jode saf su ile çizgiye tamamlanmak üzere 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 ppm derişimlerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır. λ_{max} tayini için 20 ppm'lik standart çözelti, Hach DR 5000 spektrofotometrede 200–1000 nm aralığında taranmış; maksimum absorbansın görüldüğü dalga boyu $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Sonraki tüm absorbans ölçümleri 500 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

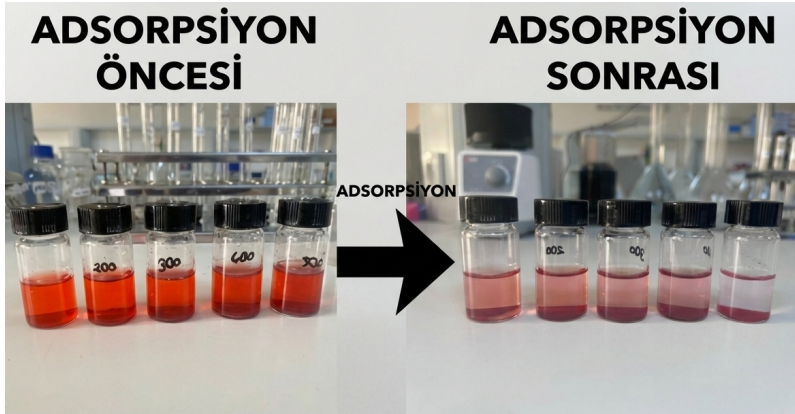
Grafik 2. Kalibrasyon grafiği



Manyetik poli (EGDMA-VPRDN)- TiO₂ polimer miktarının acid red 414 boyar madde adsorpsiyonu üzerine etkisi

Adsorban miktarı çalışması için vialler içerisine 0,01 gram TiO₂-poli (EGDMA-ko-vprdn)-Fe₃O₄ polimer mikroküreleri eklenmiş ve üzerlerine 10 mL, 50 ppm konsantrasyonunda boyar madde çözeltisi ilave edilmiştir. Aynı işlem sırasıyla 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 gram için de tekrarlanmıştır Adsorpsiyon işlemi karanlık bir ortamda, 24 saat gerçekleştirilmiştir.

Resim 3 Manyetik Poli (EGDMA-VPRDN)- TiO₂ polimerinin acid red 414 üzerine miktarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası görüntüleri



Deney sonunda, adsorban mıknatıs yardımıyla çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra çözelti içerisinde kalan boyar madde miktarı UV-Vis spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak adsorpsiyon kapasitesi (1) belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

q_e = Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g)

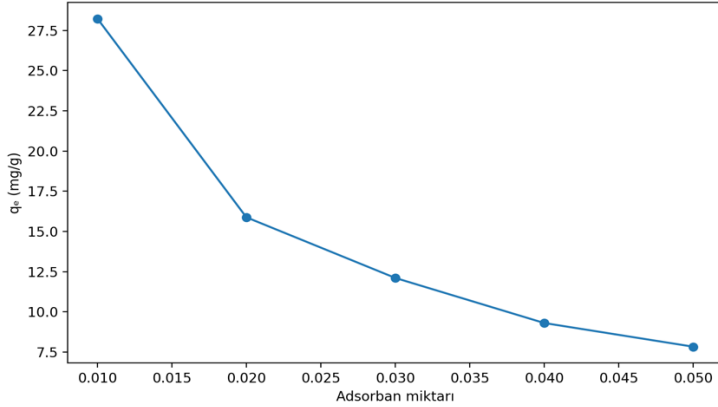
C_0 = İlk boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (mL)

m = Polimer miktarı (g)

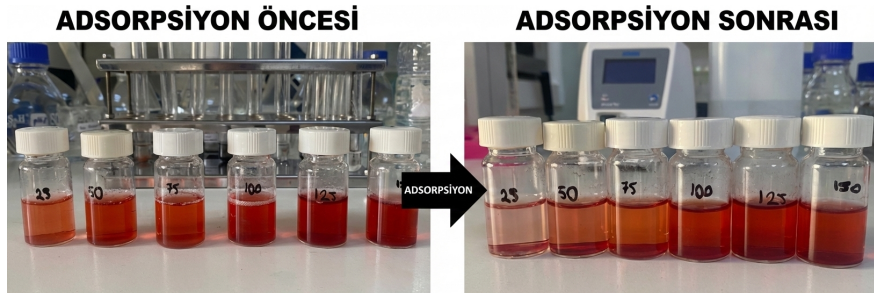
Grafik 3 Adsorban miktarı-qe grafiği



Acid Red 414 Boyar Madde Konsantrasyonunun Manyetik Poli (EGDMA-VPRDN)- TiO_2 Polimerinin Üzerine Etkisi

