

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BALIK AĞLARINA ANTIFOULING ÖZELLİK
KAZANDIRAN ALTERNATİF YÖNTEMLER



Gülşah Ekin KARTAL

Ekim, 2020
İZMİR

BALIK AĞLARINA ANTIFOULING ÖZELLİK KAZANDIRAN ALTERNATİF YÖNTEMLER

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Gülşah Ekin KARTAL

Ekim, 2020

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÜLŞAH EKİN KARTAL tarafından **PROF. DR. AYŞE MERİH SARIİŞİK** yönetiminde hazırlanan “**BALIK AĞLARINA ANTIFOULING ÖZELLİK KAZANDIRAN ALTERNATİF YÖNTEMLER**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ayşe Merih SARIİŞİK

Yönetici

.....
Prof. Dr. Aysun AKŞİT

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Levent ÇAVAŞ

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Hale KARAKAŞ

Jüri Üyesi

.....
Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Özgür ÖZÇELİK

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi, deneyimi ve saygı değer görüşleri ile bana her zaman yol gösteren, özgün konularda çalışmamı sağlayan, tüm hayatım boyunca hem kişiliğini hem de akademik duruş ve disiplinini örnek alacağım değerli danışmanım, hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Merih SARIŞIK’a çok teşekkür ederim.

Doktora tezimin her bölümünde çok değerli görüşleriyle bana destek olan ve yol gösteren tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Aysun AKŞİT’e ve Sayın Prof. Dr. Levent ÇAVAŞ’a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında bilgilerini benimle paylaşarak çalışmalarına yardımcı olan, konu ile ilgili desteklerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN ve Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR’a teşekkür ederim.

Tez kapsamında saha çalışmalarında ve balık ağlarının temininde bana teknik destek sağlayan Güven Balık Üretim Müdürü Selahattin HAKTAR’a, Isparta Ege Balık Ağları’na ve Ege Denizi Karaburun’daki saha çalışması için Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Doğa Koruma Genel Müdürlüğü ve Milli Parklar Müdürlüğü’ne teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında bana bilgileri ile ve manevi olarak her zaman destek olan arkadaşlarım Doç. Dr. Yasemin SEKİ’ye, Dr. Gonca BALCI KILIÇ’a, Dr. Şükran KARA’ya, Gizem Ceylan TÜRKOĞLU’na, Dr. Figen SELLİ’ye ve Yük. Müh. Korhan ŞEN’e çok teşekkür ederim.

DEÜ Tekstil Mühendisliği Kimyasal Tekstil Testleri Laboratuvar Teknikeri Tuğba Can AKKURT’a, DEÜ Tekstil Mühendisliği Fiziksel Tekstil Testleri Laboratuvar Teknikeri Özlem ERGÜN’e laboratuvar çalışmalarındaki destekleri için teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca BİDEB-2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu doktora çalışması, Yükseköğretim Kurulu Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı kapsamında Dokuz Eylül Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmam kapsamında vermiş oldukları maddi destek için teşekkür ederim.

Sonsuz sabır ve sevgileri ile hayatım boyunca bana yol gösteren ve örnek olan, benim bugünlere gelmemi sağlayan, ilk öğretmenim, dostum ve en büyük destekçilerim olan annem Nurgül KARTAL ve babam Metin KARTAL'a sonsuz teşekkür ederim. Hiçbir sözcük onların bana kattıkları yanında yeterli olmayacaktır. Ayrıca sevgisiyle bana destek olan tüm aileme çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamı çok sevdiğim annem ve babama ithaf ediyorum.

Gülşah Ekin KARTAL

BALIK AĞLARINA ANTIFOULING ÖZELLİK KAZANDIRAN ALTERNATİF YÖNTEMLER

ÖZ

Denizel ekosistemler içerisinde gerçekleştirilen akuakültür çalışmalarında en önemli problemlerden birisi biyofouling olayıdır. Biyofouling, sucul ekosistemler içerisine daldırılan yapay yüzeyler üzerine fouling organizmaların tutunmasına denir. Bu olay, balık yetiştiriciliği için kullanılan ağların göz açıklığını kapayarak su değişimini engellemekte ve bu durum çözünmüş oksijenin azalması nedeniyle kültür balıkçılığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Günümüzde balık ağlarında kullanılan kaplama teknolojisi temel biyosit olarak bakır (I) oksit kullanıma dayanmaktadır. Bakır (I) oksit etkili bir çözüm sunmakla birlikte çevre ekosistemi üzerinde ciddi hasarlar bırakmaktadır. Bu durum, sucul ekosistemlerde sürdürülebilir akuakültür çalışmaları için çevre dostu formülasyonların geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Bu doktora tezinin amacı, toksik antifouling ajanların doğrudan balık ağlarına uygulamasını yerine daha az konsantrasyonunu içeren ve daha uzun sürede salımını gerçekleştiren kapsül esaslı malzemelerin ve partikül boyutundaki maddelerin nano boyutlu tabakalar içerisinde dağıtıldığı yöntemler ile çevre dostu alternatifler oluşturmaktır. Bu amaçla; balık ağlarında antifouling etki oluşturmak için çok az etkin madde kullanılarak elde edilen mikrokapsüller ve antifouling etki kazandırmak amacıyla kullanılan farklı kimyasallar daldırarak kaplama yöntemi ve çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılmıştır. Yapılan çalışmalarda, antifouling etki sağladığı bilinen ve çevreye zarar vermeyen bir madde olan econea kapsüllenmiştir. Econeanın yanı sıra nanoboyutlu çinko borat ve çinko oksit kimyasallarının da çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarımları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar bu alanda kullanılmakta olan bakır (I) oksit ile karşılaştırılmıştır.

Çalışma kapsamında; üretilen çevre dostu yapıların toksik özellikli bakır (I) oksit içeren boyarmaddelerin ikamesi olabileceği, ticarileşme potansiyelinin yüksek olacağı

ve hâlihazırda kullanılan konvansiyonel yöntemlere alternatif olabileceği tahmin edilmektedir.

Anahtar kelimeler: Antifouling, balık ağı, mikrokapsülasyon, püskürterek kurutma, çok tabakalı kaplama yöntemi, daldırarak kaplama



ALTERNATIVE METHODS FOR PROVIDING ANTIFOULING PROPERTIES TO FISHING NETS

ABSTRACT

One of the most important problems in aquaculture studies carried out in marine ecosystems is biofouling. Biofouling is the attachment of fouling organisms on artificial surfaces immersed in aquatic ecosystems. This event prevents water change by closing the aperture of the nets used for fish farming, and this situation has negative effects on aquaculture due to the decrease in dissolved oxygen.

The coating technology used in fishing nets today is based on the use of copper (I) oxide as the basic biocide. Although copper (I) oxide provides an effective solution, it causes serious damage to the environmental ecosystem. This situation has revealed the necessity of developing environmentally friendly formulations for sustainable aquaculture studies in aquatic ecosystems.

The aim of this doctoral thesis is to create environmentally friendly alternatives with methods in which capsule-based materials and particle-sized substances are distributed in nano-sized layers that contain less concentration of toxic antifouling agents, rather than applying them directly to fish nets. For this purpose; Microcapsules obtained by using very few active substances to create antifouling effect in fishing nets and different chemicals used to give antifouling effect were transferred to fishing nets by daldırarak kaplama method and multi-layer coating method. Econeal, a substance known to provide antifouling effect and does not harm the environment, was encapsulated in studies. In addition to econeal, nanoscale zinc borate and zinc oxide chemicals were transferred to fishing nets by the multi-layer coating method. All chemicals used were compared with copper (I) oxide used in this field.

It is predicted that the environmentally friendly structures produced can be the substitute of dyestuffs containing toxic copper (I) oxide, have a high commercialization potential and can be an alternative to the conventional methods currently used.

Keywords: Antifouling, fishing net, microencapsulation, spray drying, layer-by-layer method, dip coating



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	v
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
TABLolar LİSTESİ.....	xviii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Yetiştiricilik	1
1.2 Balık Ağı.....	4
1.3 Biyofouling	6
1.3.1 Kolonizasyon Süreci	7
1.3.2 Biyolojik Süreçler	8
1.4 Biyofouling Oluşmasına Neden Olan Etkenler	10
1.4.1 Deniz ortamı.....	10
1.4.2 Tuzluluk	11
1.4.3 Sıcaklık.....	12
1.4.4 pH.....	13
1.5 Denizde Biyolojik Kirlenme Süreci.....	13
1.6 Antifouling Sistemler.....	17
1.6.1 Antifouling Kaplamalar	18
1.6.2 Amfifilik Antifouling Polimer Kaplamaları.....	18
1.6.3 Enzim Esaslı Antifouling Kaplamalar	19

1.6.4 Antifouling Boyalar	21
1.7 Yetiştiricilikte Fouling Olayına Bağlı Problemler.....	22
1.7.1 Biyofouling Olayının Önlenmesi ve Kontrolü.....	24
1.8 Antifouling Özellik Kazandırmada Alternatif Yöntemler	25
1.8.1 Mikrokapsül Teknolojisi	25
1.8.1.1 Mikrokapsüller	26
1.8.1.2 Mikrokapsüllerin Morfolojisi	27
1.8.1.3 Mikrokapsülasyonun Faydaları	28
1.8.1.4 Mikrokapsül Üretim Yöntemleri	29
1.8.1.4.1 Koaservasyon Yöntemi.....	29
1.8.1.4.2 Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi	30
1.8.1.4.3 Akışkan Yatak Yöntemi.....	30
1.8.1.4.4 Püskürterek Kurutma Yöntemi	31
1.8.1.5 Mikrokapsül Aktarma Yöntemleri	32
1.8.2 Çok Tabakalı Kaplama Teknolojisi	33
1.8.2.1 Çok Tabakalı Kaplama Tekniğinin Yapı Taşları.....	36
1.8.2.2 Çok Tabakalı Kaplama Mekanizmaları.....	39
1.8.2.2.1 Elektrostatik etkileşim	40
1.8.2.2.2 Hidrojen bağı	40
1.8.2.2.3 Hidrofobik etkileşimler.....	40
1.8.2.2.4 Van der Waals kuvvetleri	41
1.8.2.3 Çok Tabakalı Kaplama Yöntemini Etkileyen Faktörler.....	41
1.8.2.4 Nanokompozit İnce Filmlerin Üretimi	43
1.8.2.5 Çok Tabakalı Kaplama Uygulama Alanları	45
1.9 Antifouling Üzerine Önceki Çalışmalar	46

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOT 60

2.1 Materyal.....	60
2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	61
2.1.2 Kullanılan Cihazlar	61
2.1.3 Çalışmada Kullanılan Ana Maddeler ile İlgili Genel Bilgiler	62
2.1.3.1 Etil Selüloz	62
2.1.3.2 Econea	63
2.1.3.3 Çinko Oksit.....	64
2.1.3.4 Çinko Borat	65
2.1.3.5 Bakır (I) Oksit.....	65
2.1.3.6 Ticari Antifouling Boya	66
2.1.3.7 Su İticilik Bitim İşlemi Kimyasalı.....	66
2.2 Metod.....	66
2.2.1 Balık Ağının Yapısal Özellikleri.....	68
2.2.1.1 Balık Ağının Gramajının Hesaplanması.....	68
2.2.1.2 Balık Ağının Göz Açıklığının Ölçümü.....	68
2.2.2 Kimyasalların Balık Ağlarına Aktarılması.....	69
2.2.2.1 Mikrokapsül Elde Etme Çalışmaları	69
2.2.2.1.1 Püskürterek Kurutma Yöntemi ile Kapsüllerin Hazırlanması ..	70
2.2.2.2.2 Kapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	71
2.2.2.2 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Daldırarak Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması.....	74
2.2.2.3 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Çok Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması.....	76
2.2.2.3.1 Çok Tabakalı Kaplama Yönteminin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler.....	79

2.2.3 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları ve Antifouling Etkinliklerinin Değerlendirilmesi	80
2.2.4 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması.....	82
2.2.5 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi	83
2.2.6 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi	84
2.2.7 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makroorganizmaların Analiz Edilmesi.....	84
2.2.8 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Maliyetlerinin Kıyaslanması	85

BÖLÜM ÜÇ - ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ..... 86

3.1 Balık Ağının Yapısal Özellikleri	86
3.2 Mikrokapsül Çalışmaları	87
3.2.1 Mikrokapsül Üretimi ve Verim Hesaplaması	87
3.2.2 Mikrokapsül Etkin Madde Tayini	88
3.2.3 Partikül Boyutu Analizi.....	89
3.2.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	91
3.2.5 FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi	93
3.2.6 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Analizi.....	96
3.3 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Daldırarak Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması ve Saha Çalışmaları	100
3.3.1 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması.....	101
3.3.2 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması.....	109
3.3.3 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi	112

3.3.4 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi	114
3.3.5 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makro Organizmaların Analiz Edilmesi	117
3.4 Çok Tabakalı Kaplama Çalışmaları ve Kullanılan Kimyasalların Çok Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması	120
3.4.1 Zeta Potansiyeli Analizi	121
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu-(SEM) Analizi	124
3.4.3 Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi-(EDS) Analizi	127
3.4.4 FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi	129
3.4.5 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması.....	140
3.4.6 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması.....	145
3.4.7 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi	148
3.4.8 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi	150
3.4.9 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makro Organizmaların Analiz Edilmesi	152
3.5 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Etkinliklerinin Kıyaslanması	154
3.6 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Maliyetlerinin Kıyaslanması	155
BÖLÜM DÖRT - SONUÇ VE ÖNERİLER.....	157
KAYNAKLAR	165

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Biyolojik kirlenme süreci.....	14
Şekil 1.2 Antifouling yüzeyleri imal etmek için çeşitli yaklaşımların şematik gösterimi	17
Şekil 1.3 Mikrokapsül yapısı.....	26
Şekil 1.4 Mikrokapsüllerin morfolojisi).....	28
Şekil 1.5 Püskürterek kurutma cihazı	31
Şekil 1.6 Nano tabakalı filmlerin çok tabakalı kaplama yöntemi ile oluşturulması ..	37
Şekil 1.7 Zeta potansiyeli ve pH grafiği.....	45
Şekil 1.8 Anti-biofouling amfifilik kopolimerler. a) Amfifilik (etoksillenmiş floroalkil) yan zincirlere sahip tarak benzeri blok kopolimer. b) Yüzey suya daldırıldıktan sonra amfifilik yan zincirlerin yüzey rekonstrüksiyonu için önerilen mekanizma	48
Şekil 2.1 UHMWPE kimyasal yapısı.....	60
Şekil 2.2 Etil selülozun kimyasal yapısı	62
Şekil 2.3 Econeanın kimyasal yapısı.....	63
Şekil 2.4 Çinko oksit kristal yapısı	64
Şekil 2.5 Çinko borat kimyasal yapısı.....	65
Şekil 2.6 Bakır (I) oksit yapısı	65
Şekil 2.7 Kafes balıkçılığında kullanılan balık ağlarının bakır(1)oksit içeren boyalar ile boyanma işlemi	67
Şekil 2.8 Göz açıklıklarının ölçümü	68
Şekil 2.9 Mikrokapsül üretim akış şeması	70
Şekil 2.10 Mikrokapsül üretiminde kullanılan püskürterek kurutma cihazı	71
Şekil 2.11 Çözgen içerisindeki econea maddesinin standart doğru grafiği	72
Şekil 2.12 Çok tabakalı kaplama yöntemi akış şeması	76

Şekil 2.13 Çok tabakalı kaplama yönteminde uygulanan ön işlem	77
Şekil 2.14 Denizaltı çalışmalarının gerçekleştirildiği balık çiftliğinden görüntüler ..	81
Şekil 2.15 Balık ağlarının denizaltıdan yerleşim şekilleri	81
Şekil 2.16 Görüntü analizi ile elde edilen görüntüler	82
Şekil 2.17 Dyna 300 DP marka mukavemet cihazı.....	83
Şekil 2.18 Balık ağları üzerinden alınan makroorganizmalar	84
Şekil 2.19 Balık ağlarının su-jet basınç cihazı ile temizlenmesi.....	85
Şekil 3.1 Kullanılan balık ağlarının göz açıklığı.....	86
Şekil 3.2 Tez kapsamında kullanılan balık ağı.....	87
Şekil 3.3 Etil selüloza ait absorbands grafiği	88
Şekil 3.4 2:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı.....	90
Şekil 3.5 4:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı.....	90
Şekil 3.6 8:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı.....	90
Şekil 3.7 Etil selüloza ait FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 3.8 Econe etkin maddesine ait FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 3.9 EC: Econe 2:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu	94
Şekil 3.10 EC: Econe 4:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu	94
Şekil 3.11 EC: Econe 10:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu	95
Şekil 3.12 Etil selüloza ait DSC analizi	96
Şekil 3.13 Econe'ya ait DSC analizi.....	97
Şekil 3.14 EC:Econe 2:1 kapsüllerine ait DSC analizi	97
Şekil 3.15 EC:Econe 4:1 kapsüllerine ait DSC analizi	98
Şekil 3.16 EC:Econe 8:1 kapsüllerine ait DSC analizi	98
Şekil 3.17 Mikrokapsüllerin balık ağlarına uygulandıktan sonra SEM görüntüleri	101

Şekil 3.18 Saha çalışmaları gerçekleştirilen balık çiftliği ve çalışmanın gerçekleştirildiği bölge.....	102
Şekil 3.19 Görüntü analizi ile elde edilen görüntüler	110
Şekil 3.20 Balık ağlarının ağ göz açıklığı yüzdeleri	111
Şekil 3.21 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki mukavemet değişimi	113
Şekil 3.22 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki ağırlık değişimi	116
Şekil 3.23 Saha çalışması sonrası balık ağlarından alınan makro organizma örnekleri	118
Şekil 3.24 Çinko borat zeta potansiyeli grafiği.....	121
Şekil 3.25 Bakır (I) oksit zeta potansiyeli grafiği	122
Şekil 3.26 Çinko oksit zeta potansiyeli grafiği	122
Şekil 3.27 Econea kapsülü zeta potansiyeli grafiği.....	123
Şekil 3.28 Econea zeta potansiyeli grafiği	124
Şekil 3.29 İşlem görmemiş balık ağının FT-IR grafiği	129
Şekil 3.30 Ön işlem görmüş balık ağının FT-IR grafiği	130
Şekil 3.31 Çinko oksit nanopartikülüne ait FT-IR grafiği	131
Şekil 3.32 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) ZnO/ZnO 16 tabaka film kaplı balık ağı	131
Şekil 3.33 Bakır (I) oksit nanopartikülüne ait FT-IR grafiği	132
Şekil 3.34 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Bakır (I) oksit /PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı.....	133
Şekil 3.35 Çinko borat nanopartikülüne ait FT-IR grafiği.....	134
Şekil 3.36 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Çinko Borat / Çinko Borat 16 tabaka film kaplı balık ağı.....	135
Şekil 3.37 Econea nanopartikülüne ait FT-IR grafiği	136
Şekil 3.38 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Econea / PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı	137

Şekil 3.39 Econea mikrokapsüllerine ait FT-IR grafiği	138
Şekil 3.40 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Kapsül / PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı	139
Şekil 3.41 Balık ağlarının ağ göz açıklığı yüzdeleri	147
Şekil 3.42 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki mukavemet değişimi	149
Şekil 3.43 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki ağırlık değişimi	151
Şekil 3.44 Saha çalışması sonrası balık ağlarından alınan makro organizma örnekleri	153



TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Türkiye su ürünleri üretimi miktarı (ton).....	3
Tablo 1.2 Deniz ve iç su yetiştiricilik üretim miktarı (ton).....	3
Tablo 1.3 Mikrokapsül üretim yöntemleri	29
Tablo 2.1 Püskürterek kurutma ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları ve deney koşulları	71
Tablo 2.2 Daldırarak kaplama yöntemi ile işlem koşulları	75
Tablo 2.3 Daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılan kimyasallar	75
Tablo 2.4 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılan kimyasallar	78
Tablo 3.1 Kullanılan balık ağının yapısal özellikleri	86
Tablo 3.2 EC: Econea kapsül çalışmaları ve verim oranları	88
Tablo 3.3 EC: Econea kapsül etkin madde tayini	89
Tablo 3.4 Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri.....	92
Tablo 3.5 Econea içeren örneklerin kompleksleşme miktarları.....	99
Tablo 3.6 Balık ağlarının saha çalışmasından görüntüleri	103
Tablo 3.7 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ağ göz açıklık değerleri.....	110
Tablo 3.7 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ağ göz açıklık değerleri devamı.....	111
Tablo 3.8 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri	112
Tablo 3.8 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri devamı.....	113
Tablo 3.9 Balık ağlarının saha çalışmaları öncesi ve sonrasında ağırlık ölçümleri .	115
Tablo 3.10 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanan balık ağlarının SEM görüntüleri	125
Tablo 3.11 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile 16 katmanlı nanomalzeme filmi ile biriktirilen balık ağlarının temel içerik yüzdesi	128

Tablo 3.12 Balık ağlarının saha çalışmasından görüntüleri	141
Tablo 3.13 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ađ göz açıklık değerleri.....	146
Tablo 3.14 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri	148
Tablo 3.15 Balık ağlarının saha çalışmaları öncesi ve sonrasında ağrılık lmleri	150



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Yetiştiricilik

Hızla artan dünya nüfusuna yönelik yapılan araştırmalara göre 2050’li yıllarda dünya nüfusunun 12 milyara çıkacağı öngörülmektedir. Bu durumun hayvansal ürünlere talebi arttıracığı ve insanların protein ihtiyaçlarının %20’sini balıklardan karşılayacağı belirtilmiştir (FAO 2018). Su ürünleri yetiştiriciliği; protein ihtiyacını karşılaması, dengeli beslenmeye katkısı, istihdam yaratması, kalkınmaya etkisi gibi pek çok avantajı nedeniyle her geçen yıl önemini arttırmaktadır (Dikel, 2005).

Yetiştiricilik, doğal ortamdan elde edilen bazı canlıların, mevcut üretimini arttırmak ve insanların faydasına sunabilmek için kontrollü koşullarda üretilmesi durumudur. Dünyada bu sektörün çok hızlı büyümesi nedeniyle sürdürülebilir yetiştiriciliği hedefleyen çalışmaların yapılması gerekmektedir (Dikel, 2005).

Su canlıları yetiştiriciliğinde 1970’lerden itibaren üretim gitgide artmış ve yetiştiricilik dünyanın en hızlı büyüyen gıda üretim sektörü haline gelmiştir. Aynı zamanda, yetiştiriciliğin (denizlerden avlanan balıkları da içeren) toplam su ürünleri üretimindeki payı gitgide yükselmiştir ve günümüzde tüketilen balıkların neredeyse yarısı yetiştiricilikten gelmeye başlamıştır. Su ürünleri üretimindeki bu dönüşüm sadece yetiştiricilik sektörünün büyümesi sebebiyle değil, aynı zamanda pek çok balık stoğunun aşırı avlanmaya maruz kalması, kirlilik ve iklim çeşitliği dahil çeşitli insan kaynaklı sebeplerle çöküşü dolayısıyla gerçekleşmiştir (Soyaldın ve Tokaç, 2008).

Günümüzde küresel balık stoklarının yaklaşık %31’i aşırı avlanmaya maruz kalmakta; %58’i ise azami sınırdan avlanmaktadır. Başka bir deyişle bu ikinci grubun avlanmasının ufak bir miktar bile arttırılması, bu stokların da aşırı avcılığa uğramasına ve farklı türlerin sürdürülebilirliğinin de tehlikeye girmesine neden olacaktır. Bu bağlamda küresel olarak artış gösteren su ürünleri tüketimi ve balık avcılığının daha fazla arttırılamayan hatta düşüşe geçen arz kapasitesi, su ürünleri yetiştiriciliğine son

yıllarda gitgide daha fazla önem verilmesine yol açmıştır (Soyaldın ve diğer., 2008; Dikel, 2005).

Balık çiftlikleri, su ürünleri yetiştiriciliğinin entansif üretim yapan, yani yem, aşı ve ilaçlar gibi dış girdilere ve yoğun bir sermaye ve teknoloji kullanımına ihtiyaç duyan sınıfına girmektedir. Geleneksel olarak farklı yöntemlerle ve dışarıdan girdi kullanımı olmaksızın da binlerce yıl gerçekleştirilmiş olan yetiştiriciliğin entansif versiyonu, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) tarafından 1980'lerin sonunda 'yeni bir endüstriyel sektör' olarak tanımlanmıştır (Öztürk, 2007; Soyaldın ve Tokaç, 2008).

Ülkemizin doğal yapısı, iklimi ve coğrafi konumu nedeniyle zengin bir su ürünleri potansiyeli bulunmaktadır. Ülkemiz sahip olduğu denizel çevrede sadece avlanma faaliyetleri ile değil, aynı zamanda yetiştiricilik faaliyetleri ile de su ürünleri üretimi açısından önemli bir yere sahip olmaktadır.

Ülkemizde balık yetiştiriciliği oldukça yaygın bir şekilde kullanılmakta ve bu faaliyetler, açık denizlerde veya koylarda uygulanan ağ kafes sistemi ile geliştirilmektedir. Dünyamızda artan nüfus ile birlikte besin kaynaklarının azalması balıkçılık sektörün ilerlemesinde en önemli etken olarak karşımıza çıkmaktadır (Dikel, 2005; Hodson ve Burke, 1997).

Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de sırasıyla Türkiye su ürünleri üretimi miktarları (ton) ve yine Türkiye'deki deniz ve iç su yetiştiricilik üretim miktarları (ton) verilmiştir. Veriler incelendiğinde her geçen yıl su ürünleri üretim miktarının ve yetiştiricilik oranının arttığı görülmektedir.

Tablo 1.1 Türkiye su ürünleri üretimi miktarı (ton) (Tarım ve Orman Bakanlığı - Su Ürünleri İstatistikleri, 2019)

Türkiye Su Ürünleri Üretimi (ton)

Yıllar	AVCILIK (ton)			YETİŞTİRİCİLİK (ton)			TOPLAM (ton)
	Deniz	İçsu	Toplam	Deniz	İçsu	Toplam	
2000	460.521	42.824	503.345	35.646	43.385	79.031	582.376
2001	484.410	43.323	527.733	29.730	37.514	67.244	594.977
2002	522.744	43.938	566.682	26.868	34.297	61.165	627.847
2003	463.074	44.698	507.772	39.726	40.217	79.943	587.715
2004	504.897	45.585	550.482	49.895	44.115	94.010	644.492
2005	380.381	46.115	426.496	69.673	48.604	118.277	544.773
2006	488.966	44.082	533.048	72.249	56.694	128.943	661.991
2007	589.129	43.321	632.450	80.840	59.033	139.873	772.323
2008	453.113	41.011	494.124	85.629	66.557	152.186	646.310
2009	425.275	39.187	464.462	82.481	76.248	158.729	623.191
2010	445.680	40.259	485.939	88.573	78.568	167.141	653.080
2011	477.658	37.097	514.755	88.344	100.446	188.790	703.545
2012	396.322	36.120	432.442	100.853	111.557	212.410	644.852
2013	339.047	35.074	374.121	110.375	123.019	233.394	607.515
2014	266.078	36.134	302.212	126.894	108.239	235.133	537.345
2015	397.731	34.176	431.907	138.879	101.455	240.334	672.241
2016	301.464	33.856	335.320	151.794	101.601	253.395	588.715
2017	322.173	32.145	354.318	172.492	104.010	276.502	630.820

Kaynak: TÜİK

Tablo 1.2 Deniz ve iç su yetiştiricilik üretim miktarı (ton) (Tarım ve Orman Bakanlığı - Su Ürünleri İstatistikleri, 2019)

Deniz ve İçsu Yetiştiricilik Üretim Miktarı (ton)

Yıllar	Yetiştiricilik Üretimi				TOPLAM (ton)
	Deniz (ton)	Toplamdaki Payı (%)	İçsu (ton)	Toplamdaki Payı (%)	
2000	35.646	45,1	43.385	54,9	79.031
2001	29.730	44,2	37.514	55,8	67.244
2002	26.868	43,9	34.297	56,1	61.165
2003	39.726	49,7	40.217	50,3	79.943
2004	49.895	53,1	44.115	46,9	94.010
2005	69.673	58,9	48.604	41,1	118.277
2006	72.249	56,0	56.694	44,0	128.943
2007	80.840	57,8	59.033	42,2	139.873
2008	85.629	56,3	66.557	43,7	152.186
2009	82.481	52,0	76.248	48,0	158.729
2010	88.573	53,0	78.568	47,0	167.141
2011	88.344	46,8	100.446	53,2	188.790
2012	100.853	47,5	111.557	52,5	212.410
2013	110.375	47,3	123.018	52,7	233.393
2014	126.894	54,0	108.239	46,0	235.133
2015	138.879	57,8	101.455	42,2	240.334
2016	151.794	59,9	101.601	40,1	253.395
2017	172.492	62,4	104.010	37,6	276.502

Kaynak: TÜİK

Ülkemiz, su ürünleri yetiştiriciliği sektörüne dünyadaki öncü ülkelere ve çoğu Avrupa ülkesine göre nispeten geç giriş yapmıştır. İlk olarak Norveçli uzmanların desteğiyle Karadeniz’de somon üretimi denemeleri başlamıştır. Bu girişim başlangıçta çok başarılı olamamakla birlikte 1980’li yılların sonlarına doğru Ege’de çipura ve levrek çiftlikleri kurulmuş ve üretime başlanmıştır. Yetiştiricilik alanında üretim

hacmi 2000’li yıllarda devlet teşvikleriyle sektör çipura, alabalık ve levrek üretiminde oldukça önemli bir gelişme göstermiştir. Günümüzde Türkiye, özellikle levrek ve çipura üretiminde Avrupa’nın en büyük üreticilerinden biri haline gelmiştir.

Balık çiftlikleri 2000 yılında Türkiye’nin toplam su ürünleri üretiminin % 6’sını sağlarken bu oran 2015’te %20,6’ya yükselmiştir. Bu veriler, ülkemiz için balık yetiştiriciliği sektörünün öneminin her geçen gün arttığını göstermektedir (Dikel, 2005).

1.2 Balık Ağı

Okyanuslar, denizler ve diğer su kütleleri Dünya yüzeyinin yaklaşık %70’ini oluşturmaktadır. Nüfus artışı ile birlikte gıda gereksiniminin ve proteine olan ihtiyacın artması, su kaynaklarından avcılık ve yetiştiricilik yolu ile yapılan üretimi de arttırmıştır. Üretim artışı bu sektörde en önemli malzemelerden birisi olan balık ağlarına olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Yetiştiricilik sektörünün gelişmesi buna bağlı olarak balık ağı üretimi yapan ağ fabrikalarını da tekstil alanının bir alt sektörü olarak gelişmesine neden olmuştur. Balıkçılık konusundaki M.Ö. 3000 yıllarına ait belgeler incelendiğinde o dönemlerde bile balık avcılığında ağa benzer yapıların kullanıldığı ve bu ağlar yardımıyla basit kıyı avcılığının yapıldığı tespit edilmiştir.

Süreç içerisinde balıkçılıkta, XVIII. yüzyıl başlarından itibaren yelkenli tekneler kullanılmaya başlanmış ve daha sonra bunun yerini buharlı makineler almıştır. XX. yüzyıl başlarında ise buharlı makineler yerini dizel motorlar ve makinelere bırakmıştır. Bu araçların kullanılmaya başlaması ile geniş alanlarda balık arama ve avcılık çalışmalarına başlanmıştır. Günümüzde ise balıkçılık alanında, mikro işlemciler ve uydu teknolojisi gibi yüksek teknoloji olanakları kullanımı ile merkezi olarak balıkçı gemilerinin izlenmesi, balık sürülerinin yerlerinin tespiti ve kontrolü yapılabilmektedir (Soyaldın ve Tokaç, 2008).

Balıkçılıkta kullanılan makinelerin gelişiminde kaynaklanan değişimlerin yanında bir diğer önemli gelişme ise sentetik liflerin bu sektörde kullanılmaya başlanmasıdır. Geçmişte balık ağı ve halatların yapımında pamuk ve kenevir gibi bitkisel lifler ile yün, ipek gibi hayvansal lifler kullanılmıştır. Ancak 1940'lı yılların sonuna doğru sentetik liflerin hayatımıza girmesiyle birlikte doğal lifler yerini sentetik liflere bırakmıştır. Sentetik lifler alanında yapılan ilk çalışmalar, 1920 yılında kimyacı Staudinger tarafından başlatılmıştır. Bu lifler, kimyasal sentez yoluyla oluşturulan lifler olarak karşımıza çıkmaktadır. Staudinger, sentetik liflerin molekül yapılarının doğal liflerin molekül yapılarına benzemesi gerektiğini ileri sürmüştür ancak sentetik lifler özellik bakımında doğal liflerle kıyaslandığında yüksek mekanik dayanımları, kopma dayanımı ve aşınmaya dayanıklılıkları ile daha geniş bir kullanım alanına ulaşmışlardır. Türkiye'de ise sentetik lif üretimine 1949 yılında başlanmıştır. Üretilen lifin yaklaşık % 90'ı akrilik ve poliester, %10'u ise naylon'dur.

Yetiştiricilikte oldukça önemli olan ağdan yapılan av araçları ile yetiştiriciliği yapılan su ürünlerin % 80-90 gibi büyük bir çoğunluğu yakalanmaktadır. Bu nedenle su ürünleri avcılığında kullanılan ağlar ve bu ağların malzeme ve yapım tekniklerinin gelişimi önem kazanmıştır. Ağ yapmaya yarayan doğal, sentetik ya da karışımlarıyla elde edilmiş, monofilament, bükülmüş veya örülmüş yapıların hepsi 'ağ iplikleri' olarak adlandırılmaktadır. Balıkçılık sektöründe ağ yapımında en fazla kullanılan ve ilk sentetik lif olan naylon ise 27 Ekim 1938'de resmen kullanılmaya başlanmıştır. Türkiye'de balıkçılık sektöründe en yaygın kullanılan ağların üretimine 1962 yılında başlanmıştır. Halen ülke çapında faaliyette olan pek çok balık ağı fabrikası bulunmaktadır (Soyaldın ve Tokaç, 2008; TETSİAD, 2018).

Yetiştiricilik yapılan ve bu amaçla balık ağlarının kullanıldığı tesislerde genel olarak kullanılan ağ yapıları tekstil esaslı esnek materyaller ve rijit materyaller olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir. Ancak ağlarda kullanılan rijit materyaller korozyon ve kimyasal bozulma gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu nedenle; tekstil esaslı esnek materyallerin sağladıkları teknik performanslarından dolayı ağ kafeslerinde kullanımı daha çok tercih edilmektedir.

Tekstil esaslı kafesler genellikle polipropilen (PP), poliamit (PA), poliester (PET) ve polietilen (PE) gibi sentetik liflerden üretilmiş malzemelerden oluşmaktadır. Sentetik liflerden PE ve PP lifleri su içinde yüzdükleri ve daha fazla taşıma gücüne sahip oldukları için balık ağı yapımında tercih edilen malzemelerdir (Dikel, 2005).

Kafes ağlarında kullanılan en önemli liflerden birisi de yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) lifleridir. Bu lifler yüksek gerilme mukavemeti ve korozyon direnci nedeniyle deniz suyunda uzun süre parçalanmadan kalabilmektedir. Yüksek molekül ağırlık, yüksek oryantasyon ve yüksek kristalin bölge içeriği UHMWPE lifini yüksek mukavemetli kılmaktadır. Bu nedenle bu liflerin balık ağı olarak kullanımı tercih edilmektedir (Erdoğan, 2012; Kalaycı ve diğer., 2016).

Kafes sistemlerinde kullanılan ağların dış etmenlerle mukavemet kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu etmenler, deniz suyu, güneş, lif çeşidi, ortam şartları, mekanik etkiler, mikroorganizmaların etkileri, asit ve baz etkileri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu etmenler göz önünde bulundurulduğunda, doğal liflerden elde edilen bir ağın denizaltında uzun süre zarar görmeden kalması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle kafes sistemlerinde kullanılan ağların sentetik liflerden yapılması tercih edilmektedir (Soyaldın ve Tokaç, 2008).

1.3 Biyofouling

Biyofouling olayı, su ile temas halinde bulunan yüzeye, bir organizma ya da organizmaların tutunması durumudur. Bazı araştırmacılar ise biyofouling olayını doğal malzemelerden ziyade yapay malzemeler üzerinde yerleşen ve çoğalan organizmalar olarak tanımlamaktadırlar. Diğer bir takım araştırmacılar ise biyofouling organizmaları, doğal (yaşayan ya da yaşamayan) substratta yer alan organizmaların gelişim evreleri olarak belirtmektedirler. Sonuç olarak biyofouling olayı, sualtında bulunan yüzeylerde denizel organizmaların kolonizasyonu olarak tanımlanabilmektedir (Kamatsikais ve diğer., 2017).

Kafes yetiştiriciliğinin arttığı bu dönemlerde, denizlerimizde yapılan üretimin kontrolsüz olarak yapılması pek çok sıkıntıyı da beraberinde getirmektedir. Bu durum neticesinde ortaya çıkan en büyük sorun ise biyofouling olayıdır. Bu olay, kendi kendisini kirleten sistemin bir parçası olup bu sisteme önemli zararlar vermektedir (Dame, 2012).

Özellikle balık yetiştiriciliği yapılan kafeslerde gözlenen biyofouling olayı genel olarak ağların göz açıklığına, suyun sıcaklığına, oksijen miktarına ve ağların yerleştirildiği alanın besin tuzları açısından zengin olup olmamasına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Büyük göz açıklığına sahip (2,54-3,81 cm) ağlarda biyofouling olayı yaklaşık 2 ay içerisinde gözlenirken dar göz açıklığı olan kafeslerde (0,64-1,27 cm) göz açıklıkları yaklaşık 7-14 gün içerisinde kapanmaktadır (Cheah ve Chuah, 1983).

Balık ağlarında üreyen organizmaların yerleşimine birçok faktör etki etmektedir. Deniz içerisinde oluşan akıntılar bu faktörlerin ön önemlilerinden birisini oluşturmaktadır. Örneğin; poliketlerden, *Hydroides elegans* ve bryozoanlardan *Bugula neritina* organizmalarının kafesler üzerinde en yoğun yerleşim gösterdikleri ortamlardaki akış hızı 2cm/sn kadardır. *Cirripedia (Balanus spp.)* için ise bu değer 4-21 cm/sn olarak belirlenmiştir (Qian ve diğer., 2000).

Kolonizasyon ve denizaltında oluşan bazı biyolojik süreçler biyofouling oluşumuna ve büyümesine neden olmaktadır.

1.3.1 Kolonizasyon Süreci

Rijit yüzeylerdeki kolonizasyon durumu organizmaların ve iyonların yüzeye tutunması sonucunda ortaya çıkan biyokimyasal şartlar neticesinde başlamaktadır. Bu olayı bakteriyal kolonizasyon süreci, tek hücreli ve / veya çok hücreli ökaryotların kolonizasyonu süreci takip etmektedir. Bakterilerin kolonizasyonu fiziksel ve biyolojik olaylar ile şekillenebilmektedir. Süreç içerisinde diatomlar oluşmaya ve

substrata yerleşmeye başladığında biyolojik faktörler fiziksel faktörler ile kıyaslandığında daha baskın duruma gelmektedir.