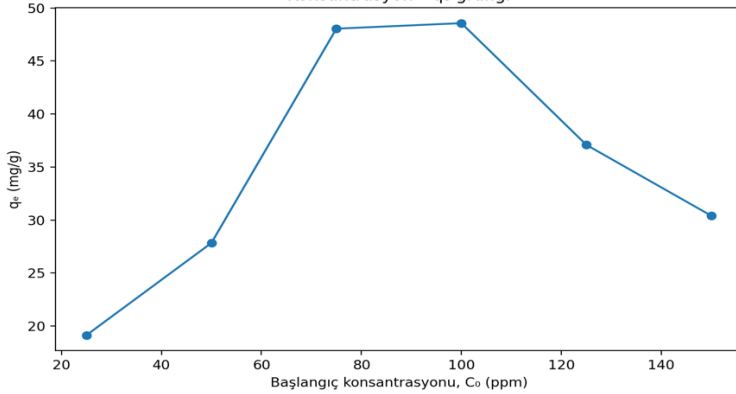
Acid Red 414 boyar maddesinin konsantrasyonunun TiO_2 -poli(etilenglikoldimetakrilat-ko-vinilpirolidon)- Fe_3O_4 polimeri üzerine etkisini incelemek için stok çözeltiden 25-50-75-100-125-150 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Viallere 0,01 gram polimer miktarı ve hazırlanan çözeltilerden 10 mL eklenmiştir.

Resim 4 Konsantasyon etkisinin incelenmesi

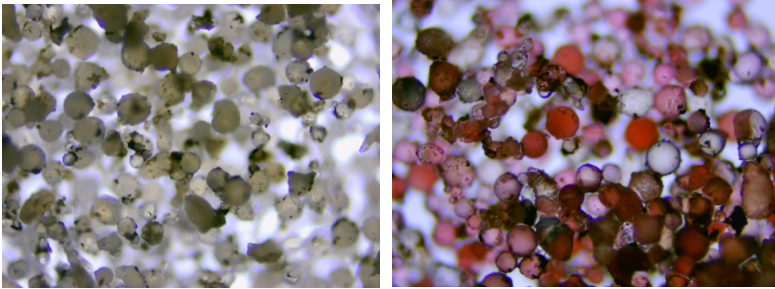


Adsorpsiyonun tamamlanması için karanlıkta 24 saat bekletilmiştir daha sonra 500 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre cihazında adsorbe edilmeden kalan boyar madde miktarı belirlenmiştir.

Grafik 4 Konsantrasyon- qe grafiği



Resim 5 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbanın 10x mikroskop görüntüleri



Sentezlenen polimerik kompozit adsorbanın yapısal bütünlüğü ve boyar madde ile olan etkileşimini belirlemek amacıyla optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. **Resim 5**'te sunulan 10x büyütmedeki görüntüler, materyalin hem fiziksel formunu hem de adsorpsiyon kapasitesini görsel olarak kanıtlamaktadır.

Kaynakça

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., ve Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 3039817. doi:10.1155/2017/3039817
- Benkhaya, S., M'rabet, S., ve El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. doi:10.1016/j.inoche.2020.107891
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science* (3. baskı). New York, NY: Wiley.
- Christie, R. M. (2001). *Colour chemistry*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Crini, G., ve Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155. doi:10.1007/s10311-018-0785-9
- Dey, J. (2025). *Comprehensive classification and structural overview of polymers: Origin, structure, and functional characteristics*. Next Move Strategy Consulting. doi:10.13140/RG.2.2.31071.11688
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Foo, K. Y., ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- Fried, J. R. (2003). *Polymer science and technology* (2. baskı). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., ve Soni, S. (2020). A review on adsorptive removal of heavy metals from water using nanomaterials. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100267. doi:10.1016/j.enmm.2019.100267
- Gita, S., Choudhury, T. G., ve Hussan, A. (2017). Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environmental Chemistry Letters*.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(2), 95-106.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., ve Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.090

- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., ve Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262, 113640. doi:10.1016/j.compstruct.2021.113640
- Iftekhar, S., Srivastava, V., ve Sillanpää, M. (2018). Understanding the factors affecting the adsorption of lanthanum onto various adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 244, 723–732. doi:10.1016/j.envpol.2018.10.017
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), 22–26. doi:10.4236/ns.2012.41004
- Karahan, F., Yıldız, S., ve Aydın, A. (2019). Bursa’da sanayi kaynaklı su kirliliği ve çevresel etkileri. *Ekoloji Dergisi*, 28(110), 45–58.
- Karaoğlu, M. H. (2007). *Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi* (Doktora tezi). Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Karimi, S., Qaderi, F., ve Heidari, M. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and influencing factors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111, 1–30. doi:10.1016/j.rser.2019.05.002
- Koçak, N. (2011). (Metinde belirtilen boyar maddelerle ilgili çalışma). [Not: Metinde 2011, listede 2021 olarak geçmektedir, metindeki 2011 verisine göre düzenlenmiştir].
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., ve Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. doi:10.1016/j.biori.2019.09.001
- Lin, X., Zhang, X., Zhou, C., ve Li, Y. (2023). Influencing factors of gas adsorption behavior in shale gas reservoirs: A review. *Frontiers in Earth Science*, 10, 1021983. doi:10.3389/feart.2022.1021983
- Nguyen, M. D., Tran, H.-V., Xu, S., ve Lee, T. R. (2021). Fe₃O₄ nanoparticles: Structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences*, 11(23), 11301. doi:10.3390/app112311301
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4. baskı). Hoboken, NJ: Wiley.
- Özbay, O., ve Arslan, M. (2021). Gaziantep’te su kirliliği ve sanayi etkileri. *Su ve Çevre Araştırmaları Dergisi*, 15(3), 55–70.
- Rafique, M., Sayed, M., ve Ali, M. (2021). Environmental impact of azo dyes and their biodegradation. *Environmental Research*, 195, 110847. doi:10.1016/j.envres.2021.110847
- Rápó, E., ve Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption and desorption: A review of results from the last five years. *Molecules*, 26(17), 5419. doi:10.3390/molecules26175419