Su altında oluşan farklı organizmaların büyüebilmesi ve yüzeye tutunabilmesi amacıyla daha önce yüzeylere tutunmuş bakteriler yüzeyde tutunma için uygun koşulları oluşturan maddeleri üretmektedirler. Bu süreçte oluşan birincil koloniler; bakteriler, diatomlar vb. ile ikincil koloniler; mantarlar, makroalg sporları ve protoza vb. organizmalar arasında geçen süreç yaklaşık bir haftadır. Biyofoulingin ilk evresi genellikle Bryozoa, Hydrozoa, Polychaeta ve Anthozoa gibi koloni oluşturabilen ve hızlı büyüyen gruplardan oluşmaktadır. İlk evre 2-3 haftadan 1-2 yıla kadar uzayabilmektedir. Biyofoulingin ikinci evresini ise sünger gibi yavaş büyüyen omurgasızlar, mollusk ve tunikatlar oluşturmaktadır (Qian ve diğer., 2000).

1.3.2 Biyolojik Süreçler

Kolonizasyon sürecinin başlangıcı tesadüfi olarak değil ortam koşullarının (pH, nem ve besin tuzları gibi) uygun şartları oluşturması ile ya da organizmaların tutunacağı yüzeyi uygun hale getirmesi ile olmaktadır. Oluşum açısından bakıldığında benzer substrat özellikleri ve benzer şartlar altında aynı bölgede oluşan koloniler aynı gelişim evrelerine sahip olabilmektedir. Oluşumu etkileyen bu koşullardan sadece biri farklı ise aynı bölgede olmasına karşın farklı türlerden oluşan koloniler gözlemlenebilmektedir.

Biyofouling olayı denizcilik sektöründe oldukça sıklıkla karşımıza çıkan sorunlardan birisi, belki de en önemlisidir. Özellikle gemi endüstrisi için biyofouling olayından kaynaklanan olumsuz etkiler dikkat çekmektedir. Bunlar:

- Biyofouling olayı sonucunda yüzeyde oluşan pürüzlülük, yüksek sürtünme direnci oluşmasına neden olmaktadır. Sürtünme direncinin artması gemi ağırlığının artmasına neden olmaktadır. Bu durum ise olası hız düşüşlerine ve geminin manevra kabiliyetinin azalması sonuçlarını doğurmaktadır. Ortaya çıkan durumun telafi edilebilmesi için ise yakıt

tüketimini arttırmak gerekmektedir. Yakıt tüketiminin artması ise doğa için zararlı olan bileşiklerin emisyonlarının doğaya salımının artmasına neden olmaktadır (Rascio, 2000). Tüm bu nedenlerle yakıt tüketiminde % 40'a (Champ, 2000), yolculuklarda ise genel maliyetlerde % 77'ye kadar maliyet artışı görülebilmektedir (Abbott ve diğer., 2000).

- Organizmaların gemi üzerinde birikmesi gemi üzerinde bulunan kaplamanın bozulmasına neden olmaktadır. Bu durum kaplama malzemesinin elektriksel iletkenliğinde değişikliklere yol açmakta ve böylece korozyona ve renk değişikliklerine neden olmaktadır (Cooney ve Tang, 1999).

- Türlerin doğal olmayan ortamlara girişine ve yerleşmesine neden olmaktadır (Reise ve diğer, 1999).

Bu konu ile ilgili önerilen tüm farklı çözümler arasında tribüttilin kendinden parlaticı kopolimer boyaları (TBT-SPC boyaları) gemilerde biyolojik kirlilikle mücadelede en başarılı olan sistemlerdir. Bu boyaların, mevcut dünya filosunun %70'ini kapsadığı tahmin edilen yaygın kullanımı önemli ekonomik faydalar sağlamıştır (Gerigk ve diğer., 1998; Champ, 2001). Ne yazık ki, TBT-SPC sistemleri çevreyi olumsuz etkilemektedir. Örnek olarak, son derece düşük tribüttilin kalıntısının (TBT), istiridye *Crassostrea gigalarında* (20 ng / l) bozuk kabuk büyümesine neden olduğu ve diş cinsel organlarında erkek özelliklerin gelişmesine neden olduğu tespit edilmiştir (Swain, 1998). Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) memelilerde ve balıklarda birikmeye ve immünolojik savunmalarının bozulmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir. Bu gerçekler, tüm dünyadaki ülkelerdeki ulusal düzenlemelerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Champ, 2000). Bu amaçla;

- TBT içeren bileşiklerin uzunluğu 25 metreden az olan gemilerde kullanımının kısıtlanması,
- Boyalardan TBT içeren bileşiklerin salım hızlarının sınırlandırılması,
- Boya içerisindeki serbest TBT tutan bileşiklerin kullanımının ortadan kaldırılması gibi önlemler alınmaya başlanmıştır.

Ekim 2001'de imzalanan bir anlaşma ile TBT esaslı zehirli boyaların (antifouling) 1 Ocak 2003 tarihinden itibaren uygulanması yasaklanmıştır. Sözleşmenin kararlarının küresel uygulaması için kesin tarihler hala belirsiz olsa da, aynı yönde bölgesel yasalar geliştirilmiştir (örneğin, Pazarlama ve Kullanım Yönergesi'nde Değişiklik (76/769 / EEC)). Önemli antifouling boya şirketleri (örneğin Uluslararası Deniz Kaplamaları, Hempel Deniz Boyaları, Jotun, Ameron, Çugo Deniz Boyaları), tüm TBT esaslı boyaları ürün çeşitlerinden 1 Ocak 2003 tarihinden itibaren kaldırarak düzenlemeye uymaya karar vermişlerdir. Böylece, boya endüstrisi, TBT'lerin yerini alabilecek, aynı ekonomik faydayı sağlayabilen ve çevre üzerinde daha az zararlı etkilere neden olan TBT içermeyen ürünler geliştirmeye çağırılmıştır.

1.4 Biyofouling Oluşmasına Neden Olan Etkenler

1.4.1 Deniz ortamı

Farklı deniz suyu parametrelerinin kimyasal olarak aktif antifouling boyalarının performansı üzerindeki etkisine çok az dikkat edilmiştir. Son yıllarda, kimyasal reaksiyonların ve difüzyon olaylarının, biyosit esaslı antifouling boyalarının performansında anahtar mekanizmalar olduğu ve bunların deniz suyu koşullarından belirgin bir şekilde etkilenebileceği gösterilmiştir (Kiil ve diğer., 2002). Boyalar, film oluşturan bir organik matriste bağlı veya daha sık olarak gömülü olan birkaç biyositin salımına dayanmaktadır.

Deniz suyu boyaya nüfuz etmeli, biyositleri eritmeli ve tekrar yığın halinde yaymalıdır. Uzun difüzyon yollarının birikmesini önlemek ve dolayısıyla salım oranlarını düşürmek için organik matris, boya gözenekleri içerisinde deniz suyu ve deniz suyu iyonları ile yavaş bir şekilde reaksiyona girecek şekilde tasarlanmıştır. Bu reaksiyon, deniz suyu boya ara yüzünde belirli bir dönüşüme eriştikten sonra, bağlayıcı faz serbest bırakılarak, biyosit tabakasının kalınlığı kontrol edilmektedir.

Antifouling boyalarının performansı üzerindeki deniz suyu parametrelerinin etkisi ile ilgili birçok literatür bulunmaktadır. Örneğin, tuzluluk değeri en tipik biyosidal

pigment olan bakır (I) oskit partiküllerinin çözünmesini, rosin gibi önemli bağlayıcı bileşenlerin reaksiyonunu ve TBT-SPC boyalarında TBT gruplarının bölünmesini etkilemektedir. Sıcaklığın etkisi, kimyasal olarak aktif antifouling boyalarının aktivitesi ile bağlantılı olan tüm kimyasal reaksiyonların, çözünme oranlarının ve taşıma hızlarını da etkilediği için deniz ortamı çok önemli bir parametredir. TBT-SPC boyalarındaki TBT gruplarının salım oranına deniz suyu pH değerinin etkisi Kiil ve ark. tarafından ölçülmüştür ve daha sonra Kiil ve ark. bu tür boyaların modellenmesi ve analizi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. pH değerinin etkisi, Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) ve Rascio ve ark. tarafından bildirildiği üzere, rosin esaslı boyalarda daha da önemli bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Analizler sonucunda çinko çözünürlüğünün artan pH değerleriyle çarpıcı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir (Rascio ve diğer., 1988; Kiil ve diğer., 2001; Kiil ve diğer., 2002).

Deniz suyu iyonları, pH ve sıcaklık, mevcut kalay içermeyen biyosit esaslı kaplamalar ile ilişkili reaksiyonlarda da önemli bir rol oynamaktadır. Çünkü bunlar TBT-SPC boyalarınınkine benzer mekanizmalara dayanmaktadır. Buna ek olarak, biyolojik kirliliğin ciddiyeti, dolayısıyla antifouling gereklilikleri ve salım yapan toksik maddelerin çevresel akıbeti, bu parametrelerin çoğundan etkilenmektedir. Bu gerçeklere rağmen, yeni kimyasal olarak aktif antifouling bağlayıcıların veya kaplamaların geliştirilmesiyle ilgili olan çoğu araştırma, "standart" veya "ortalama" koşullardan farklı koşullar altındaki sularda yapılmamaktadır. Bu durum sonuç olarak, belirli koşullar altında mükemmel performans gösteren ancak farklı özelliklere sahip sularda başarısız olan biyosit esaslı boyalar elde edilmesine yol açabilmektedir. Sonuç olarak, en önemli deniz suyu değişkenlerinin değer aralığını belirleyerek antifouling malzemeler ile çevrelenen çevrenin karakterize edilmesi gerekmektedir.

1.4.2 Tuzluluk

Deniz suyunun en karakteristik özelliği, yüksek tuz içeriğidir ve bilinen elementlerin çoğunu içeren karmaşık bir çözelti oluşturmaktadır. Deniz suyunun tuzluluğunu oluşturan belli başlı erimiş tuzlar sırasıyla klor, sodyum, sülfatlar, magnezyum, kalsiyum, potasyum bikarbonat ve bromdur. Bilinen tüm elementler

deniz suyunda mevcuttur. İçindeki brom ve iyotların klor ile değiştirildiği 1 kg sudaki toplam klor, iyot ve bromun gram olarak miktarına tuzluluk denir. Erimiş buz, tatlı su nehri ve yüksek buharlaşma alanları gibi açık deniz etkilerinden uzaktaki açık deniz sularının tuz içeriği belirgin şekilde sabittir ve nadiren % 3,3-3,8 aralığının dışındadır. Deniz suyunu sadece 4000 m'nin altından alarak analiz edersek, tuzluluk değerleri genel olarak ağırlıkça % 3,46 ve 3,48 arasındadır. Yüzeye yakın tuzluluk değerlerinin daha fazla sapması için çeşitli nedenler karşımıza çıkmaktadır, ancak bunlar arasında yağış ve buharlaşma en önemli etkenlerdir. Deniz suyunun tuzluluğunu tanımlamak için ağırlıkça yaklaşık % 3,5'lik bir değer kabul edilmektedir, ancak bazı bölgelerde büyük yıllık değişimler gözlemlenebilmektedir (Pickard ve Emerey, 1982).

1.4.3 Sıcaklık

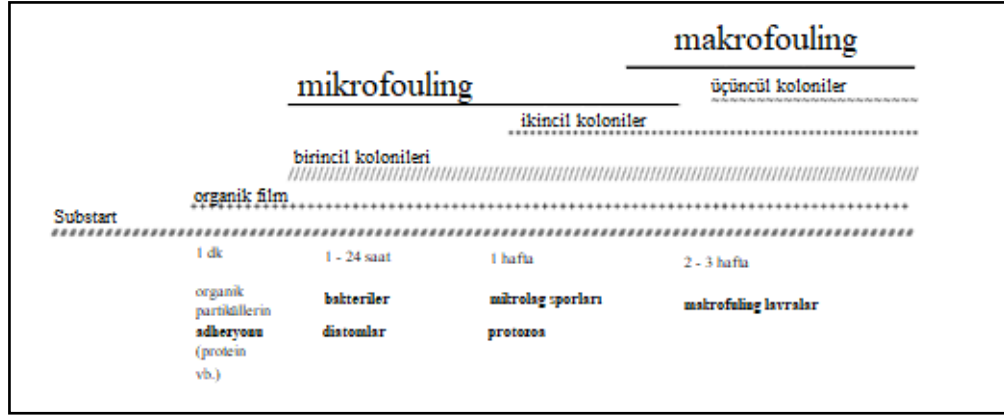
Su sıcaklığı deniz yüzeyinde ve yüzeye yakın olan bölgelerde günlük ve mevsimlik olarak değişim göstermektedir. Derinliğin az olduğu özellikle kıyı bölgeler haricinde deniz tabanına yakın alanlarda ise su sıcaklığında önemli bir değişiklik görülmemektedir. Suyun yüzeyi ile denizin dibi yani tabanı arasında sıcaklığın oldukça hızlı değiştiği bölgeye termoklin tabaka denmektedir. Termoklin tabakanın üzerinde bulunan suyun sıcaklığı yazın dipteki suyun sıcaklığından fazladır. Kış mevsiminde ise yaz aylarına göre zıt bir durum gözlenmektedir. Denizlerde üç çeşit termoklin tabaka bulunmaktadır. Birinci tabaka daimidir ve derinlerde oluşmaktadır. İkinci tabaka mevsimlik olarak ortaya çıkmakta, ilkbaharda oluşmakta ve sonbahar sonunda ortadan kalkmaktadır. Üçüncüsü ise günlük olarak sabah oluşup akşam ortadan kalkmaktadır. Deniz ve okyanusların yüzey sularının sıcaklığı bulunduğu enlem ile -2°C'den 28°C'ye kadar değişme eğilimi göstermektedir. Bu değişim 35°C'ye kadar çıkabilmektedir. Bunun yanında su sıcaklığı hava şartlarından çok fazla etkilenmemektedir. Açık denizlerdeki su sıcaklığı gün içerisinde 0,4°C civarında değişiklik göstermektedir. Ancak okyanus yüzeyinde radyasyon emisyonu, buharlaşma, güneş ışınlarının emilmesi, yağış ve atmosferdeki ısı değişimleri gibi nedenlerle yüzey suları daha fazla sıcaklık değişikliği gösterebilmektedir (Pickard ve Emery, 1982).

1.4.4 pH

Deniz suyu normalde alkali bir özellik göstermektedir. Suyun atmosferdeki karbondioksit ile dengede olduğu okyanusun yüzey katmanlarının pH değeri 8,0 ile 8,3 arasında bulunmaktadır. Karbonat sisteminin varlığı (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) deniz suyuna bir tampon kapasitesi kazandırmaktadır. Önemli mikrobiyolojik aktiviteleri olan bölgelerde hidrojen sülfid üretimi (daha düşük pH) veya algler tarafından CO_2 'nin alınması (pH yükselmesi) nedeniyle bazı değişiklikler olabilmektedir. Sıcaklık ayrıca pH değerini değiştirmektedir. Genellikle çok fazla CO_2 ayrışmadığı sürece sıcaklık yükselirken, pH değerini düşürmektedir. Antifouling boya bileşenlerinin bir kısmının (örn. bakır (I) oksit) çözülmesi nedeniyle, hafifçe kirlenmiş sularda veya boya içinde lokal olarak farklı pH değerleri bulunabilmektedir (Pickard ve Emery, 1982).

1.5 Denizde Biyolojik Kirlenme Süreci

Denizde biyolojik kirliliğe katılan organizmalar sahil boyunca ve daha sığ sularda yaygın olarak bulunmaktadır. "Deniz Kirliliği ve Önlenmesi" adlı kaynak kirli yapılarda yaklaşık 2000 tür tespit edildiğini ve daha sonra sayısını 4000'den fazla türe dönüştürdüğünü tespit etmiştir. Bununla birlikte, denizde kirliliğine yol açan türlerin halen çok küçük bir kısmı bilinmektedir. Bunun temel nedeni, insan tarafından yaratılan yeni durumlara adapte olma kabiliyetine sahip olan organizmalardır. Sıcaklık, su akışı ve tuzluluk gibi çevresel koşullardaki geniş dalgalanmaları tolere edebilecek şekilde uyarlanmış formlar baskın olmaktadır. Geleneksel olarak kirlenme süreci dört genel aşamadan oluşmaktadır (Şekil 1.1):



Şekil 1.1 Biyolojik kirlenme süreci (Callow ve Fletcher, 1994)

Polisakkaritler, proteinler ve proteoglikanlar ve muhtemelen inorganik bileşikler gibi organik moleküller yüzeyde hızla birikmektedir (Callow ve Fletcher, 1994). Bu birikme aslında elektrostatik etkileşim ve van der Waals kuvvetleri gibi fiziksel kuvvetler tarafından yönetilmektedir. Hızla gelişen bakteri ve tek hücreli diyatamlar bu modifiye yüzey üzerinde çökelmektedir. Bu türler, çoğunlukla bir fiziksel süreçten geri çekilmekte ve daha sonra tekrar yapışmaktadır (Abarzua ve Jakubowsky, 1995). Bu durumun önlenmesi amacıyla genel olarak bir biyofilm oluşturmak tercih edilmektedir. Bu düzenleme, yırtıcı hayvanlardan, toksinlerden (10-1000 kat daha yüksek konsantrasyonlar) ve çevresel değişikliklerden daha fazla koruma, gerekli besin maddelerinin daha kolay yakalanması (bunların üzerine gömülü oldukları polimerik matris jel sayesinde) amacıyla yapılmaktadır. Biyositler tarafından korunan herhangi bir yüzeyin statik koşullar altında biyofilm ile kaplanmasının nedeni de budur (Champ ve Seligman, 1996). Antifouling boyalarının bir sonucu, ekstra difüzyon direnci ve çevresel değişiklikler (örneğin, alkalinite ve pH) nedeniyle biyositlerin salım oranlarının değiştirilebilmesidir.

Polisakkaritler, proteinler, lipidler ve nükleik asitler gibi yapışkan hücre dışı polimerik maddelerin varlığı ve düzensiz mikrobik kolonilerin pürüzlülüğü daha fazla parçacık ve organizmanın birikmesine neden olmaktadır. Bunların büyük çoğunluğu algler, barnacle cypridleri, deniz mantarları ve protozoonları içermektedir. Bunların bazıları duyuşal uyaranlar tarafından çekilmektedir. Mikrobiyal bir biyofilmden tipik olarak çok hücreli birincil üreticiler, gravürörler ve ayrıştırıcılar içeren daha karmaşık

bir topluluğa geçiş, kirliliğın üçüncü aşaması olarak kabul edilmektedir. Dördüncü ve son aşama, daha büyük deniz omurgasızlarının yerleşimlerini, büyümelerini ve makroalglerin (yosunların) büyümesini içermektedir. Makro zararlıların tipik özellikleri; hızlı metamorfoz, hızlı büyüme oranları, düşük substrat tercihi derecesi ve farklı ortamlara yüksek uyumluluktur (Flemming ve diğer., 1996).

Filmde farklı moleküllerin ve organizmaların bulunmasının, sonraki organizmaların yerleşimini etkilediği yaygın olarak kabul görmektedir. Bunun sebepleri, çok genç üstün organizmalar için gıda maddeleri, renksiz ve donuk parlak yüzeylerin (kirlenmeyi önleyen) bulunması, ayrıca yüzeyin alkalitesini arttırarak, yapışkanların, biyodegrade toksik maddelerin çökmesini ve bu maddelerin yapışkanlığını etkiliyor olmasıdır. Bu sürecin varsayımının, erken dönemlerin engellenmesine dayanan etkin bir antifouling yönteminin geliştirilmesine yönelik düşüncelere ilham kaynağı olduğu düşünülmektedir.