- Sarıoğlu Cebeci, M., ve Selçuk, S. F. (2020). Atıksudan fotokatalitik yöntemle boya giderimi ve mineralizasyonu. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 8(3), 580–590.
- Somashekara, D., Bhat, S., ve Raghavendra, K. (2023). Sequestration of contaminants from wastewater: A review. *Clean Engineering and Technology*, 3, 100050. doi:10.1016/j.clet.2023.100050
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., ve Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- TÜBİTAK. (2022). *Türkiye’de sürdürülebilir su yönetimi stratejileri*. Ankara: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu.
- Wang, J., Liu, S., ve Zhou, Y. (2020). Polimer bazlı hibrit kompozit adsorbanların geliştirilmesi. *Materials Today Chemistry*, 18, 100354. doi:10.1016/j.mtchem.2020.100354
- Ward, I. M., & Sweeney, J. (2012). *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons
- Yaseen, D. A., ve Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193–1226. doi:10.1007/s13762-018-2130-z
- Yıldız, S., Namal, O. Ö., ve Çekim, M. (2013). Atık su arıtma teknolojilerindeki tarihsel gelişimler. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1).
- Young, R. J., ve Lovell, P. A. (2011). *Introduction to polymers* (3. baskı). Boca Raton, FL: CRC Press.

BÖLÜM 7

ARSENİĞİN TÜRLENDİRİLMESİNE YÖNELİK GÜNCEL YAKLAŞIMLAR

**¹DOÇ. DR. SİİRT ÜNİVERSİTESİ, MATEMETİK
VE FEN BİLGİSİ EĞİTİMİ BÖLÜMÜ FATİH
AHMET ERULAŞ, 0000-0002-3506-6881**

Giriş

Arseniğin çevrede yaygın olarak bulunmasıyla beraber çok sayıda olumsuz etkiye sahip olması Arseniği küresel bir halk sağlığı sorunu haline getirmiştir (Dangleben et al., 2013). Hindistan'da yaklaşık yüz milyon insanın arsenik bulaşmış su içme riski altında olduğu tahmin ediliyor (Ng et al., 2003). Macaristan'dan alınan 23 su örneğinde toplam arsenik seviyesinin Avrupa Birliği'nin sağlık limit değerinden ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) yüksek olduğu görülmüştür. Çin'de yeraltı sularında da ciddi arsenik kirliliği bulunmaktadır ve bazı su örneklerindeki arsenik konsantrasyonu $500 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den bile yüksektir. Çevre

¹ Doç.Dr. Fatih Ahmet ERULAŞ, Siirt Üniversitesi Matematik ve Fen Bilgisi
Orcid: 0000-0002-3506-6881

kirliliğinin artmasıyla birlikte, insanlar artan bir arsenik maruziyeti riski altındadır.(Cui et al., 2013).

Dünyada bulunan toplam arsenik içeriğinin bilinmesinin yeterli olmadığı zira arsenik elementinin toksikliğini arseniğin türlerinin belirlediği görülmüştür. Örneğin, inorganik As, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) öncelikli kirleticiler listesinde bir numaralı toksindir ve insan epidemiyolojik verilerine dayanarak Grup I kanserojen olarak sınıflandırılmıştır; monometil arsonik asit (MMA) ve dimetil arsinik asit (DMA) gibi metillenmiş As türleri daha az toksiktir. Arsenobetain (AsB), arseno kolin (AsC) ve diğer arseno şekerler ise toksik olmayan olarak kabul edilir (L. Liu et al., 2013).