Biyolojik kirliliğın yerel şiddeti, çok sayıda parametreye bağlıdır. Bunların bazılarını su oluştururken coğrafi konum, deniz üzerindeki gemiler ve gemilerin çalışma prensipleri de bu durumu etkilemektedir. Sonuç olarak, bu parametreler, kirli organizmaların büyümesini kontrol etmek için değiştirilememektedir. Sıcaklık şüphesiz en önemli parametrelerden biridir. Yüksek su sıcaklıklarına sahip bölgelerde kirliliğın genellikle daha ağır olduğu yaygın olarak bilinmektedir. Açıkçası, sıcaklığın, deniz hayvanlarının yetiştirme sürelerini ve büyüme oranlarını belirleyen başlıca koşul olduğu görülmektedir. Sıcaklıkta belirgin mevsimsel değişimlerin görüldüğü bölgelerde, düşük sıcaklık döneminde türlerin çoğalması tamamen engellenir ve birkaç sıcak ay boyunca sadece bir nesil üreyebilmektedir. Aksine, mevsimsel değişikliklerin nispeten az olduğu tropikal iklimlerde, kirlilik, yıl boyunca kesintisiz devam etmektedir (Beech ve diğer., 2002).

Yaygın kirlenme şekillerinin çoğu, düşük büyüme oranlarına dayanamamaktadır. Bu, büyüme oranını ve ulaşılan maksimum boyutu etkilemektedir. Bununla birlikte, sülük, alglar ve bryozoa düşük tuzluluk oranına sahip sularda yaygın olarak bulunmakta ve bazı türler bu tür koşulları tercih etmektedir. Güneş radyasyonu

miktarı, okyanusların üst katmanlarında ve dolayısıyla gemi kirliliğinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Isı ve tuzluluğun etkilenmesinin yanı sıra, doğrudan bitkilerin fotosentez hızını etkilemekte ve böylece hayvanların beslenmesini kontrol etmektedir. Ayrıca kirli sular, oksijen tükenmesi veya fotosentez için mevcut güneş radyasyonunun azaltılması yoluyla doğrudan veya dolaylı olarak zararlı olabilmektedir (Beech ve diğer., 2002; Steinberg ve diğer., 1997).

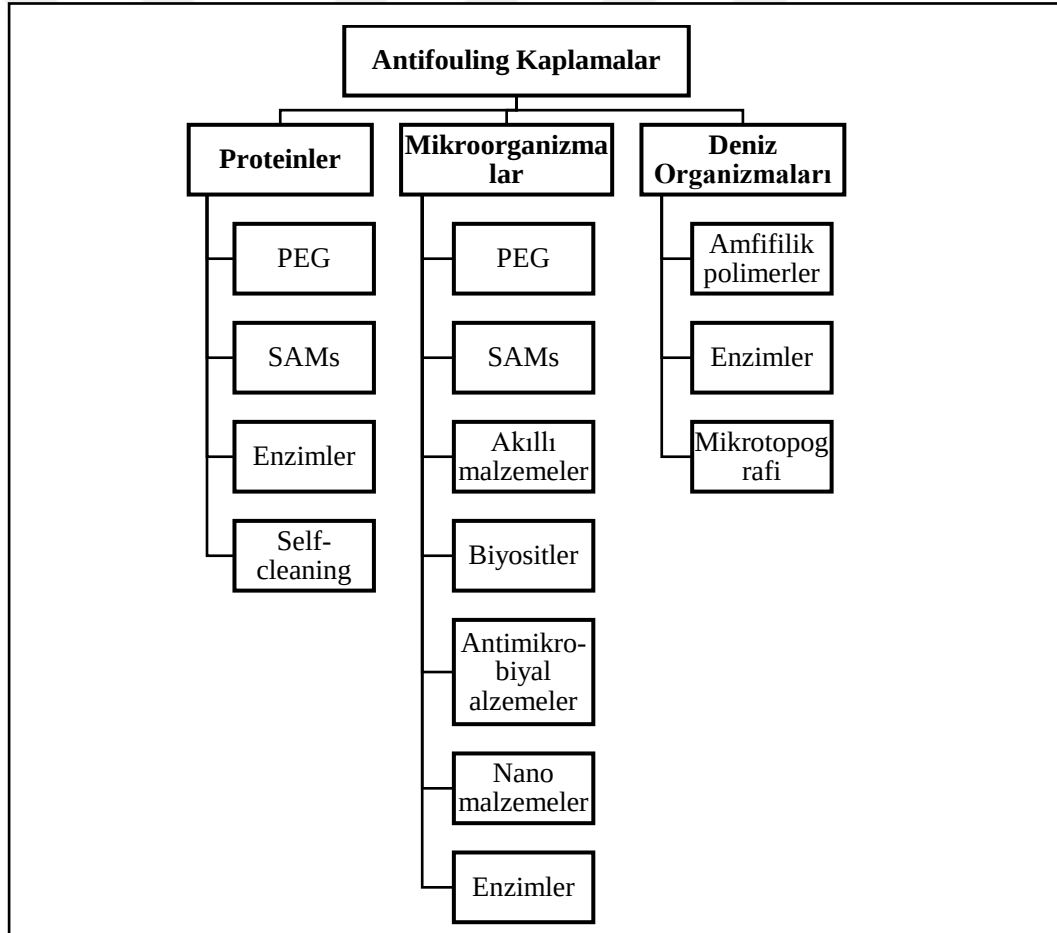
Aynı zamanda, kirlenme probleminin kıyı bölgelerinde olduğu gibi derin sularda baskı oluşturmadığı bilinmektedir. Deniz bakterileri ve deniz organizmaları okyanus sularında kıyı sularına kıyasla çok daha az miktarda bulunmaktadır. Derinlik, kirlenme yoğunluğunu etkileyen başka bir parametredir.

Son olarak, farklı organizmalar arasındaki etkileşimler kirlenme sürecini de değiştirmektedir. Ev sahibi ile ilişkili biyofilm içerisindeki bakteri, konakçılarının ölümüne ve konak dokusunun bozulmasına neden olabilmektedir. Bakteriler ve diğer yüksek türler ayrıca besinler için yarışabilmekte, gaz alış verişini inhibe edebilmekte, ışığı bloke edebilmekte ve hatta bağlanmayı engelleyebilecek sekonder metabolitleri salgılayabilmektedir (Beech ve diğer., 2002; Steinberg ve diğer., 1997).

Uygun polimerik mikro ve nano taşıyıcılar içinde biyositlerin kapsüllemesi, yukarıda bahsedilen sorunları sınırlamak için ümit verici bir uygulamadır. Paralel olarak, kararsız ve bozunmaya eğilimli bileşikler çevrelerinden kapsülleme yoluyla korunmaktadırlar. Antifouling uygulamaları için kapsülleme yöntemlerinden yararlanma olasılıklarını araştırarak sınırlı sayıda çalışma yayınlanmıştır. Poli (metil metakrilat) (PMMA)] ve polistiren (PS) parçalanamayan polimerik taşıyıcılar olarak kullanılmıştır ve ilgili mikropartiküller çözücü buharlaştırma yöntemlerine dayanarak hazırlanmıştır. Gösterilen sonuçlar, boyaların çürüme önleyici özelliklerini artırma konusunda iyimser sonuçlar göstermiştir. Kapsülleme teknolojilerine dayalı antifouling ürünleri pazarında nispeten yeni bir lansman yapılması da bu alanda daha fazla araştırma yapılması için cesaret verici bir neden olmuştur (Swain, 1998).

1.6 Antifouling Sistemler

Biyolojik kontaminantların yapışmasına direnmek, onları parçalamak veya yok etmek için antifouling kaplamalar, boyalar kullanılmaktadır. Yüzeyler üzerine poli (etilen glikol) (PEG) gibi polimerlerin hareketsizleştirilmesi, fotoaktivasyonlu kendi kendini temizleyen kaplamalar yapılması, biyosidal ajanların (gümüş, antibiyotikler, nanoparçacıklar, polikasyonlar, enzimler ve antimikrobiyal peptidler) bir araya getirilmesi ve yapılandırılmış yüzeylerin kullanılması ile antifouling özellik sağlanabilmektedir (Bozja ve diğer., 2003; Hucknall ve diğer., 2009; Lawson ve diğer., 2009; Glinel ve diğer., 2009; Dinu ve diğer., 2010). Şekil 1.2’de antifouling özellik kazandırmak için yaygın olarak kullanılan kaplamalar görülmektedir.



Şekil 1.2 Antifouling yüzeyleri imal etmek için çeşitli yaklaşımların şematik gösterimi (Banerjee ve diğer., 2011)

1.6.1 Antifouling Kaplamalar

Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) ve Deniz Çevresel Koruma Komitesi (MEPC) tarafından tribütin (TBT) içeren boya ve kaplamalar için gelen yasaktan sonra, kalay içermeyen boyarmaddelerin üretiminin önemi artmıştır. Sonuç olarak, geleneksel TBT bazlı kaplamaların yerine, kendinden antifouling özellikli kaplama ve boyarmaddeler uygulanmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, etki mekanizması biyosidal madde salımı şeklinde ve TBT ile aynıdır. Kalay içermeyen kendinden antifouling özellikli kimyasalların hazırlanmasında bakır, çinko oksitleri ve izotiazolonlar kullanılmaktadır. Başlangıçta, suda çözünmeyen boya matrisleri (örneğin, vinil, epoksi, akrilik veya klorlanmış kauçuk polimerleri) biyosidal maddelerin katılması için kullanılmıştır. Bununla birlikte, suda çözünen matris boyaları (ör. rosin), deniz suyunda eriyen bir bağlayıcı ilave edilerek uzun süre kirlenme önleyici etkinin muhafaza edilmesi için geliştirilmiştir.

Antifouling etkisinin iyileştirilmesi, güçlendirici biyositleri veya ortak biyositleri (örneğin bakır ve çinko piritiyonları) kullanarak ve ana bağlayıcı reçinesinin bozunma hızlarını kontrol ederek gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle bağlayıcı sistemleri ve ortak biyosit gibi faktörler bakır oksidin biyosidal etkisini tamamlamakta önemli bir rol oynamaktadır. TBT'ye dayalı antifouling özellikli kimyasallar diğer biyosit salan kaplamalarla değiştirilirken, bu bileşiklerin çevresel toksikliği de incelenmektedir. Bu nedenle, toksik olmayan teknolojilerin geliştirilmesine büyük bir ilgi bulunmaktadır (Yebra ve diğer., 2004; Yebra ve diğer., 2005; Almeida ve diğer., 2007; Champ, 2000).

1.6.2 Amfifilik Antifouling Polimer Kaplamaları

Yüksek derecede hidrofilik (Polietilen glikol - PEG bazlı) kaplamalar, aktarıldıkları bölgede proteinlerin, bakterilerin ve deniz organizmalarının bağlanmasını engellemektedir. Amfifilik kopolimerler, diğer yandan hem hidrofobik hem de hidrofilik bloklara sahiptirler. İkili yapılarından ötürü, hidrofobik veya hidrofilik etkileşimler vasıtasıyla proteinlerin veya glikoproteinlerin yüzeye yapışması enerjisel

olarak elverişsiz hale gelmekte ve böylece organizmanın yüzey ile etkileşimleri zayıflamaktadır.

1.6.3 Enzim Esaslı Antifouling Kaplamalar

Mikrobiyal biyofilm oluşumuna benzer şekilde, bazı araştırmalar deniz canlılarının gemi gövdeleri gibi sentetik yüzeylere yapışırken çeşitli biyoyapıştırıcılar (ör. Proteinler ve / veya glikoproteinler) kullandıklarını ileri sürmektedir. Örneğin; glikoproteinler, karbonhidratlar ve proteinler sırasıyla yeşil yosun *Ulva*, diyatomları ve barınaklarda sporların neden olduğu kirlenme durumunda belirgin olarak gözlemlenmiştir. Protein nitelikleri düşünüldüğünde, bu biyo yapışkanların proteazlar ile bozunması, bunun da kolonize mikroorganizmaların yapışma gücünü azaltacağı düşünülmektedir. Çeşitli çözüm temelli araştırmalarda, proteaz içeren formülasyonlar (örn., Subtilisin-bazlı *alcalase* ve *savinase*), *barnacle cypris* larvaları, diyatom hücreleri, alg sporları ve kirli mikroorganizmaların yapışmasının azaltılmasında etkili olduğu gösterilmiştir (Callow ve Callow, 2006; Molino ve Wetherbee, 2008; Aldred ve Clare, 2008).

Daha önce de belirtildiği gibi, kirli organizmalar çoğunlukla sentetik bir substrat ile ilk teması sağlamak için protein gibi yüzeysel biyolojik moleküller kullanılmaktadır. Sonuç olarak, yüzeylerin kirlenmesini kontrol etmek için proteazların kullanımı birkaç çalışmada araştırılmıştır.

Proteinlerin ve deniz organizmalarının neden olduğu biyolojik kirlenmenin önlenmesi için çoğu yaklaşım, aşağıdaki iki mekanizmadan en az birini içermektedir. Bunlar; biyolojik kontaminantların yapışmasına karşı direnç veya biyolojik kontaminantların bozunmasıdır.

Proteinlerin veya fouling organizmaların yapışmasını önlemeye yönelik en yaygın yaklaşım, yüzeylerin PEG veya oligo (etilen glikol) gruplarıyla işlevselleştirilmesini içermektedir. Son yıllardaki önemli ilerlemeler, yüzeylerin PEG ile işlevselleştirilmesi için yeni yaklaşımların geliştirilmesini, protein ve mikrobik yapışmaya direnç

göstermek için PEG'e alternatiflerin geliştirilmesini ve yüzey modülünün ve topoğrafyanın kontrolüne dayalı yaklaşımları içermektedir. Bu yüzeylerin çoğu proteinlerin ve bakterilerin adsorpsiyonuna direnç göstermesine rağmen, mikrobik kontaminasyonla mücadele için hayati önem taşıyan fouling organizmaları pasif hale getirme konusunda yetersiz kalmaktadır. Deniz kirliliği önleme uygulamaları için kaplamalar söz konusu olduğu sürece, düşük yüzey enerjili veya optimize edilmiş yüzey topoğrafyasına sahip yüzeyler umut verici sonuçlar vermektedir. Bununla birlikte, deniz suyundaki bu kaplamaların maliyet etkinliğini, dayanıklılığını ve stabilitesini test eden daha fazla çalışma gerekmektedir.

Bakterileri öldürmek veya parçalamak için önemli yaklaşımlar, antibiyotikleri veya gümüşü serbest bırakan yüzeylerin tasarımı, polikasyonlar veya antimikrobiyal peptidlerle (AMP'ler) fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler, fotoaktif yüzeyler ve enzimler içeren kaplamalardır. Mikrobik kirleticileri öldürmek için antibiyotikler ve gümüş salım sistemleri uzun zamandır kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bunların yaygın kullanımı, antibiyotik ya da gümüşe dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Üstelik, antibiyotik ve gümüş içeren kaplamalar, salım esaslı bir mekanizma aracılığıyla etkimektedir ve bu nedenle zamanla tükenmektedir. Son zamanlarda, AMP'lere, enzimlere, polikasyonik polimerlere ve fotoaktif materyallere dayanan fouling organizma öldürücü kaplamaların üretilmesine yönelik yaklaşımlar büyük önem kazanmıştır ve umut vericidir. Bununla birlikte, bu malzemelerin bile bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, AMP'ler ve enzimler gibi biyomoleküller kaplamalara dahil edildiğinde aktivitelerini kaybedebilmektedirler. Bununla birlikte, AMP'lerin ve enzimlerin aktivitesi, immobilizasyon destekleri olarak uygun bağlayıcılar ve nanomalzemeler kullanarak iyileştirilebilmektedir. Amfipatik polikasyonlarla işlevselleştirilen yüzeyler, temas üzerinde vaat eden antimikrobiyal aktiviteyi göstermektedir. Bu kaplamalar hücre parçacıklarının çökmesini engelleyemez durumda olsa da, antibakteriyel özellikler yüzey aktif madde yıkaması kullanılarak geri kazanılabilmektedir. TiO_2 gibi fotoaktif materyallerin etkinliği, büyük oranda radyasyonun yoğunluğu ile sınırlanmaktadır. TiO_2 'nin absorpsiyonu çoğunlukla UV bölgede yer almakta ve bu nedenle araştırmacılar, görünür bölgedeki verimliliğini artırmak için platin, gümüş, bakır veya azot gibi diğer maddelerle dop

edilmiş TiO_2 üretimini çalışmaktadırlar. Porfirinler TiO_2 için ilginç bir alternatiftir, çünkü görünür bölgede fotoaktif antimikrobiyal etkilere sahiptirler. Bununla birlikte, antimikrobik aktivite, foto ağartmaya bağlı olarak devam eden ışınlama ile kaybolabilmektedirler (Olsen ve diğer., 2007).

Özetle, boya ve kaplamalarını çoğu kirlenme sorunuyla mücadelede yardımcı olmaktadır. Ancak bunların birçoğu aynı zamanda stabilite, toksisite veya imalat yöntemiyle ilgili eksikliklerle de ilişkilidir. Son on yılda bu eksiklikleri gidermek için yeni stratejilerin ve materyallerin aktif şekilde kullanılması cesaret vericidir ve gelecekte daha iyi materyallerin geliştirileceğine dair umut vermektedir (Olsen ve diğer., 2007).

1.6.4 Antifouling Boyalar

Antifouling boyalar, kirletici organizmaların büyümesini önlemek için diğer teknolojiler arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak aktif kirlenme önleyici kaplamalar genellikle inorganik bileşenler (örneğin bakır (I) oksit) ve heterosiklik aminler, aromatik halojenürler ve karbamatlar gibi organik biyositler içermektedirler. Bunlar birincil inorganik bileşiklerin kirlilik önleyici özelliklerini tamamlayarak kaplamanın kirlilik önleyici menziline genişletmektedirler. Bu organik biyositler çoğunlukla ıslak boyada basitçe dağılmış küçük, hareketli moleküllerdir ve yüzeye çıkacak ve mikrobiyal bozulmayı önleyecek şekilde kaplama matrisinde hızla yayılabilmektedirler. Bununla birlikte, bu yüksek yayılma, aynı zamanda nemli koşullar altında hızlı biyosit tabakası oluşumuna ve kaplama korumasının erken kaybına yol açmaktadır. Sonuç olarak, boya formülatörleri, kirlilik önleme fonksiyonunu uzun süre muhafaza etmek için çok yüksek biyosit konsantrasyonları kullanmaktadırlar. Bu aşırı miktarların kullanılması, neden olunan çevre kirliliği nedeniyle kayda değer kaygılara yol açarken, makroskopik faz ayrımı gibi yaş boya ile uyumsuzluk sorunlarına da neden olabilmektedir (Wisniewski ve Reichert, 2000; Yang ve diğer., 2009)

TBT bazlı boyaların yasaklanmasından sonra bakır (I) oksit içeren boyaların kullanımı artış göstermiştir. Bakır (I) oksit yüksek toksisiteye sahip ve günümüze kadar antifouling boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir bileşiktir. Antifouling etkili boyalarda bakır (I) oksit oranının artmasıyla birlikte bakırın biyosidal etkisini tamamlayabilmek için uygun materyaller aranmaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra bakır tabanlı kaplamalar yüzünden çevreye bakır salımının arttığı ve bu durumun deniz ekosistemi için önemli endemik deniz bitkilerini ve biyoçeşitliliği olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Earley ve diğer., 2020).