Son 5 yılda, su, bitki, deniz ürünleri, pirinç, kan, tükürük, tırnak, saç vb dahil olmak üzere çevresel ve biyolojik örneklerdeki arsenik türlerini belirlemek için çeşitli metodolojiler geliştirilmiştir. Yeni As türlendirilmesi için analitik yöntemlerin geliştirilmesi, yalnızca As biyokimyası, toksisitesi ve metabolizması hakkındaki bilgilerimizi geliştirmekle kalmadı aynı zamanda As döngüsüne ilişkin biyo belirteçlerle ilgili bol miktarda bilgi sağladı. Biyolojik ve çevresel örneklerdeki kesin arsenik türlerinin belirlenmesinin yol açtığı çevresel etki ve sağlık risklerinin daha doğru değerlendirilmesini kolaylaştırmış oldu. Arseniğin türlendirilmesi sırasında, matrikslerin etkisini ortadan kaldırmak, hedeflenen türü zenginleştirmek veya doğru tanımlama için arsenik türlerini ayırmak amacıyla genellikle örnek ön işlem teknikleri kullanılır. Son 5 yılda geliştirilen yeni arsenik türlendirme protokolleri için mükemmel seçicilik ve hassasiyet elde edilmiş olup, bu protokoller çeşitli çevresel ve biyolojik analizlerde de pratik olarak gösterilmiştir (M. L. Chen et al., 2014). Bu bölümde katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, hidrit üretimi, sıvı kromatografisi ve kılcal elektroforez dahil olmak üzere ekstraksiyon/ayırma prosedürleri ele alınmış ve özetlenmiştir. Ayrıca, farklı örneklerde arsenik

türlendirmesi ve tayin teknikleri için yaygın olarak kullanılan stratejiler ortaya konmuştur.

Arsenik ekstraksiyonu/ayırma yöntemleri:

Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), karmaşık matrislerden analitlerin ekstraksiyonu/ön konsantrasyonu için etkili bir numune ön işlem tekniğidir; tatmin edici geri kazanım ve ön konsantrasyon verimliliği, düşük maliyet ve azaltılmış reaktif tüketiminin yanı sıra çevre dostu olma avantajlarına sahiptir. Aynı zamanda, basit çalışma prensibi, SPE yaklaşımına diğer analitik tekniklerle birlikte As türlerinin çevrimiçi veya çevrimdışı analizinde büyük bir popülerlik kazandırmıştır. Son yıllarda, çevresel ve biyolojik numunelerden As türlerinin ekstraksiyonu/ön konsantrasyonu için çeşitli malzemeler kullanılmış ve seçicilik ve ön konsantrasyon verimlilikleri iyileştirilmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (M. L. Chen et al., 2014). Arseniğin türlendirilebilmesi için, iyon değişim reçinesi, cam ve modifiye mezo gözenekli silika gibi geleneksel sorbentlere dayalı olarak oldukça fazla sayıda yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri İnorganik As türevlendirilmesi amacıyla basit bir saha ayırma yöntemi geliştirilmiştir; bu yöntemde anyon değişim kartuşları kullanılmış böylece numunelerdeki arsenik türlerinin birbirine dönüşümünü önlenmiştir. Burada As(V) kolonda tutulurken, As(III) kolondan geçerek ICP-SF-MS cihazında As'nin tespit limiti $0,06 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak tayin edilmiştir (Sugár et al., 2013).

Fonksiyonel Nano Malzemeler

Malzeme bilimindeki büyük ilerlemeyle birlikte, numune ön işleme alanında çok iyi özelliklere sahip sorbent özelliği gösteren birçok fonksiyonel malzemeler ortaya çıkmıştır. Yeni ortaya çıkan malzemeler, özellikle nano fiberler, magnezit nano partiküller (S. Chen et al., 2009), metal hidroksit çökeltisi (Tuzen et al., 2009) ve

nano-TiO₂ kolloid gibi nano malzemeler, genellikle yüzeylerindeki özel fonksiyonel gruplar ve büyük yüzey/hacim oranları sayesinde As türleşmesinde gelişmiş ayırma/ekstraksiyon verimliliği, seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesi sunmaktadır (Huang et al., 2011). Amonyum piroin ditiyokarbarnat (APDC) ile modifiye edilmiş karbon nanoliflerin (CNF'ler) As(III)'e karşı mükemmel seçiciliğe sahip olduğu gösterilmiştir; bu nedenle, mikro kolonla paketlenmiş yüzey modifiye edilmiş CNF'ler kullanılarak yeraltı suyu örneklerinde arsenik türleşmesi için bir SPE prosedürü oluşturulmuştur. CNF'ler üzerinde tutulan As(III) kolayca desorbe edilebilir ve sonraki analizde herhangi bir kalıntı gözlemlenmez, aynı kolon ile 30 adsorpsiyon-elüsyon döngüsü gerçekleştirilebilir ve analitlerin geri kazanımlarında belirgin bir azalma olmaz. Mikrokolon tarafından tutulan As(III) ve atık sulardan toplanan As(V), ICP-MS ile belirlenir; tespit limitleri As(III) için 0,0045 µg L⁻¹ ve As(V) için 0,24 µg L⁻¹'dir. Hidrofobik poli (hidroksietilmetakrilat) (PHEMA) mikro boncuklarının As-APDC kompleksinin tutulması için etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir (Döker et al., 2013).