Bunun yanı sıra, bakır yüksek toksisiteye sahip olmasına rağmen, deniz ortamında bakır toksisitesine tolerans gösteren bazı alg türleri görülmüştür ve bakır içeren bu boyalar bu alg türlerinin çoğalmasını engellemek için yetersiz kalmıştır. Bakırın önleyemediği alg türlerine karşı AF boyalarına toksik madde çeşitleri eklenmeye başlanmıştır. Bu malzemeler, bu amaçla antifouling (AF) boyalarına eklenen ve oldukça düşük yüzdelere (% 1-2) sahip olan kobiyositler olarak adlandırılmaktadır. Kobiyosit olarak kullanılan birçok bileşik vardır. En sık kullanılanlar Irgarol-1051, Diuron, Çinko piriyon, Dichlofluanid, Ziram, Thiram, Chlorothalonil, Kathon 5287, Maneb ve Zineb'dir (Yang ve diğer, 2009).

1.7 Yetiştiricilikte Fouling Olayına Bağlı Problemler

Biyofouling olayı MÖ 5. yüzyıl gibi erken antik çağlardan beri görülmüş, askeri alanda ve özel ya da ticari olarak kullanılan gemilerde biyofouling olayının kontrolü ve çözümü için gerekli araştırmalar başlatılmıştır.

Yetiştiricilikte biyofouling olayı mevsime, coğrafi bölgeye ve çevresel koşullara göre değişmektedir. Biyofouling sucul ortamda kullanılan sistemler için büyük bir problem oluşturmakta ve malzemelerin etkinliğini azaltmaktadır. Fiziksel olarak kullanılan malzemedeki korozyon ve kırılabilirlik artışına neden olarak sisteme zarar vermektedir. Yarattığı negatif etki sonucunda yetiştiriciliği yapılan canlıların kaybına neden olmaktadır. Balık yetiştiriciliği yapılan balık ağlarında biyofouling olayı ağ göz açıklığını kapayarak su değişimini engellemektedir. Su değişiminin engellenmesi

sonucu balık ağı içindeki çözülmüş oksijenin azalması nedeniyle balık ölümlerine neden olmakta ve kültür balıkçılığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır (Phillippi ve diğer., 2001; Tan ve diğer., 2002). Biyofouling olayı ağlar, kafesler ve su içerisinde yer alan malzemelerin yanında yetiştiriciliği yapılan balık, midye, istiridye gibi deniz canlılarının üzerinde de problemler oluşturmaktadır.

Bilindiği ve daha önce bahsedildiği gibi balık yetiştiriciliğinde kullanılan kafeslerde tekstil esaslı ağlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan tekstil esaslı ağ yapıları biyofouling olayının oluşması ve organizmaların çoğalması için çok uygun bir ortam oluşturmaktadır. Lif esaslı yüzeyler yapı olarak çok büyük bir yüzey alanına sahiptirler ve bu durum çoğalan partiküllerin lifler arasına yerleşmesine izin vermektedir. Balık yemleri, balık dışkıları gibi atıklar ortamı organik madde yönünden zenginleştirmektedir. Bu durum tekstil esaslı liflerden oluşan kafeslerin üzerinde biyofouling şiddetinin artmasına neden olmaktadır (Huang, 2000). Biyofouling olayı neticesinde kafeslerdeki göz açıklıklarının kapandığı dönemlerde denizel ortamda bulunan algler ise hızla büyümekte ve ağ gözlerinin kapanmasını daha da hızlandırmaktadır. Bu durum pahalı ve uzun süren temizleme yöntemleri ile giderilebilmektedir (Dubost ve diğer., 1996; Hodson ve diğer., 1997; Huang, 2000).

Biyofouling olayı aynı zamanda çalışanlar açısından sağlık ve emniyet sorunları da yaratabilmektedir. Yetiştiricilikte elle kullanılan ekipmanların ağırlığı ve kayganlığının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca özellikle tropik bölgelerde ağ kafes üzerinde gelişen *Cnidaria* üyelerine ait organizmalarla temas edilmesi ve ağ üzerinde keskin yüzeylerin oluşumu çalışan kişiler için sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Biyofouling olayı sonucu artış gösteren paraziter hastalıkların iyileştirilebilmesi ve önlenebilmesi için bazı zararlı kimyasalların kullanımı gerekmektedir. Bu durum deniz canlıları ve ekosistemi için istenmeyen sonuçlar doğurmaktadır (Dubost ve diğer., 1996; Hodson ve diğer., 1997).

1.7.1 Biyofouling Olayının Önlenmesi ve Kontrolü

Biyofouling olayı yetiştiricilik sistemlerine büyük zararlar vererek para ve iş kaybına neden olmaktadır. Örneğin gemilerde fouling olayının yarattığı problemleri önlemek için yılda yaklaşık 7.5 milyon dolar ek bir maliyete ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte biyofouling olayı sonucunda gemideki ağırlık artışı nedeniyle kullanılan yakıtta da % 40'lık bir artışı söz konusu olmaktadır. Ticari ve özel gemilerin antifouling kaplamaları için dünyada toplam yıllık maliyet yaklaşık olarak 700 milyon dolardır (Öztürk, 2007).

Yetiştiricilikte kullanılan balık ağları için biyofouling organizmaların önlenmesi doğru malzeme seçimi ve fouling organizmalar ile ilgili biyolojik bilginin kullanılması gerekmektedir. Ancak bu amaçla kullanılan boyalar ve kimyasalların bazı toksik özellikleri özellikle boyaların kullanımı ile ilgili sorunlara neden olmaktadır.

Antifouling özellik kazandırılması için en etkili yöntem yüzeyler üzerindeki biofilm oluşumunu engellemektir. Farklı kimyasal maddeler kullanılarak biyofouling olayını kontrol etmek mümkündür. Klor bu amaçla etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Klorun yanında, metal içeren (bakır, kalay, kadmiyum, çinko), denizel ortamda parçalanmayan, uygulaması zor ve pahalı olan (ozon, peroksit) yöntemler ve bileşikler de kullanılmaktadır. Mekanik temizleme ile etki gösterebilecek silikon esaslı malzemeler ve doğal antifouling içerikli kaplamalar da ağ kafeslerde kullanılmaktadır.

Tribütiltin (TBT), 1950 ve 1960 yıllarda biyofouling olayının engellemesi için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmış kimyasalların başında gelmektedir. Ancak yapılan araştırmalar TBT'nin deniz organizmaları üzerinde yaptığı olumsuz etkileri ortaya çıkarmıştır. Tribütiltinin çok düşük konsantrasyonları bile istridye (*Crassostrea gigas*) kabuklarının gelişiminde hasara neden olmuştur. Denizel gastropodlardan *Adelomelon brasiliense*'nin dişi bireylerinin %80 den fazlası imposeks olayına maruz kalmıştır.

Biyofouling kontrolü için kimyasal kullanımının yanı sıra akustik kullanımı içeren çalışmalar sürdürülmektedir. Yapılan çalışmalarda yaklaşık 20 kHz'lik ultrasonik frekansların bakterileri ve mantarları öldürerek etkinliğini azalttığı tespit edilmiştir. Daha düşük frekanstaki akustik sinyallerin ise balıkları etkilediği sonucuna varılmıştır. Biyofouling olayının engellenmesi için fırçalama, mekanik temizleme ya da basınçlı su yöntemleri de kullanılmaktadır. (Banerjee ve diğer., 2011; Öztürk, 2007).

1.8 Antifouling Özellik Kazandırmada Alternatif Yöntemler

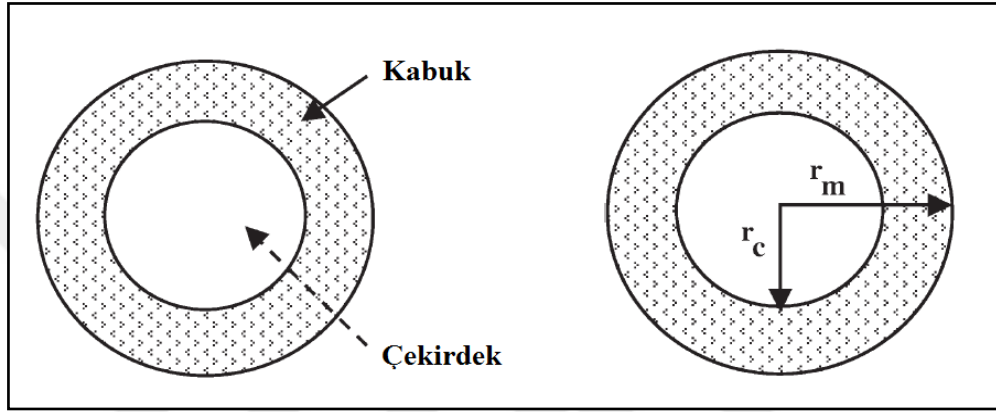
1.8.1 Mikrokapsül Teknolojisi

Malzemelerin kapsüllemesi makro ölçekten nano ölçeğe kadar değişen çok sayıdaki örnekten evrimleşmiştir. Doğa onları çevresel etkilerden korumak için kapsüllemektedir. Makroskopik ölçekte en basit örnek, kuşun yumurta ya da tohumudur, mikroskobik ölçekte ise en iyi örnek hücre olarak düşünülebilmektedir. Mikrokapsülasyonun gelişimi, boyalar içeren kapsüllerin hazırlanmasıyla başlamıştır. Bunlar kopyalama amacıyla kağıtlara dahil edilmiş ve karbon kağıdı üretilmiştir. Farmasötik endüstrisi, aktif maddeleri içeren kapsüllerin hazırlanmasında uzun zamandır mikrokapsülasyon yöntemini kullanmaktadır. Ancak zamanla çeşitli yeni teknolojilerin ortaya çıkması ve araştırmaların birçok alanında geliştirilmesi sağlanmıştır. Geçtiğimiz 10 yıl boyunca bu yaklaşım tarım, gıda, kozmetik ve tekstil endüstrileri tarafından yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Mikrokapsülasyon, farklı malzemelerin özelliklerini (ör., inorganik ve organik) birleştirme imkânını sağlamaktadır. Bu özellik, diğer teknikler kullanılarak elde edilmesi güç bir işlemdir.

Mikrokapsülasyon; katı, sıvı veya gazların, etkisiz bir kabuk içinde mikron boyutunda parçacıklarla çevrelendiği ve onları dış ortamdan izole eden ve koruyan bir işlem olarak tanımlanmaktadır. Hareketsizlik, gövde ile çekirdek malzemesinin reaktivitesi ile ilgilidir. Bu teknoloji temel olarak koruma, kontrollü salım ve çekirdek malzemelerin uyumluluğu amaçları için kullanılmaktadır (Ghosh, 2006).

1.8.1.1 Mikrokapsüller

Kapsüller, mikrometre boyutuna ($> 1 \mu\text{m}$) ve küresel veya düzensiz şekle sahip yapılardır. Mikrokapsüller, çekirdek ve kabuk olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Çekirdek (iç kısım), aktif madde (örneğin sertleştirici veya biyosit) içerirken, kabuk (dış kısım) çekirdeği kalıcı olarak veya geçici olarak dış atmosferden korur. Şekil 1.3'te bir mikrokapsül şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Mikrokapsül yapısı (Singh ve diğer., 2010)

Mikrokapsüllerin içindeki çekirdek malzemeler katı, sıvı veya gaz formunda olabilmektedir. Çekirdek malzemeler çoğunlukla bir çözelti, dispersiyon veya emülsiyon şeklinde kullanılmaktadır. Çekirdek maddenin kabukla uyumluluğu, mikrokapsüllenmenin verimliliğini arttırmak için önemli bir kriterdir ve çekirdek malzemenin ön muamelesi sıklıkla bu uyumluluğu geliştirmek için yapılmaktadır. Çekirdek malzemenin boyutu da difüzyon, geçirgenlik veya kontrollü salım uygulamaları için önemli bir rol oynamaktadır. Uygulamalara bağlı olarak, pigmentler, boyalar, monomerler, katalizörler, kütleme ajanları, alev geciktiriciler, plastikleştiriciler ve nanoparçacıklar dahil olmak üzere çok çeşitli çekirdek malzemeleri kapsüllenebilmektedir (Singh ve diğer., 2010).

Doğal ve yapay polimerlerin bolluğu, geçirgen, yarı geçirgen veya geçirimsiz hale getirilebilen kabuk malzemesinin seçimi için daha geniş bir kapsam sağlamaktadır. Geçirgen kabuklar salım uygulamaları için kullanılırken, yarı geçirgen kapsüller genellikle çekirdek malzemeye geçirimsizdir ancak düşük molekül ağırlıklı sıvıları

geçirmektedir. Bu nedenle, bu kapsüller, ortamdan maddeleri emmek ve onları başka bir ortama getirildiğinde tekrar serbest bırakmak için kullanılmaktadır. Geçirimsiz kabuk, çekirdek malzemeyi kapatmakta ve dış ortamdan korumaktadır. Bu nedenle, çekirdek malzemenin içeriğini serbest bırakmak için kabuk dış basınçla eritilebilmeli, bir çözücü içerisinde çözülmeli veya ışığın etkisi altında bozunur olmalıdır. Çekirdek malzemenin geçirgen kabuk yoluyla serbest bırakılması esas olarak kabuk çeperi kalınlığı ve gözenek boyutuyla kontrol edilmektedir. Bir mikrokapsülün boyutu, endüstriyel uygulamalar için önemli bir kriterdir (Erkan, 2008).

Çekirdek (ρ_c) ve kabuk (ρ_s) malzemelerin yoğunluğunun aynı olduğu varsayıldığında (yani $\rho_c = \rho_s$), kabuk kalınlığı ($d_s = r_m - r_c$) ve kabuk malzemenin ağırlığının (w_s) çekirdek malzemesinin ağırlığına (w_c) oranı arasındaki ilişkiyi kurmak mümkündür.

$$\frac{w_s}{w_c} = \frac{(\frac{4}{3})\pi(r_m^3 - r_c^3) \cdot \rho_s}{(\frac{4}{3})\pi r_c^3 \cdot \rho_s} \quad (1.1)$$

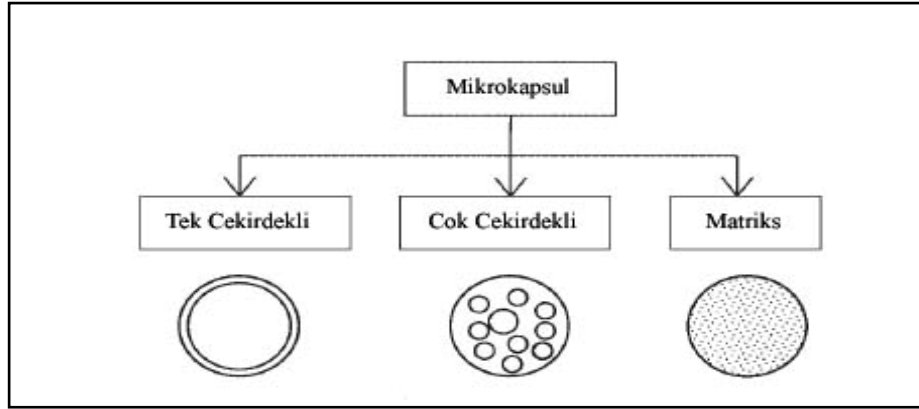
Düzenlemeden sonra aşağıdaki denklem elde edilmektedir:

$$d_s = (r_m - r_c) = \left[\left(\frac{w_s}{w_c} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] r_c \quad (1.2)$$

Eşitlik (2) $w_c / (w_s + w_c)$ oranı 0,50 ila 0,95 aralığında olduğunda kabuk kalınlığı ve kapsül çapı arasında doğrusal bir ilişki göstermektedir (Ghosh, 2006; Nelson, 2002; Aggarwal ve diğer., 1998).

1.8.1.2 Mikrokapsüllerin Morfolojisi

Mikrokapsüllerin morfolojisi esas olarak çekirdek malzemeye ve kabuğun yerleşimine bağlıdır. Mikrokapsüller düzenli veya düzensiz şekillere sahip olabilmekte ve morfolojileri tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapıda olabilmektedirler ve bu sınıflandırma Şekil 1.4'te yer almaktadır (Thies, 1996).



Şekil 1.4 Mikrokapsüllerin morfolojisi (Thies, 1996)

Tek çekirdekli (çekirdek-kabuklu) mikrokapsüller çekirdeğin etrafında kabuk içerirken, çok çekirdekli kapsüllerin kabuğun içinde birçok çekirdeği vardır. Matris kapsüllemesinde çekirdek malzeme kabuk malzemesine homojen olarak dağılmaktadır. Bu üç temel morfolojiye ek olarak, mikrokapsüller aynı zamanda birden çok kabuklu mononükleer yapıda veya mikrokapsül kümeleri oluşturacak şekilde üretilmektedir.

1.8.1.3 Mikrokapsülasyonun Faydaları

Mikrokapsülasyon teknolojisinin endüstriye genel anlamda sağladığı faydalar şu şekilde sıralanabilir:

- Kararsız ve hassas malzemelerin kullanım öncesi ortamlarından korunmasını sağlayabilmektedir.
- Daha iyi işlenebilirlik (çözünürlük, dağılılabilirlik, akışkanlığın artırılması) sağlamaktadır.
- Kontrollü, sürekli veya zamanlı salım yapabilmektedir.
- Zehirli maddelerin güvenli ve rahat kullanımını sağlamaktadır.
- Koku veya tat maskeleye amacıyla kullanılabilir.
- Enzim ve mikroorganizmaların immobilizasyonu çalışmalarında kullanılabilir.
- Kontrollü ve hedefli ilaç salımı sağlayabilmektedir.
- Sıvıların katı madde gibi taşınmasına yardımcı olmaktadır (Ghosh, 2006).

1.8.1.4 Mikrokapsül Üretim Yöntemleri

Çekirdek malzemenin kapsüllemesi için mevcut olan çok sayıda farklı yöntem kullanılmaktadır. Genel olarak, mikrokapsülleme teknikleri, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki temel gruba ayrılmakta ve bunlar daha sonra fizikokimyasal ve fizikomekanik teknikler alt bölümlerine ayrılmaktadır. Mikrokapsülasyon için kullanılan yöntemlerin bazıları Tablo 1.3'te özetlenmiştir.

Tablo 1.3 Mikrokapsül üretim yöntemleri (Ghosh, 2006)

Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler	
	Fizikokimyasal	Fizikomekanik
Süspansiyon	Koaservasyon	Püskürterek kurutma
polimerizasyonu	Çok tabakalı kaplama	Çoklu ağızlıktan
Dispersiyon	Sol-gel kapsülasyonu	püskürtme
polimerizasyonu	Süperkritik CO ₂	Akışkan yataklı kaplama
Emülsiyon	destekli	Santrifüj
polimerizasyonu	mikrokapsülasyon	Vakumla kapsülasyon
Polikondenzasyon		Elektrostatik kapsülasyon

Tabloda yer alan mikrokapsül üretim yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler aşağıda açıklanmaktadır.

1.8.1.4.1 Koaservasyon Yöntemi. Bu yöntem, bir polimer çözeltisinin iki faza kısmi olarak çözülmesini, koaservasyon ortamı (zayıf polimer fazı) ve koaservat olarak bilinen zengin polimer fazını kapsayan ve yaygın olarak kullanılan bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Koaservasyon yöntemi basit ve kompleks koaservasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Yüksek kapsülleme verimliliği sağlayan bir teknik olmasının yanında, bir dizi gıda ürününün gelişimini arttırmak için gerekli çok yönlülüğü sağlayan biyolojik veya mekanik mekanizmalara ve sıcaklığa bağlı kontrollü salımı da sağlamaktadır. Kompleks koaservasyon, ters yüklü olan ve güçlü bir polimerik matris veya kabuk oluşturan iki polimerin karşımı prensibine dayanmaktadır. Basit koaservasyonda ise sıcaklık veya pH etkisiyle polimerin çöktürülmesi ile mikrokapsüller elde edilmektedir (de Kruif ve diğer, 2004; Schmitt ve Turgeon, 2011).