İttriyum hidroksit çökeltisi tabakasıyla kaplanmış selüloz lifi adsorban olarak kullanıldığında, As(III) varlığında As(V)'e karşı uygun seçicilik 11-12 pH koşullarında elde edilir. Aynı malzeme asidik koşullarda As(III) ve As(V)'in yaklaşık %98'ini alır. Arsenatın arsenite indirgenmesinden sonra, toplam inorganik arsenik, atomik floresans spektrometresi ile tespit edilerek kantitatif olarak ölçülür ve arsenik türleşmesi fark yöntemiyle elde edilir. Benzer bir prosedür, sorbent olarak alüminyum hidroksit çökeltisi kullanılarak da yapıldığı görülmüştür (Tuzen et al., 2009).

Manyetik ayırma tekniği, numune ön işleme alanında büyük ilgi görmüştür; bunun nedeni, basit ve hızlı ayırma işlemlerinin harici manyetik alan yardımıyla gerçekleştirilebilmesidir. Amino modifiye edilmiş silika kaplı manyetik nanopartikülleri (MNP'ler) sorbent

olarak kullanarak çevresel sudaki inorganik arseniğin türleştirilmesi için bir SPE prosedürü önermişlerdir. Bu prosedür, ICP-MS tespiti ile birlikte kullanılmıştır (Huang et al., 2011).

Kirlenmiş sudan arseniği uzaklaştırabilen tek aşamalı manyetik ayırma prosedürü açıkça arzu edilen bir hedeftir. Suda dağılılabilen bir tür manyetit nanopartikül, manyetik nanopartiküllerin yüzeyine karboksimetil-beta-siklodextrin (CMCD) boşluklarının bağlanmasıyla hazırlanır. Hazırlanan CMCD kaplı Fe_3O_4 nano kristalleri, hem arsenik hem de organik kirleticilerin eş zamanlı olarak uzaklaştırılmasına olanak sağlama avantajına sahiptir. Nano kristallerin kirlenmiş sularda dağıtılmasıyla, organik kirleticiler bağlı hidrofobik CD boşlukları içinde tutulabilirken, As iyonları demir oksit nano kristallerinin yüzeyine adsorbe edilebilir; her ikisi de daha sonra tek adımlı bir işlemde manyetik ayırma yoluyla uzaklaştırılabilir (Chalasanı, R. and Vasudevan, S., 2012).

Arsenik giderme işlemi ayrıca manyetik tohumlama flokülasyonu ve açık/yüksek gradyanlı süper iletken manyetik ayırma (OGMS veya HGMS) yöntemlerinin birleştirilmesiyle de başarıyla gerçekleştirilebilir. Manyetit (Fe_3O_4) manyetik tohumlama malzemesi olarak kullanılır ve polimerik demir sülfat (PFS) arseniği manyetit ile birleştirmek için eklenir. OGMS modunda, arsenik giderme verimliliği manyetit dozajları ve polimerik demir sülfat (PFS) miktarı ile artar (Li et al., 2010).

Biyolojik Materyaller

Yumurta kabuğu zarı (ESM), kalsiyum içeren bir tabaka ve iç lameller tabakadan oluşan bir biyo malzemedir. Eşsiz yapısındaki bol miktarda fonksiyonel grup ve yüksek yüzey alanı nedeniyle ESM, organik moleküllerin ve metal iyonlarının adsorpsiyonu için bir adsorban olarak kullanılmıştır. ESM'nin arsenik giderimi için sorbent olarak kullanılması yönünde çabalar sarf edilmiş olsa da, ESM yüzeyindeki karboksil grupları arsenik adsorpsiyonu için

uygun olmadığından, giderim verimliliği pek tatmin edici düzeyde değildir (Ishikawa et al., 2004). Son araştırmalar, metil esterleştirilmiş yumurta kabuğu zarının (MESM) pH 1-9 Aralığında pozitif yüke sahip olduğunu ve orijinal ESM'ye kıyasla arsenatın sorpsiyon kapasitesinde 200 katlık bir iyileşme gösterdiğini; aynı zamanda, test edilen koşullar altında MESM tarafından As(III) adsorpsiyonunun gözlemlenmediğini ortaya koymaktadır. Böylece, As(III) ve As(V)'e karşı farklı adsorpsiyon yeteneğine dayalı bir inorganik arsenik türleştirme prosedürü geliştirildi ve su örneklerindeki inorganik arsenik içeriğinin belirlenmesiyle doğrulandı (M. L. Chen et al., 2013).

Hücre duvarındaki aminler, amidler, hidroksiller, karboksilatlar, eterler, tiyoller ve fosfatlar gibi fonksiyonel gruplar, hücreleri çekici bir sorbent haline getirir. Fonksiyonel grupların çeşitliliği, çeşitli metal türlerinin seçici bağlanması için potansiyel sağlar ve bu da metal türleşmesi için umut vaat eden bir yol açar (X. W. Chen et al., 2009).

Genetik olarak tasarlanmış bakterilere dayalı biyo remediasyonun çeşitli metallerin, özellikle arseniğin uzaklaştırılmasında yeşil ve etkili bir yaklaşım olduğu gösterilmiştir. Arseniğe karşı yüksek seçiciliğe ve afiniteye sahip bir metal düzenleyici protein olan ArsR'nin hücre mühendisliği yoluyla Escherichia coli'de ekspresyonunun, metillenmiş arsenik türlerinin adsorpsiyon/birikim kapasitesini önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymaktadır (Yang, T et al 2013)

Hidrit Üretimi Tekniği

İnorganik arseniğin türlendirilmesi, iki farklı ölçüm koşuluna karşılık gelen orantılı denklemler altında hidrit üretimi atomik floresans spektrometrisi ile sağlanır (Gonzálvez et al., 2009). As(III), HCl ile seyreltilmiş numunenin doğrudan ölçülürken, toplam arsenik konsantrasyonu KI ve askorbik asit ile 30 dakika indirgendikten

sonra tespit edilir. Önerilen yöntem, farklı kökenlerden gelen kültüre alınmış ve yabancı mantar örneklerindeki arsenik türlerine uygulanmaktadır. Liu ve ark. arsinin uygun ortamda As(III)'ten seçici olarak üretilebileceğini göstermiştir (R. Liu et al., 2009).

Dedina ve arkadaşları tarafından yakın zamanda, seçici hidrit üretimi ve ICP-MS tespiti temelli, arsenik türleşmesi için ultra hassas bir yöntem önerilmiştir (Matoušek, et al) . Üç ve beş değerlikli As türleri, L-sistein ön indirgemesinden sonra seçici HG temelinde ayırt edilir. Metillenmiş türler, 196 °C'de toplandıktan sonra oluşan metil ikame edilmiş arsinlerin termal desorpsiyonuna dayanarak çözümlenir. Hidrit üretimine dayalı inorganik arsenik ayrımı, metal fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile de başarıyla birleştirilmiştir (Lehmann et al., 2013).

Sıvı Kromatografisi

İdrardaki arsenik türlerinin ayrılması için standart ilave metodolojisiyle iki bağımsız sıvı kromatografisi indüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (LC/ICP-MS) yöntemi geliştirilmiştir. Yedi arsenik türü, yani As(III), As(V), MMA, DMA, arsenobetain (AB), arsenokolin (AC) ve trimetilarsin oksit (TMAO), yeni bir NIST dondurulmuş insan idrarı Standart Referans Malzemesi (SRM) 2669'da bulunmuş ve nicel olarak belirlenmiştir (Davis et al., 2010).

Arseniğin türlendirilmesi, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (HPLC-AEC/CEC-ICP-MS) ile anyon/kasyon değişim kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tür belirleme sonuçları, çiğ ve pişmiş deniz anemonunda baskın As türlerinin DMA olduğunu, ardından AB, As(V), monometilarsenik asit (MA), tetrametilarseniyum iyonu (TETRA) ve trimetilarsin oksit (TMAO) geldiğini göstermektedir. Arsenokolin (AsC), gliseril fosforillarsenokolin (GPAsC) ve dimetilarsinotiyoik asit (DMAS),

üçlü dörtlü kütle spektrometresi (HPLC-MS) ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi ile tanımlanmıştır; bu, deniz ürünlerinde DMAS'ın tanımlanmasının ilk kez rapor edilmesiyle sonuçlanmıştır (Contreras-Acuña et al., 2013).

Gradyan hidrit üretimi prosedürünün (GHG) arsenik türlerini karşılık gelen hidritlere etkili bir şekilde dönüştürebildiği gösterilmiştir. Arsenik türlendirmesi böylece sıvı kromatografik ayırma, ardından GHG ve kuvars atomizörlü atomik absorpsiyon spektrometrik tespiti ile gerçekleştirilir. Hidritler, özel olarak tasarlanmış bir gaz-sıvı ayırıcı ile ayrılır; bu ayırıcı yalnızca tam bir ayrımı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda hidritler atomizöre verildiğinde hidritlerin dağılımını da en aza indirir (Tian et al., 2010).

Hidrit üretimi atomik floresans spektrometrisine (HPLC–HG-AFS) bağlı HPLC, kömür örneklerindeki inorganik arsenik türlendirilmesinde de pratik uygulamalarını göstermektedir. Bu çalışmaya göre örnek ön işlemi için mikrodalga destekli ekstraksiyon benimsenmiş ve As(III) ve As(V) için LOD'ler sırasıyla 0,01 mg L⁻¹ ve 0,02 mg L⁻¹ tayin edilmiştir (Sun et al., 2013).