1.8.1.4.2 Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi. Bu yöntem, hem yağda hem de suda çözünür bileşenlerin kapsüllemesine izin vermektedir. Vitaminler, yağ asitleri, antosiyaninler, biyoaktif ekstreler, fenolik bileşikler ve yağlar dahil olmak üzere pek çok malzeme bu yöntem ile kapsüllenebilmektedir. Emülsiyon esaslı işlem, ilk adımda bir emülsiyonun hazırlanması ile başlamaktadır ve çoğunlukla püskürterek kurutma esaslı bir yöntem olan başka bir prosedürle devam etmektedir. (Desai ve Jin Park, 2005; Dias ve diğer., 2015).

1.8.1.4.3 Akışkan Yatak Yöntemi. Bu teknolojiye çekirdek partiküller, bir dış katmanın oluşturulmasına yardımcı olan hızlı buharlaşmaya ek olarak sıvı kaplama kullanılarak püskürtülmektedir. Kaplama işlemi üst, alt ya da teğetsel püskürtme mekanizması kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Birinci yöntem, gözenekli veya katı bileşenlerin kaplama alanına giderken kapsüllendiği akışkan yatak üzerine uygulanan kabuk malzemesini püskürten aşağı doğru bir spreyi içermektedir. Kapsülleme verimliliğini arttırmak ve aglomerasyonun oluşumunu önlemek için, parçacıkların ve kaplama malzemelerinin akışı zıt yönde olmaktadır. Kapsüllemiş partiküller açısından diğer ikisine kıyasla üst sprej yöntemi kullanılarak daha yüksek verim elde edilmektedir. İkinci (alt sprej) yöntem, silindirik biçimde (kaplama malzemesinin püskürtülmesi için) tasarlanmış bir nozul ile donatılmış kaplama odasından ve alt tarafta delikli bir plakadan oluşmaktadır. Parçacıklar plakadan meme bölgesine doğru ilerledikçe kapsüllemektedirler. Çekirdek parçacığa bağlanma, çözücü buharlaştığında veya kapsüllemiş parçacık soğuduğunda meydana gelmektedir. İstenen ağırlık ve kalınlığa ulaşıldığında, kapsülleme işlemi durdurulmaktadır. Teğetsel sprej mekanizmaları, kapsülleme bölmesinin dibinde bulunan bir eğirme diskinde oluşmaktadır. Disk çapı ve bölme benzerdir, ancak bölmenin kenarı ile disk arasında bir boşluk oluşmaktadır. Bu, diskin yükseltilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Parçacıklar püskürtme yoluyla sisteme girmektedir ve kapsüllemek için boşluktan geçmektedir. Parçacıkların kat ettiği mesafe küçük olduğundan, daha yüksek bir kapsülleme verimi elde edilmektedir (Kenzevic ve diğer., 1998).

1.8.1.4.4 Püskürterek Kurutma Yöntemi. Mekanik yöntemlerden olan püskürterek kurutma yöntemi, 1930'larda geliştirilen, farklı etkin madde ve kabuk materyali türlerine adapte edilebilmesinin yanı sıra çeşitli ebat, kabuk kalınlığı ve geçirgenliğe sahip partiküller üretmek, böylece aktif maddenin salım oranını ayarlamak için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Tek adımlık kurutma işlemine benzer basit bir işlem olarak tarif edilebilmekte olup, parfüm veya yağların mikrokapsüllemesi de dahil olmak üzere, iyi bir verimlilikte geniş bir mikrokapsül yelpazesi üretebilmektedir. Bu yöntem çözeltiler, süspansiyonlar, eriyikler ve macunlar gibi geniş bir yelpazedeki ürün çeşitlerine uyarlanabilmektedir (Martins ve diğer., 2011).



Şekil 1.5 Püskürterek kurutma cihazı (Lab Plant, 2020)

Püskürterek kurutmada kabuk materyal bir polimer çözeltisinin içerisinde çözülür. Elde edilen çözelti sistemi Şekil 1.5'te gösterildiği gibi memeciğin içerisinden pompalanarak içinde sıcak hava bulunan bir kabine aerosol halinde püskürtülmektedir. Kabin içerisindeki sıcak hava nedeniyle çözgen uzaklaştırılmakta ve mikrokapsül oluşturulmaktadır. Ürün, uygulanan yüksek kurutma sıcaklıklarına

rağmen kuruma süresinin kısa olması ve ürünün teorik olarak yaş termometre sıcaklığını aşmamasından dolayı zarar görmemektedir. Çekirdek-kabuk materyal oranı, viskozite, konsantrasyon ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı mikrokapsüllerin özelliklerini etkilemektedir (Aggarwal ve diğer., 1998; Ghosh, 2006; Koç ve diğer., 2010; Mathiowitz ve diğer., 2000; Thies, 1996).

1.8.1.5 Mikrokapsül Aktarma Yöntemleri

Mikrokapsüller tekstil materyallerine çok farklı yöntemlerle aktarılabilmektedir. İplik üretim aşamasından hazır giyim ürünlerine kadar geniş bir uygulama alanı sağlamaktadırlar. Bu yöntemlerin başlıcaları; lif çekim çözeltisine ilave etme, , çekirme, emdirme, püskürtme, kaplama, baskı ve daldırarak kaplama yöntemleridir.

Mikrokapsüller sentetik liflerin içerisine konvansiyonel lif üretim işlemleri sırasında eklenebilmektedir. Bu yöntemde mikrokapsüller polimer çözeltisine ya da sıvı polimere eklenir ve üretim tekniğine göre lif üretimi yapılır (Çimen, 2007).

Çekirme yöntemi ile mikrokapsüllerin aktarılması farklı şekillerde olabilmektedir. Bu yöntemlerden ilkinde öncelikle uygun bir binder tekstil materyaline aktarılmakta ve iyi bir şekilde nüfuz etmesi sağlanmaktadır. Seyreltilmiş haldeki kapsül çözeltisi bu işlemten sonra uygulanmakta ve bağlayıcı ile reaksiyona girmesi için beklenmektedir. Gerekli pH ayarlamalarından sonra tekstil ürünü üzerindeki fazla çözelti sıkılmakta ve kurutulmakta ve fikse edilmektedir. Bu işlemlerden sonra durulama yapılmamaktadır. Bir diğer yöntemde ise çapraz bağlayıcı kimyasal ve mikrokapsüller aynı çözelti içerisine ilave edilmekte ve çekirme işlemi yapılmaktadır.

Emdirme yöntemi ile mikrokapsüller kumaşa aktarılacak istediğinde öncelikle kumaşa aktarılacak istenen mikrokapsül miktarı ve kumaşın alınan flotte miktarı belirlenmelidir. Bu yöntemde mikrokapsüller ve çapraz bağlayıcı aynı anda kullanılmaktadır. Emdirme yöntemi ile mikrokapsül uygulamalarında dikkat edilmesi gereken en önemli konu sıkma silindirlerinde uygulanacak basınç oranıdır. Mikrokapsüllere zarar vermeyecek şekilde basınç ayarının yapılması gerekmektedir

(Çimen, 2007; Dubey ve diğer., 2009; Hong ve Park, 1999a ve b; Aracil ve diğer., 2015).

Mikrokapsüllerin püskürtme yöntemi ile tekstil materyaline aktarılması son ürün niteliğinde çeşitlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca düşük maliyetiyle avantajlı bir uygulamadır. Özellikle yağ içeren mikrokapsüllerin uygulanmasında tercih edilen bir yöntemdir. Spreyleme metodunda mikrokapsüller ile püskürtme düzesinin uyumu önemlidir. Sprey düzesindeki deliklerin mikrokapsüllerin rahat geçebileceği boyutlarda olması önemlidir (Çimen, 2007; Nelson 2002).

Mikrokapsüllerin aktarılmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi de daldırarak kaplama yöntemidir. Daldırarak kaplama yöntemi beş aşamaya ayrılabilir. Bunlar;

- Daldırma: Substrat, kaplama malzemesinin çözeltisine sabit bir hızda (tercihen titreşimsiz) daldırılmaktadır.
- Başlatma: Substrat bir süre çözeltinin içinde kalmakta ve daha sonra yukarı çekilmeye başlanmaktadır.
- Biriktirme: Aktarılmak istenen çözelti ince bir tabaka şeklinde substrat üzerinde birikmektedir.
- Drenaj: Fazla çözelti yüzeyden uzaklaşmaktadır.
- Buharlaştırma: Bir etüv yardımı ile çözücü buharlaştırılmakta ve aktarılan kimyasalın substrat üzerinde fiksajı sağlanmaktadır. Sürekli işlemde, adımlar doğrudan birbiri ardına gerçekleştirilmektedir (Rahaman, 2007).

1.8.2 Çok Tabakalı Kaplama Teknolojisi

20. yüzyılın ikinci yarısında bilim adamları, biyoloji ve tıp alanlarındaki uygulama potansiyeli nedeniyle moleküler düzeyde ince katı filmlerin tasarımına ilgi duymuşlardır. Bu alanda iki teknik baskın olmuştur: Langmuir-Blodgett birikimi ve kendi kendine birleştirilmiş tek tabakalı yapılar (SAM) (Bertrand ve diğer., 2000; Cooper, 1999; Decher, 1997; Hua ve diğer., 2007)

Langmuir-Blodgett birikimi, Langmuir ve Blodgett tarafından keşfedilmiş, SAM tekniği ise Nuzzo ve Allara, ile Whitesides ve iş arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve proteinlerin ve hücrelerin immobilizasyonu, biyokataliz, ilaç salımı ve doku mühendisliğinde uygulanmaya başlamıştır. Langmuir-Blodgett (LB) yaklaşımı van der Waals etkileşimini kullanmaktadır. Katı materyalin yüzeyi üzerine, su yüzeyinde hazırlanan bir dizi tek tabakalı yapıların aktarılmasıyla çok tabakalı yapının oluşması sağlanmaktadır (Hua ve diğer., 2007). Bu amaçla, organik bir çözücü içerisinde moleküllerden oluşan çözelti, hava-su ara yüzüne dağıtılmakta, bunların hidrofobik grupları su içerisine doğru yönlendirirken, hidrofilik gruplar havaya doğru yönlendirilmektedir. Amfilik moleküller tek tabaka halinde dağıldığı zaman, tabakanın kalınlığı sadece bir molekül büyüklüğü kadar olmaktadır. Bu tek tabaka taşınabilir bir tabaka halinde sıkıştırıldıktan sonra katı bir materyal yüzeyine transfer edilmektedir (Ruggiero, 2006). Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabaka (SAMs) yönteminde, aktif yüzey bölgeleri (materyal üzerinde veya önceden oluşturulan tek tabakalı film üzerinde) ve çözelti içerisindeki moleküllerin fonksiyonel grupları arasında bir reaksiyon ile film oluşumu gerçekleşmektedir. SAMs, kendiliğinden düzenlenecek molekülü içeren bir çözelti içerisine materyalin daldırılmasıyla oluşmaktadır. Tek bir film tabakası, moleküler yüzeye, materyale ve çözücü koşullarına bağlı olarak birkaç saniyeden saatlere kadar değişen sürelerde oluşabilmektedir (Cooper, 1999).

Bununla birlikte, her iki yöntemin dezavantajları uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Langmuir-Blodgett yöntemi için dezavantajlar, biyomolekül filmlerin hazırlanmasında kullanılan cihazların pahalı olması, sınırlı tip moleküllerde çalışılabilmesi ve üretimin uzun sürmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca Langmuir-Blodgett birikimi, montaj bileşenlerinin amfilik olmasını gerektirmektedir ve filmlerin içindeki zayıf fiziksel çekimlerden dolayı kullanılan biyomoleküllerin dengeli olarak birikim gösterememesi bir diğer önemli dezavantajdır. Tek tabakalı yapılarda (SAM) ise dezavantajlar, tek katmanlı yapıların elde edilmesi nedeniyle sınırlı sayıda substrat türü kullanılabilmekte ve yükleme istenen oranda yapılamamaktadır. Çok tabakalı yapı üretebilmek için, tek tabakanın yüzeyine, ardışık tabakanın adsorpsiyonu için gerekli fonksiyonel grup sağlayacak bir modifikasyonun yapılması gerekmektedir. Yüzey hatalarının çapraz bağlarla düzeltilmesi gerekmekte,

aksi takdirde bu hatalar daha da büyükmektedir. Ayrıca, her bir tabaka için kimyasal aktivasyon adımları gerekmesi nedeni ile de çok fazla zamana ihtiyaç vardır. SAMs yöntemi, sadece birkaç materyal (silikon veya altın) ile sınırlıdır ve tek tabakalı yapının özellikleri materyalin kalitesiyle direkt etkilenmektedir. SAMs tek tabakalı yapılar, oksidasyon prosesi nedeniyle stabil değildir (Cooper, 1999; Ruggiero, 2006).

Bu iki yöntemin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çok tabakalı kaplama yöntemi kullanılmaya başlanmıştır.

1966 yılında Iler; çok tabakalı kaplama tekniğinin sınırlamalarına alternatif olması için inorganik kolloidlerin kullanılması ile çok tabakalı yapıların kullanılmasını kapsayan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Daha sonra bu uygulama çok katmanlı oluşum sürecinin temeli olarak kullanılmış ve 1990'larda Decher, ters yüklü polielektrolit türleri arasındaki elektrostatik çekiciliğe bağlı olarak kompozit filmlerin üretimi için bir yöntem önermiştir. Diğer gelişmelere öncülük eden bu yöntem çok tabakalı kaplama adı verilmektedir (Iler, 1966).

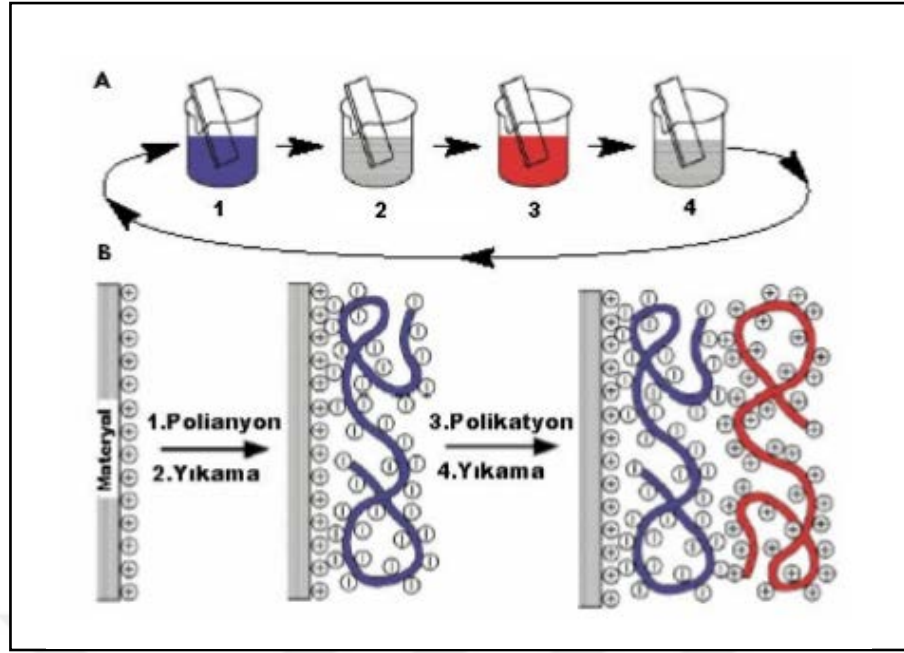
Çok tabakalı kaplama tekniği, ultra ince filmlerin hazırlanması için diğer yüzey işlevselleştirme tekniklerine göre geniş bir avantaj yelpazesi sunmaktadır. Çok tabakalı kaplama tekniğinin ilk ve en önemli avantajı kolay uygulanmasıdır. Katmanların yüzeye sağlam bir şekilde monte edilmesi için pahalı veya hassas cihazlar gerekmemektedir. Tabaka sınırlaması yoktur. Cam, kuvars, silikon, mika, koloidal silika veya kalsiyum karbonat nanopartikülleri çok tabakalı kaplama düzeneğinde substrat olarak kullanılabilir. Çok tabakalı kaplama filmler sulu ortamda hazırlanabilmektedir. Bu nedenle, çevre dostu olduğu kadar biyomedikal uygulamalar için de uygun bir yöntemdir. Çok tabakalı kaplama tekniği, polielektrolitler arasındaki elektrostatik çekim ile gerçekleştirildiği için herhangi bir karmaşık kimyasal reaksiyon gerektirmemektedir. Bu tekniğin bir başka avantajı, film özelliklerinin uygulama sırasında ve sonrası aşamalarında kontrol edilebilmesidir. pH, iyonik mukavemet, polimer konsantrasyonu, biriktirme süresi gibi özelliklerin tamamı, çoklu katmanların büyümesini ve nihai özelliklerini etkileyebilmektedir (Bertrand ve diğer., 2000).

Biyoloji ve malzeme uygulamaları için, çok tabakalı kaplama tekniği kullanılarak birçok farklı polielektrolit katmanından oluşan ince katı filmler, yüzeylerin modifikasyonu için fonksiyonel ve kontrol edilebilir özelliklerin yaratılması amacıyla gelişmiş kaplamalar ve akıllı yüzeyler sağlamaktadır. Çok tabakalı kaplama işlemi, organik polimerleri, makro ve mikro molekülleri inorganik nanopartiküller ile birleştirerek avantajlı özelliklerinin birlikte kullanılabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca çok tabakalı kaplama tekniği, pahalı, uzun imalat süresi isteyen, ortam koşulları altında kararsızlığa neden olan etkileşimlere açık filmlerin karşısında ucuz ve kolay üretimi ile nano malzemelere benzersiz özellikler kazandırmaktadır. Partiküllerin ince filmler formunda özelliklerini daha iyi göstermeleri nedeniyle çok tabakalı kaplama tekniği, homojen filmlerin oluşturulmasına izin vermekte ve her türlü malzemenin kolaylıkla kaplanmasına olanak sağlamaktadır (Ruggiero, 2006).

Çok tabakalı kaplama yöntemi sadece polielektrolitleri birleştirmek için kullanılmamaktadır. Aynı zamanda çok katmanlı yapılara farklı kimyasal ve malzemelerin dahil edilmesini de sağlamaktadır. Bu malzemeler inorganik moleküler kümeler, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoplakalar, organik boyalar, dendrimerler, porfinler, nükleik asitler, DNA, proteinler ve virüsleri içerebilmektedir. Çok katmanlı tabakalara farklı malzemelerin dahil edilmesi, yüzeylerin işlevselliğini arttırmaktadır (Decher, 1997).

1.8.2.1 Çok Tabakalı Kaplama Tekniğinin Yapı Taşları

Çok tabakalı kaplama tekniğinin yapı taşları polielektrolitlerdir (PE) ve polielektrolit-polielektrolit sistemleri için geliştirilmiştir. Çünkü ters yüklü polielektrolitler çok katmanlı yapılarda kompleksleşme yeteneğine sahiptirler. Polielektrolitler, çözelti içinde yüklü polimerik moleküllere ayrılan makromoleküler türler olarak tanımlanmaktadır. PE'lerden yapılan çok katmanlı yapılar, moleküler düzeyde yüksek penetrasyon kabiliyetleri nedeniyle tek katmanlı filmeler ve yapılar ile birbirinden ayırt edilemez özellikler göstermektedirler.