Kapiler Elektforez Yöntemiy Ayırma

Kılcal elektforez, aynı ön işlemde yaygın olarak kullanılan çok güçlü bir ayırma tekniğidir. LC ile karşılaştırıldığında, CE, özellikle elementel türleşme analizi için onu cazip kılan bazı benzersiz avantajlar sunar; bunlar arasında yüksek ayırma verimliliği, küçük numune hacmi gereksinimi ve hızlı analiz yer alır. Deniz ürünlerinde As(III), DMA, p-As, MMA ve As(V) dahil olmak üzere beş arsenik türünün belirlenmesi için bir kapiler elektforezi geliştirilmiştir (Yang et al., 2009). As türleri, 11 dakika içinde başarıyla temel çizgiden ayrıştırılır. Ultraviyole algılama modu ile algılama limitleri 0,004–0,30 mg L⁻¹ arasındadır. Arsenik türlerinin belirlenmesi için ICP-MS, mükemmel hassasiyet, geniş doğrusal dinamik aralık,

yüksek hızlı analiz ve izotopa özgü algılama yetenekleri sunarak doğru ve hızlı algılamayı kolaylaştırır. CE ve ICP-MS'nin birleştirilmesinde arayüz çok önemlidir ve CE'den nebulizatöre istikrarlı bir elektrik akımı sağlayabilmeli, CE atık suyunu ICP-MS'ye verimli bir şekilde iletebilmeli ve düşük hacim seviyesini koruyabilmelidir (Yang et al., 2009) .

Jiang ve arkadaşları, ticari bir püskürtme kiti setini nebulizatör olarak uyarlamış ve CE kapiler borusunun çıkışını püskürtme ucun konumuna sabitlemiş ve böylece tasarlanan püskürtme kiti, on arsenik bileşiğinin türlendirilmesi ve nicelendirilmesi için CE-ICP-MS'de bir arayüz olarak kullanılmış, As (III), As (V), DMA, MMA, AsB, AsC, 3-NHPAA, 4-NPAA, o-ASA (o-arsanilik asit) ve p-UPAA olmak üzere on arsenik türü, optimize edilmiş koşullar altında ayrımı sağlanmış ve önerilen yöntem, yeraltı suyu örneklerine, şifalı bitkilere ve tavuk eti gibi çeşitli çevresel örneklerle de uygulanmıştır (Deng et al., 2013).

Arsenik Türlendirme Stratejileri

Genel olarak, türleştirme stratejileri, arsenik türlerinin veya komplekslerinin sorbent/çözücü ile ilişkili olarak gösterdiği çeşitli davranışlara bağlı olarak iki kategoriye ayrılır. Birinci strateji, yüksek seçiciliğe sahip bir ekstraksiyon/tespit sistemi kullanılarak belirli arsenik türlerinin toplanmasıdır. Diğerisi ise, ilgilenilen birkaç arsenik türünün birlikte tutulmasını ve daha sonra tespit edilmeden önce kromatografi/elektroforez teknikleriyle ayrılmasını içermektedir (M. L. Chen et al., 2014).

Belirli arsenik türlerinin seçici olarak toplanması

Bu seçici ekstraksiyon/ayırma yöntemi genellikle inorganik As(III) veya As(V)'in tür belirleme analizinde uygulanır. As(III)/As(V) öncelikle belirli bir ekstraksiyon işlemi veya hidrit üretimi işlemi yoluyla seçici olarak ayrıştırılır. Daha sonra, uygun ön oksidasyon/ön indirgeme işleminden sonra numunedeki toplam

inorganik arsenik konsantrasyonu ölçülür. Normalde, tür belirleme işlemi fark yoluyla gerçekleştirilir (Issa et al., 2011).

Çoklu Arsenik İçeren Türlerin Tutulması/Ayrıştırılması

Kromatografi/kapiler elektroforez, değişken organik veya inorganik analitler için çok güçlü bir ayırma tekniğidir. Normalde, gerçek örneklerde ki ilgili arsenik türleri, ticari bir kromatografi kolonunda doğrudan tutulabilir ve daha sonra kromatografi elüsyonu ayarlanarak tanımlama için ayrılabilir.

Kaynakça

- Chalasanı, R., & Vasudevan, S. (2012). Cyclodextrin functionalized magnetic iron oxide nanocrystals: a host-carrier for magnetic separation of non-polar molecules and arsenic from aqueous media. *Journal of Materials Chemistry*, 22(30), 14925-14931.
- Chen, M. L., Gu, C. B., Yang, T., Sun, Y., & Wang, J. H. (2013). A green sorbent of esterified egg-shell membrane for highly selective uptake of arsenate and speciation of inorganic arsenic. *Talanta*, 116, 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.061>
- Chen, M. L., Ma, L. Y., & Chen, X. W. (2014). New procedures for arsenic speciation: A review. *Talanta*, 125, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>
- Chen, S., Zhan, X., Lu, D., Liu, C., & Zhu, L. (2009). Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination. *Analytica Chimica Acta*, 634(2), 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.018>
- Chen, X. W., Zou, A. M., Chen, M. L., Wang, J. H., & Dasgupta, P. K. (2009). Live HeLa cells preconcentrate and differentiate inorganic arsenic species. *Analytical Chemistry*, 81(3), 1291–1296. <https://doi.org/10.1021/ac802475b>
- Contreras-Acuña, M., García-Barrera, T., García-Sevillano, M. A., & Gómez-Ariza, J. L. (2013). Speciation of arsenic in marine

- food (*Anemonia sulcata*) by liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and organic mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1282, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.068>
- Cui, J., Shi, J., Jiang, G., & Jing, C. (2013). Arsenic levels and speciation from ingestion exposures to biomarkers in Shanxi, China: Implications for human health. *Environmental Science and Technology*, 47(10), 5419–5424. <https://doi.org/10.1021/es400129s>
- Dangleben, N. L., Skibola, C. F., & Smith, M. T. (2013). Arsenic immunotoxicity: A review. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 12(1), 1–15. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-73>
- Davis, W. C., Zeisler, R., Sieber, J. R., & Yu, L. L. (2010). Methods for the separation and quantification of arsenic species in SRM 2669: Arsenic species in frozen human urine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(8), 3041–3050. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3541-y>
- Deng, B., Qin, X., Xiao, Y., Wang, Y., Yin, H., Xu, X., & Shen, C. (2013). Interface of on line coupling capillary electrophoresis with hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry and its application to arsenic speciation in sediment. *Talanta*, 109, 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.059>
- Döker, S., Uzun, L., & Denizli, A. (2013). Arsenic speciation in water and snow samples by adsorption onto PHEMA in a micro-pipette-tip and GFAAS detection applying large-volume injection. *Talanta*, 103, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.019>
- González, A., Llorens, A., Cervera, M. L., Armenta, S., & de la Guardia, M. (2009). Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic in mushrooms by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, 115(1), 360–364. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.088>

- Huang, C., Xie, W., Li, X., & Zhang, J. (2011). Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS. *Microchimica Acta*, 173(1–2), 165–172. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0532-9>
- Ishikawa, S. I., Sekine, S., Miura, N., Suyama, K., Arihara, K., & Itoh, M. (2004). Removal of selenium and arsenic by animal biopolymers. *Biological Trace Element Research*, 102(1–3), 113–127. <https://doi.org/10.1385/BTER:102:1-3:113>
- Issa, N. Ben, Rajaković-Ognjanović, V. N., Marinković, A. D., & Rajaković, L. V. (2011). Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.015>
- Lehmann, E. L., Fostier, A. H., & Arruda, M. A. Z. (2013). Hydride generation using a metallic atomizer after microwave-assisted extraction for inorganic arsenic speciation in biological samples. *Talanta*, 104, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.009>
- Li, Y., Wang, J., Zhao, Y., & Luan, Z. (2010). Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.011>
- Liu, L., He, B., Yun, Z., Sun, J., & Jiang, G. (2013). Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface. *Journal of Chromatography A*, 1304, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.034>
- Liu, R., Wu, P., Xi, M., Xu, K., & Lv, Y. (2009). Inorganic arsenic speciation analysis of water samples by trapping arsine on tungsten coil for atomic fluorescence spectrometric determination. *Talanta*, 78(3), 885–890. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.067>

- Ng, J. C., Wang, J., & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52(9), 1353–1359. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00470-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00470-3)
- Sugár, É., Tatár, E., Záray, G., & Mihucz, V. G. (2013). Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary. *Microchemical Journal*, 107, 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.025>
- Sun, M., Liu, G., Wu, Q., & Liu, W. (2013). Speciation analysis of inorganic arsenic in coal samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 106, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.012>
- Tian, Y., Chen, M. L., Chen, X. W., Wang, J. H., Hirano, Y., Sakamoto, H., & Setsu, I. (2010). Arsenic speciation with gradient hydride generation interfacing liquid chromatography and atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(1), 48–54. <https://doi.org/10.1039/b913198a>
- Tuzen, M., Çitak, D., Mendil, D., & Soylak, M. (2009). Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta*, 78(1), 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.035>
- Yang, G. Di, Zheng, J. P., Huang, H. X., Qi, G. M., Xu, J. H., & Fu, F. F. (2009). Speciation analysis of arsenic in sea foods with capillary electrophoresis-ultraviolet detection. *Fenxi Huaxue/Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(4), 532–536. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(08\)60096-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(08)60096-1)
- Yang, T., Liu, J. W., Gu, C., Chen, M. L., & Wang, J. H. (2013). Expression of arsenic regulatory protein in Escherichia coli for selective accumulation of methylated arsenic species. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(7), 2767–2772.

GEÇİCİ KAPAK

*Kapak tasarımı
devam ediyor.*