Şekil 1.6 Nano tabakalı filmlerin çok tabakalı kaplama yöntemi ile oluşturulması (Decher, 1997)

Çok tabakalı kaplama tekniği, çok katmanlı yapılar oluşturmak için zıt yüklü polielektrolitlerin ardışık adsorpsiyonu ile elde edilmekte ve birinci tabakayı oluşturmak için kullanılan polielektrolit tipi, ultra ince çok tabakanın stabilitesi üzerinde önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü farklı substratlara uygulanacak katmanların tamamı için birinci tabaka büyük önem arz etmektedir. Birinci katmanın substrat üzerine adsorpsiyonu iyi bir şekilde tamamlandığında, yüzey yükü, zıt yüklerin yeterli konsantrasyonu ile ters çevrilmektedir (Şekil 1.6). Her PE tabakasının stabilizasyonu amacıyla, reaksiyona girmemiş veya zayıf bağlanmış PE'leri uzaklaştırmak için tekli katmanın adsorpsiyonundan sonra yıkama işlemi kullanılmaktadır (Decher, 1997).

Durulama işlemi, zayıf şekilde tutunmuş ve sadece fiziksel olarak adsorbe edilmiş bileşenleri uzaklaştırdığı ve böylece yüzeyi sonraki adsorpsiyon için hazırladığı için oldukça önemlidir. Ayrıca, çok tabakalı kaplama yönteminde elde edilen filmlerin kalınlık büyümesinin kontrollü olarak yapılmasını sağlamaktadır. Çünkü durulama ile sadece elektrostatik etkileşimleri ile tutunmuş olan yapılar substart yüzeyinde kalabilmekte ve yine substart üzerinde bağlanmadan çökmeye neden olan kimyasallar durulama yoluyla uzaklaştırılabilmektedir (Ruggiero, 2006).

Çok tabakalı kaplama prosesinde işlem öncesi yüzeyin düzgün bir şekilde yüklenmesinin sağlanması önem arz etmektedir. Düzgün yüklü bir substrat ardışık adımlar için kritiktir ve ardından yapılacak işlemlerle yük yoğunluğunu arttırmak için öncü olarak görev yapan birkaç poliyon tabakası substrat yüzeyinde biriktirilmektedir. Daha sonra istenen katmanlar yukarıda belirtilen adımlar takip edilerek substart yüzeyinde katman katman oluşturulmaktadır.

Çok tabakalı kaplama işleminde genellikle pozitif yüklü polielektrolitler olarak poliakrilik asit (PAA), polistiren sülfonat (PSS), poliallilaminhidroklorür (PAH), polidialilimetilamonyum klorür (PDDA) ve polietilenimin (PEI) kullanılmaktadır. Polivinil sülfat ise negatif yüklü polielektrolit olarak kullanılmaktadır. Tüm polielektrolitler çok katmanlı yapıların hazırlanması için polimer zincirleri üzerinde yeterli pozitif veya negatif yük yoğunluğuna sahiptirler (Cooper, 1999).

Çok tabakalı kaplama ultra ince tabakaların iyileştirilmesi sadece zıt yüklü polimer çiftlerinin seçimi ile değil, aynı zamanda polimer zincirlerindeki iyonik yüklerin mevcudiyeti ve yoğunluğunun kontrolünün sağlanması ile de bağıntılıdır. Bu amaçla iyonik kuvvet parametreleri de önem kazanmaktadır. Yüklü polielektrolit tabakasının birikmesinden sonra istenen çok katmanlı kombinasyona ulaşmak için çok tabakalı kaplama yaklaşımı kullanılarak, ters yüklü polielektrolit tabakalarının sırasıyla biriktirilmesi sağlanmaktadır. Bu ardışık döngüsel işlem, arzu edilen çok tabakalı konfigürasyon elde edilene kadar sürdürülmektedir.

Çok tabakalı kaplama tekniğinde kolloidal nanokümeler kullanılarak elde edilen ultra ince filmlerin üç boyutlu yapısı, temel olarak yüklü PE katmanları ve sabit ters yüklü nanokümeler ortakları arasındaki geri dönüşümsüz güçlü elektrostatik kuvvetleri ile sağlanmaktadır.

Çok tabakalı kaplama yönteminde çok çeşitli yüklü türler uygulanmaktadır. Yapı taşları şunları içermektedir:

- (a) Polikatisasyonlar - poli (etilenimin) (PEI), poli (dimetildiallilamonyumklorür) (PDDA) ve poli (allilamin) (PAH).
- (b) Poyanyonlar - poli (stirensülfonat) (PSS), poli (vinilsülfat) (PVS) ve poliakrilik asit (PAA).
- (c) Nanopartiküller - Nanopartiküller (NP'ler) partiküllerin yüzey yükünü sağlamak için kimyasal gruplarla işlevselleştirilmelidir. Örneğin, nanoparçacıklar, yüzeylerindeki karboksilat veya sülfonat gruplarının birleştirilmesiyle karboksilat modifiye edilebilmekte veya sülfonat modifiye edilebilmektedir.
- (d) Proteinler - Proteinler, izoelektrik noktalarına bağlı olarak, polikasyon ve polianyon olarak dönüşümlü kendiliğinden birikebilmektedir. Bu yaklaşım pepsin, miyogloblin ve immünoglobulin gibi farklı proteinlere sahip filmlerin birikimi için başarıyla uygulanmıştır.
- (e) DNA, boyalar, polioksometalatlar, zeolit kristali ve karbon nanotüpler de yapı taşları olarak kullanılabilmektedir (Ruggiero, 2006; Decher, 1997; Decher ve diğer., 2006).

Yapı taşı olarak kullanılan bileşenler neredeyse tüm alt tabaka türlerine adsorbe edilebilmektedir.

1.8.2.2 Çok Tabakalı Kaplama Mekanizmaları

Çok tabakalı kaplama teknolojisi, çok katmanlı nano yapıları oluşturmak için polielektrolitlerin substrat ve katmanları arasındaki elektrostatik kuvvetlerden yararlanmaktadır. Ancak çözeltideki interpoletrolit kompleks oluşumuna benzer şekilde, çok tabakalı film oluşumu da sadece polimer çiftleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerle sınırlı değildir. Çok tabakalı kaplama sistemlerinin oluşumu,

elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler ve van der Waals kuvvetleri ile sağlanmaktadır (de Villiers ve diğer., 2011).

1.8.2.2.1 Elektrostatik etkileşim. Elektrostatik etkileşimler, çeşitli substratlar üzerinde düzgün ve ince filmlerin (kalınlık 40-600 Å) adsorpsiyonuyla oluşmaktadır. Elektrostatik çekim, polikasyonun kısmen katkılı zincirleri ile polianyonun negatif yüklü zincirleri arasında gelişmekte ve katmanların birikmesi sağlanmaktadır (Cheung ve diğer., 1997).

1.8.2.2.2 Hidrojen bağı. Çok tabakalı kaplama katmanları hidrojen bağı kullanılarak elde edilebilmektedir. Üretimi elektrostatik çekim kuvvetleri ile elde edilmiş muadillerinden daha zor olan hidrojen bağı çok tabakalı kaplama katmanları, çok tabakalı kaplama filmler için yeni anlayışlar ortaya çıkarmaktadır. Bu yeni görüşler:

- 1) hafif pH değerlerinde çevresel pH değerine duyarlı çok tabakalı kaplama filmlerin kolay üretimi,
- 2) ultra ince filmler içinde düşük cam geçiş sıcaklıklarına (örn., PEO) sahip polimerlerin dahil edilmesi ve hidrojen bağı filmlerin tek veya iki bileşenli ultra ince hidrojel malzemelere dönüşümü olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu özellikler, pH ve / veya sıcaklığa duyarlı ilaç salım sistemlerinin geliştirilmesi, fizyolojik ortamda çözünebilen filmler ve ayarlanabilir mekanik özelliklere sahip malzemeler için kullanılabilir.

1.8.2.2.3 Hidrofobik etkileşimler. Hidrofobik etkileşimler çok tabakalı kaplama katmanlarının elde edilmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Çok tabakalı kaplama çok katmanlı oluşumu dikkate alındığında, çalışmalarda hem iyonik hem de hidrofobik etkileşimlerin çok önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Çok tabakalı kaplama nano yapılarının üretilmesinde hidrofobik etkileşimler yüksek bir potansiyele sahiptir. Bu konu ile ilgili çok az bilgi bulunmasıyla birlikte Mukhopadhyay ve diğer., (2005) Langmuir-Blodgett film birikiminde gerekli moleküler oryantasyonu elde etmek için

hidrofilik ve hidrofobik etkileşimler arasındaki bağlantının varlığını iddia etmişlerdir. Langmuir-Blodgett filmlerinde üç kuyruklu amfifilik tuz ferrik stearatın moleküler yöneliminin belirlenmesinde substratın hidrofilikliğin veya hidrofobikliğin etkisini anlamak için X-ışını, nötron saçılması ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) yöntemlerini kullanmışlardır (Mukhopadhyay ve diğer, 2005).

1.8.2.2.4 Van der Waals kuvvetleri. Van der Waals (VDW) kuvvetleri, ters yüklü tabakaların adsorpsiyonu ile etki etmektedir. Biyomedikal, elektrik ve enerji ile ilgili alanlarda yaygın olarak karşılaşılan çok tabakalı kaplama yöntemi, karışık yüklü türlerin sıralı adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir (Song ve diğer., 2009).

1.8.2.3 Çok Tabakalı Kaplama Yöntemini Etkileyen Faktörler

Çok tabakalı kaplama yöntemi kararlı bir işlem olmasına rağmen, pH, iyonik güç ve sıcaklık gibi faktörler çok tabakalı kaplama yöntemi büyük ölçüde etkilemektedir.

Örneğin nanopartikül-poliyon kendi kendine birleştirme göz önüne alındığında, kolloidlerin poliyon filme yapışması ve birikmesi, kolloidler ile proses parametreleri tarafından ayarlanan film yüzeyi arasındaki spesifik etkileşimlere bağlı olarak ciddi şekilde değişebilmektedir.

Genel olarak, pH değerini ayarlayarak, izoelektrik noktadan sapmayı ve ayrıca polion zinciri ve nanoparçacık yüzeyi üzerindeki yük yoğunluğunun varyasyonu kontrol edilebilmektedir. Sadece pH değerini ayarlayarak, farklı kalınlıktaki ince filmler kolayca üretilebilmektedir (Uğur, 2010; Chen ve diğer., 1997; Fendler, 1998; Lee ve diğer., 2006). Poliyon ince film üzerine adsorbe edilen nanoparçacıkların paketleme yoğunluğu pH değerinden etkilenmektedir. pH, gelen polion veya nanoparçacığın iyonlaşma derecesini ve mevcut polion veya nanoparçacık tabakalarının en üst yüzeyinin iyonizasyonunu belirlemektedir.

Tipik bir örnek olarak, PAA / lineer PEI (LPEI) poliyon filmleri üzerindeki 700 nm silika kürelerinin farklı pH değerinde adsorpsiyon davranışını ele alalım. LPEI'nin

izoelektrik noktasından daha düşük pH değerinde, elektrostatik kuvvet silis küresinin bir tabakası üzerine nüfuz edecek ve poliyon filminin üzerinde yoğun bir şekilde paketlenmiş ve kümelenmiş çok katmanlı oluşturulacak şekilde yüksek oranda iyonize olmaktadır. pH 8.1'de, iyonlaşma derecesi azalmakta ve zayıf paketlenmiş kolloid alt katmanından görüldüğü gibi zayıf adsorpsiyon ile sonuçlanmaktadır. En uç durumlarda, pH 9.0'da, LPEI iyonizasyonu durmaktadır ve LPEI filmi ve kolloidler arasındaki tabakların birikmesi azalmaktadır. Bu durumun ayarlanabilmesi amacıyla farklı pH aralıklarında kullanılan malzemelerin yüzey yükleri belirlenmeli ve bu amaçla zeta potansiyeli analizi gerçekleştirilmelidir (Lee ve diğer., 2007; Izquierdo ve diğer., 2005)

Çok tabakalı kaplama yönteminde bir diğer önemli etken ise tuzdur. Bileşen çözeltisinin iyonik mukavemetini değiştirmek için tuz ilavesi, adsorpsiyon davranışını ayarlamamanın bir başka etkili yoludur (Hua ve diğer., 2007; Izquierdo ve diğer., 2005) Genel olarak, elektrolit iyonları bileşenlerin yüzeyi etrafında çekilmektedir. Yüzey yüklerini tarayan bir çift tabaka oluşturmaktadır ve oluşan çift katmanlı taramanın etkisi çok yönlüdür. Bu tabakalar moleküller arası itmeyi azaltabilmekte, böylece kolloidlerin agregasyonunu arttırmaktadır. Ayrıca, çok tabakalı kaplama bileşenleri arasındaki elektrostatik çekiciliği zayıflatmaktadır. Adsorpsiyon çözeltisindeki yükler, mevcut çok tabakalı polielektrolitler arasındaki iyon-iyon çiftlerini kırmakta, filmi şişirmekte ve gelen polielektrolitin daha iyi nüfuz etmesini sağlamaktadır. Böylece adsorbe edilen malzemenin ve tabakaların kalınlığını arttırmaktadır.

Kendi kendine montaj sırasında sürfaktan moleküllerinin kolloidler üzerindeki etkisi de gözlenmektedir (Izquierdo ve diğer., 2005; Kim ve diğer., 2006). Belirli konsantrasyonlarda, yüzey aktif madde molekülleri parçacığı çevrelemekte ve böylece toplam yüzey yük yoğunluğunu azaltan bir kalkan tabakası oluşturmaktadırlar. Sonuç olarak, çözeltiye sürfaktan eklenmesi, partikül ve polielektrolit arasındaki çekme kuvvetini zayıflatabilmektedir.

Sıcaklık, kendi kendine montajı ayarlamamanın bir başka yoludur (Lee ve diğer., 2006). Silika nanoparçacıklarının (45nm) ve PDDA'nın alternatif adsorpsiyonunun,

şablonun daldırıldığı çözeltinin sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir. Özellikle, polimer / nanoparçacık çift-tabakasının büyüme hızı, artan sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. 90°C'deki hız, oda sıcaklığından neredeyse iki kat daha yüksek olmaktadır. Dezavantajı düşük verim olan çok tabakalı kaplama yönteminin seri üretiminin fizibilitesi üzerinde büyük bir avantaj sağlamaktadır. Örneğin, 600 nm kalınlığında bir PDDA / silika filmi, 90°C'de oda sıcaklığından 2 saat daha hızlı üretilmektedir. Hız iyileştirme mekanizması hala net değildir, ancak kendi kendine montaj bileşenlerinin artan hareketliliğinin ve polielektrolit tabakasının genişlemesinin buna katkıda bulunabileceği düşünülmektedir (Lee ve diğer., 2006).

1.8.2.4 Nanokompozit İnce Filmlerin Üretimi

Nanoyapıların ve hibrit organik-inorganik malzemelerin uygulama gereksinimlerine göre sentezi, modern kimyanın en büyük başarılarından biridir. Son zamanlarda, sınırlı kuantum etkileri ve geniş yüzey alanı nedeniyle ana dökme malzemelerde daha önce tanımlanmamış benzersiz etkiler sergileyen bir dizi nano ölçekli malzeme keşfedilmiştir. Yeni molekülleri tamamen kullanmak ve temel özelliklerini araştırmak amacıyla çeşitli molekül ve nanometre ölçeğinde malzemeleri düzenli ve fonksiyonel nanoyapılar halinde düzenlemek için uygun teknikler geliştirilmelidir (Decher, 1997; Fendler, 1998).

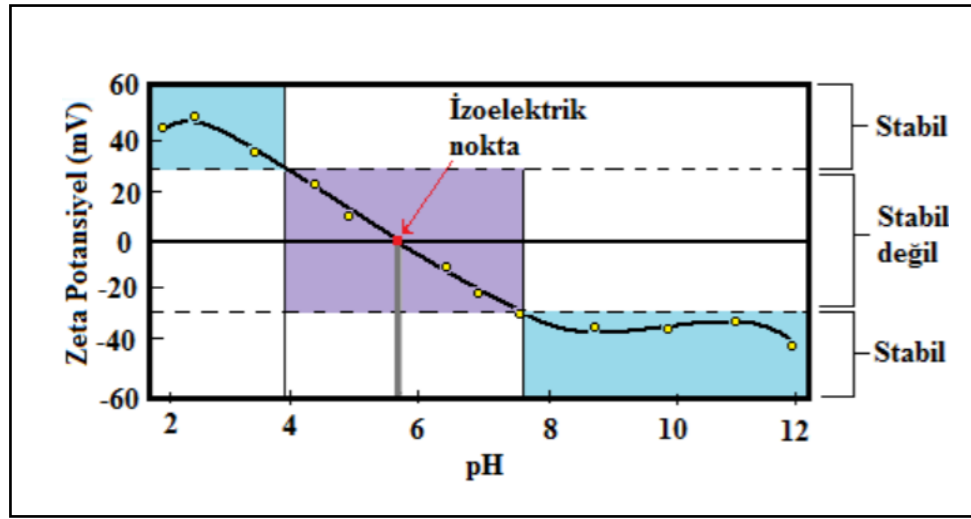
Çok tabakalı kaplama yöntemi nanopartiküller ve boyalar gibi farklı malzemeleri kontrollü bir dizi ile çok katmanlı yapılara dahil ederek nanomateryallerin üretilmesine yardımcı olmaktadır. 1990'lardan beri, nanomalzemelerden yapılmış filmlerin benzersiz optik, manyetik, katalitik ve mekanik özellikleri birçok araştırma grubu tarafından yaygın olarak rapor edilmiştir (Ruggiero, 2006; Hua ve diğer., 2007).

Malzeme bilimlerindeki hızlı gelişmelerle birlikte, ince film üretimi için sürekli olarak birçok yeni malzeme icat edilmiş ve bunların büyük bir kısmı ticari olarak üretilbilir hale gelmiştir. Yeni kimyasalların çok tabakalı kaplama yöntemine entegre edilmesinin fizibilitesini incelerken, uygun maddelerinin seçilmesi ve koşullarının optimize edilmesinde standart bir prosedür oluşturulmaktadır (Shenhar ve diğer.,

2004). Birçok oksit nanopartikülün pH 4-5'te bir izoelektrik noktası vardır. pH 7-8'de negatif yüklüdürler. Çok tabakalı kaplamadan önce bilinmesi gereken uygun bir pH değerinde PEI veya PDDA gibi polikasyonlarla alternatif adsorpsiyon yoluyla birleştirilmektedirler. Genel olarak, zeta potansiyel analizörü, QCM ve SEM, sırasıyla poliyon / nano bileşenli ince filmin yüzey yükünü, büyüme hızını ve film kalitesini analiz etmek için kullanılabilir.

Kolloidlerin ve süspansiyonların fiziksel özellikleri büyük ölçüde partikül-sıvı arayüzünün yapısına ve derecesine bağlıdır. Bir sıvı ile temas halinde olan nanopartiküller veya proteinler gibi hemen hemen tüm partiküllü materyaller agregasyonu önlemek için yüzeylerinde elektronik bir yük bulundurmaktadırlar ve böylece dispersiyon stabilitesini artırmaktadırlar. Zeta potansiyeli bu yükün önemli bir göstergesidir. Zeta potansiyeli ne kadar yüksek olursa, kolloidlerin yüzey yükleri o kadar fazla olmaktadır. Bu nedenle, yüklü partiküllerin itilmesinden dolayı süspansiyonun doğal olması, agregat eğiliminin üstesinden gelmeye yardımcı olmaktadır. Çok tabakalı kaplama kendiliğinden montajının elektrostatik doğası nedeniyle, zeta potansiyelinin ölçümü her zaman süreç koşullarını anlamak ve tasarlamak için anahtar parametredir. Yüklü nanomalzemelerin yüzeyindeki polaritesi ve değeri, zeta potansiyel ölçümleriyle ortaya çıktığı gibi, performans ve işleme özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Uğur, 2010).

pH değerine karşı tipik bir zeta potansiyeli grafiği Şekil 1.7'de gösterilmiştir. Bu örnekte, numunenin izoelektrik noktası yaklaşık olarak pH 5.5 idi. Örneğin 4'ten düşük (yeterli pozitif yük mevcut) veya 7,5'ten yüksek (yeterli negatif yük mevcut) pH değerlerinde kararlı olması gerektiğini öngörmek için bir grafik kullanılabilir. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği izoelektrik nokta normalde kolloidal parçacığın sıfır yüke sahip olduğu ve kolloidal sistemin kararlı olmadığı noktadır. Çok tabakalı kaplama kendi kendine birikme özelliğinin kullanılması için bu noktadan uzak pH değerlerinde çalışılmalıdır. Çünkü izoelektrik nokta en zayıf elektrostatik etkileşimi temsil etmektedir.



Şekil 1.7 Zeta potansiyeli ve pH grafiği (Uğur, 2010)

Bir zeta potansiyel analizi genellikle nanoparçacık boyutu, polarite ve yüzey yükü miktarının ölçümleri ile yapılmaktadır. Çok tabakalı kaplama için malzemeler ve koşullar belirlendikten sonra, çok tabakanın büyümesi QCM veya UV-Vis spektrumları ile izlenebilmektedir. İnce filmi bir malzemeye entegre etmeden önce dikkatlice kontrol edilmektedir. Özellikle elektronik cihazlarda kullanılan filmler kusursuz bir şekilde paketlenmekte, kusursuz yapılar sağlanmakta ve bu nedenle sızıntı akımları veya ekstra direnç önlenmektedir. SEM, kendinden montajlı çok tabakanın ayrıntılı yapısını doğrudan görselleştirmek için kullanılabilmektedir (Decher, 1997).

1.8.2.5 Çok Tabakalı Kaplama Uygulama Alanları

Çok tabakalı kaplama yöntemi, biyolojik, optik ve elektronik cihazlarda geniş bir alanda kullanılabilmektedirler (Zhao ve diğer., 2010; Noh ve diğer., 2013; Zheng ve diğer., 2015; Khademhosseini ve diğer., 2004; Fukuda ve diğer., 2006). Son zamanlarda biyoyumlu ve doğal polielektrolitlerin artan kullanımı biyomedikal uygulamalarda alanı daha da genişletmiştir (Croisier ve diğer., 2013).

Çeşitli araştırmacılar çok katmanlı filmler ile hedeflenen RNA / plazmid DNA iletimini incelemiş ve bu filmlerin fenotiplerin başarılı ekspresyonunu gösterdiklerini

bulmuşlardır (Dimitrova ve diğer., 2008). Çok katmanlı filmlerin yapımında potansiyel bir aday olarak kullanılacak çeşitli polikasyonlar ve polyanyonlar vardır. Tüm bu polikasyonlar ve polianyonlardan; poliamino asitler ve polisakkaritler olarak doğal kökenli olanlara kemik dokusu mühendisliği uygulamaları için çok daha fazla önem verilmektedir. Bu doğal polimerler hücre dışı matris (ECM) yapısını ve kimyasını kolayca taklit edebilir ve mikrometre ölçekli mimarilerde kolayca üretilmektedir.

Çok tabakalı kaplama yönteminin tekstil materyalleri üzerinde kullanımı da her geçen gün artmaktadır. Polielektrolitlerin tekstil malzemeleri üzerinde birikimi, farklı işlevler yaratmak için yeni bir yaklaşım sağlamaktadır. Yüzey işlevselliği uygun polielektrolitler seçilerek doğrudan ve esnek bir şekilde materyallerin özellikleri değiştirilebilmektedir. Çok tabakalı kaplama yönteminin koruyucu giysilerin üretiminde kullanıldığı, tekstil materyallerine antibakteriyel, UV-koruma, kendi kendini temizleme, yüksek mukavemet, güç tutuşurluk, keçeleşmezlik özelliği kazandırdığı çalışmalar bulunmaktadır (Uğur, 2010; Uğur, 2011).

1.9 Antifouling Üzerine Önceki Çalışmalar

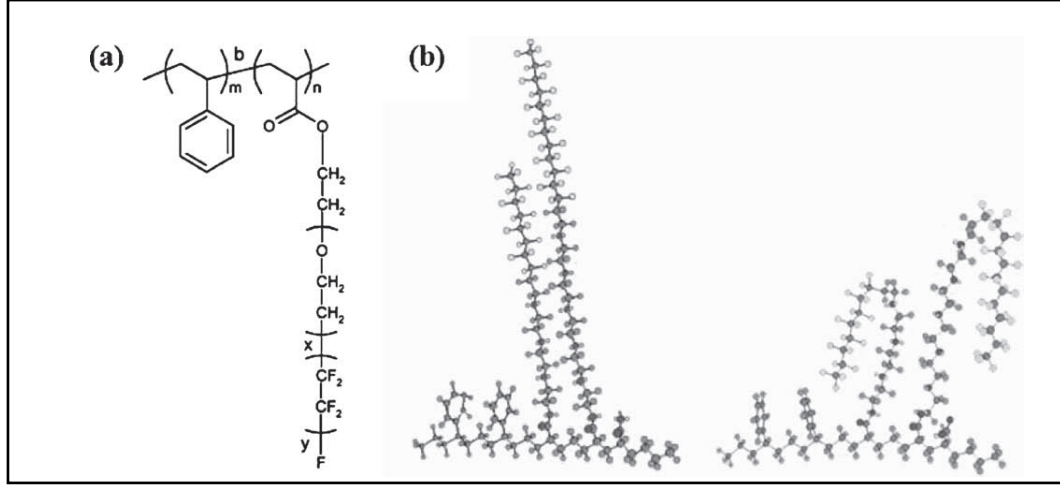
Hodson ve diğer. (1994), çalışmalarında Avustralya, Tazmania'da somon kafes ağında mikro kirlenme gelişimini taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelemişlerdir. Kış ve ilkbaharda balık ağları için antifouling mikroorganizmalarının gelişimi hakkında analizler yapmışlardır. Balık ağlarının üst yüzeylerinde diyatomlar, alt yüzeylerde protistazların baskın olduğu tespit edilmiştir. Bu dağılımın nedeninin alt yüzeylerin ışıktan gölgelenmesi, protista bolluğu ve yoğun balık popülasyonu ile ilişkili olduğunu düşünmüşlerdir. Daldırma süresinin artmasıyla, diyatom topluluklarında bir artış olduğunu belirlemişlerdir. Kirlenme oranı ve derinliğinin mevsimler arasında değiştiğini, bakır bazlı ve silikon bazlı antifouling maddelerin biyofouling gelişimini geciktirdiğini saptamışlardır.

Hodson ve diğer. (1997), çalışmalarında biyofouling oluşumuna bağlı olarak ağ örgüsünün gözeneklerindeki kapanma ve temizlik sonrası gözenek açıklığındaki

artışları, sualtı fotoğraflarının görüntü analizi ile izlemişlerdir. Biyofouling oluşumu sonrası ağların temizlenmesi için bir temizleme kafası tasarımı gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, temizleyici fırçalar ve ağ arasında oluşacak fazla temasın 10 haftalık bir süre boyunca antifouling etkinliği arttırdığı tespit edilmiştir.

Matsunaga ve diğer. (1998), yaptıkları çalışmada iletken boya elektrodu kullanarak balık ağlarında elektrokimyasal dezenfeksiyon yoluyla biyofouling olayını engellemeyi amaçlamışlardır. İletken boya elektroduna (SCE) 1.2 V'luk bir potansiyel uygulandığında, elektroda bağlı *Vibrio alginolyticus* hücrelerinin tamamen öldüğünü tespit etmişlerdir. pH ve klor konsantrasyonundaki değişikliklerin, SCE'ye karşı $-0.6 \sim 1.2$ V aralığında etkilediğini görmüşlerdir. Saha deneyinde, biyofouling organizmalarının % 94'ünün iletken boya ile kaplanmış balık ağı için kullanılan iplik üzerinde elektriksel olarak engellendiği tespit edilmiştir.

Gudipati ve diğer. (2005), farklı ağırlık yüzdelerindeki dallı floropolimer (HBFP) ve PEG'nin çapraz bağlanmasıyla optimum nanometre heterojenliğine sahip olan amfifilik kopolimerleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.8). Yüzeyin XPS ile analizi, düşük yüzey enerjili floropolimer grupların polimer-hava ara yüzünde mevcut olduğunu göstermiştir. Öte yandan, HBFP-PEG kaplamaları suyla ıslatıldığında ve temas açısı ölçümleriyapıldığında, kuru HBFP-PEG kaplamalara kıyasla daha düşük temas açısı sergilemiştir. Hidrofilik davranıştaki değişim, PEG alanlarının şişmesi ve katı su ara yüzüne PEG gruplarının ayrılmasıyla yüzeyin yeniden düzenlendiği ve antifouling etki kazandırıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 1.8 Anti-biofouling amfifilik kopolimerler. a) Amfifilik (etoksillenmiş floroalkil) yan zincirlere sahip tarak benzeri blok kopolimer. b) Yüzey suya daldırıldıktan sonra amfifilik yan zincirlerin yüzey rekonstrüksiyonu için önerilen mekanizma. (Gudipati ve diğer., 2005)

Krishnan ve diğer. (2006) amfifilik yan zincirlerle blok kopolimerler elde etmişlerdir. *Navicula* diatoms ve *Ulva* sporlarını içeren yerleşim ve salım deneylerini kullanarak denizel zehirli boya ve kirlenme salıverme özellikleri açısından değerlendirdiklerinde, amfifilik kaplamalar polidimetilsiloksan bazlı kaplamalara kıyasla daha iyi özellikler göstermiştir.

Svane ve diğer. (2006), kullandıkları ticari bir ürün olan Wattyl Net Clearl'in kirlilik önleyici özelliklerinin testi için 6 aylık bir süre boyunca (Şubat-Temmuz 2006) güney mavi ton balığı (*Thunnus maccoyii*) içeren çiftliklerde denizaltı çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Wattil Net Clearl, aktif kirlenme önleyici maddenin, hem biyokimyasal şartlandırmayı hem de bakteri kolonizasyonunu etkilemesi muhtemel iki izotiyazolinonun bir karışımı ve su bazlı sentetik lateks bazlı bir kaplama olduğu belirtilmiştir. Kirlenmenin gelişimi madde aktarılan³ ve aktarılmayan 3 ağ kafes üzerinde sualtı stereo-fotogrametri kullanılarak izlenmiştir. Çalışmanın sonunda, işlenmiş ve işlenmemiş ağlar arasındaki biyofouling oluşumundaki farkın % 14.7 olduğu tespit edilmiştir. En yüksek biyofouling olayının Haziran-Temmuz aylarında gözlemlendiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, balık ağı kafeslerindeki kirlenmenin hem aktif yerleşim hem de pasif birikimden oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Braithwaite ve diğer. (2007), işlem görmemiş ve antifouling işlem görmüş balık ağlarında gelişen biyolojik topluluklar hakkında bilgi toplamak amacıyla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla bakır esaslı antifouling boyanın etkinliğini 10 aylık bir süre ile bir somon çiftliğinde yapılan denizaltı çalışmaları ile incelemişlerdir. 10 aylık süre boyunca belirli periyotlarla örnekler almışlar ve oluşan toplulukların biyokütle ve türü hakkında bilgi elde etmişlerdir. Ayrıca, görüntü analizi sistemi yardımı ağ göz açıklığı tıkanma yüzdesini hesaplamışlardır.

Olsen ve diğer. (2007) enzim içeren boya formülasyonlarının uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Enzimlerin (proteazlar) stabilitesi ve kendi kendine parçalanması, bu tür kaplamaların fizibilitesini göstermek için çözülmesi gereken önemli unsurlardan birisidir. Mikroselüler bir desteğin immobilizasyonu, enzimleri stabilize etmek için konvansiyonel bir yaklaşım olsa da, nanomalzemelerin son zamanlarda stabilizasyon ve enzim yükleme açısından mükemmel enzim desteği olduğunu belirlemişlerdir.

Bowen ve diğer. (2007) tek katmanlı yapıların zincir uzunluğunun *Ulva* zoosporlarının ve *Navicula perminuta* diyatomunun hücrelerinin yerleşmesi ve salınması üzerindeki etkisini test etmiştir. Bu çalışma, zincir uzunluğunun antifouling özelliği yerleşimden daha fazla etkilediğini göstermiştir. 12 karbondan daha uzun olan alkan zincirleri, bu organizmaların akış altında daha yüksek salımına karşılık gelmiştir. Bu antifouling davranışın, alkan zincirinin daha yüksek sertliği ve kayganlığı ile ilişkili olduğu düşünülmüştür.

Fay ve diğer. (2008), çalışmalarında biyobozunur polimerleri mikroküreler içerisinde dağıtarak uzun süreli etki sağlamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla, klorheksidin poli (L-laktit) mikroküreler içinde kapsüllenmiş antifouling boya formülasyonlarını kullanmışlardır. Mikrokürelerin karakterizasyonu (kapsülleme verimi, yüzey morfolojisi, parçacık boyutu) ve antibakteriyel aktivitesi (bakteriyostatik ve bakterisidal etkiler) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve konfokal lazer tarama mikroskopileri (CLSM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, seçilmiş deniz bakterilerine karşı mükemmel bir koruma elde edilmiştir. Bu

durumun, biyolojik olarak bozunabilir antifouling boyaların geliştirilmesi için umut verici bir yaklaşım olabileceğini düşünmüşlerdir.

Murosaki ve diğer. (2009), yaptıkları çalışmada deniz ortamında, sesil deniz organizmalarına (algler, deniz squirts, barnacles) karşı çeşitli hidrojelilerin antifouling (AF) özelliklerini uzun süreli bir deneyle test etmişlerdir. Sonuçlar, hidrojellerin çoğunun deniz ortamında en az 2 ay dayanabileceğini göstermektedir. Mekanik olarak sert PAMPS / PAAm DN ve PVA jelleri, 330 gün boyunca deniz sesli organizmalara, özellikle kıskaçlara karşı AF aktivitesi sergilemiştir. Hidrojellerin kıskaçlara karşı AF kabiliyetini, yüksek su içeriğinin ve jelin elastik modülünün iki önemli parametre olduğu bir "kolay salım" mekanizması olarak açıklamışlardır.

Benzer bir strateji Feng ve Joshi. (2009) tarafından ayrı çalışma gruplarında kullanılmıştır. PEG ve poliüretan-poliol amfifilik polimerlere dayanan anti-biofouling yüzeylerin hazırlanması üzerine çalışmışlardır. Amfifilik kopolimerler için düşük modüllü bir termoplastik elastomer tabanının kullanılmasının *Ulva* sporelerinin hidrodinamik kayma ile serbest bırakılmasını arttırdığını tespit etmişlerdir.

Tasso ve diğer. (2009), proteaz esaslı kaplamaların kirlilik önleyici potansiyelini incelemek için bir proteaz ile yüzeyi işlevselleştirilen maleik anhidrit esaslı kopolimer ince tabakalar hazırlamışlardır. Yüksek enzimatik aktivite elde etmek için hidrofilik ve şişme özelliği yüksek poli (etilen-alt-maleik anhidrit) (PEMA) kopolimer kullanılmıştır. Sonuç olarak, enzim içeren kaplamaların, büyük deniz yosunları, yeşil yosun (*Ulva linza*) ve diatomların (*Navicula perminuta*) yerleşiminin ve bağlanmasının önlenmesinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Spor salım etkisi, sporlaşmış proteaz *Subtilisin A*'nın katalitik aktivitesi ile (peptit bazlı bir substratın hidrolizine dayanılarak) korelasyon göstermiştir. Bu, spor salım mekanizmasının sporlar tarafından kullanılan biyoyapışkanın proteolitik bozunmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Tasso ve diğer. (2009) tarafından kullanılan polimer-enzim formülasyonun *Ulva* sporlarının tutunmasına karşı mükemmel bir boya potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Proteaz bazlı kaplamaların genel

uygulanabilirliği, ilgilenilen polimerin fizikokimyasal özellikleriyle, polimerik ortamdaki enzim kararlılığıyla istenen etki kontrol edilebilmiştir.

Kristensen ve diğer. (2010), sulu bir ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumuna neden olan nişasta, glikoamilaz ve heksoz oksidaz içeren kaplamaların antifouling boya potansiyelini göstermiştir. Kaplama, H_2O_2 salımının bir sonucu olarak, test edilen deniz proteobakterilerinin çoğunun biyofilm oluşumunu engellemiştir. Bununla birlikte, enzim içeren kaplamalar, kontrol ve H_2O_2 salıverme yüzeylerinde benzer sayıda hücre görülen süzölmüş deniz suyu ile bir biyolojik fotovoltaj reaktörde test edildiğinde benzer sonuçlar elde edememişlerdir. Araştırmacılar, bu sonucun yaşayamayan hücrelerin fiziksel adsorpsiyonundan kaynaklandığını ileri sürmektedir.

Huang ve diğer. (2010), çalışmalarında, balık ağlarındaki biyofouling olayını engelleyecek, anot olarak kullanılabilen ve serbest klor üreten yeni bir iletken kaplama geliştirmişlerdir. Bu kaplamanın dayanıklılığını ve uygulanabilirliğini teyit etmek için Tayvan'daki Nanao limanında uzun süreli saha testleri yapılmıştır. Elektrik özdirenç testleri, karbon ve grafitli poliüretan reçinesinin en düşük özdirenci (0.06 Ωm) gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu örnek aynı zamanda mükemmel antifouling özellik sergileyen optimal miktarlarda serbest klor üretmiştir. Karbonun grafit ile birlikte kullanılması ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 500 günlük bir alan testi, PU-CG iletken kaplamaların kafese bağlı denizel biyolojik kirlenme miktarını yaklaşık % 79 azalttığını göstermiştir. Ayrıca, üretilen klorun güvenli seviyelerde ve denizi kirletmeyecek bir ölçüde olduğu tespit edilmiştir.

Alyuruk ve diğer (2010), çalışmalarında, çevre dostu biyositlerin antifouling özellik kazandırma etkinliklerini incelemişlerdir. *A.salina'nın* hayatta kalması üzerine potasyum sorbatın (KS), tannik asidin (TA), bakır (II) sülfatepentahidratın (CS), *Caulerpa prolifera* özütünün (CPE) akut toksisitelerini araştırmışlardır. KS, TA, CS ve CPE için LC50 değerleri sırasıyla 19,96 g / L, 155,30 g / L, 10,47 g / L ve % 20,40 olarak bulunmuştur. Antifouling boya performanslarını incelenmesi için biyositler fitagel içine sabitlenmiş ve bir ay boyunca İzmir'in iç körfezinde denize daldırılmıştır.

Sonuç olarak, çalışılan çevre dostu biyositlerin hafif çözünen versiyonları, bakır bazlı zehirli biyositlere alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Olsen ve diğer. (2010), çalışmalarında antifouling boya kaplamalarda geleneksel pigmentlerin (örn. bakır (I) oskit ve ZnO) yerine nişasta ve hidrolitik enzimlerin kullanımını araştırmışlardır. Enzimler, suda çözünmeyen nişastanın suda çözünür glikoza yavaş bir şekilde dönüştürülmesini kolaylaştırmış ve glikozun çözülmesi, kaplamanın ıslatılmış, en dış kısmında gözenekli bir tabakanın gelişmesine neden olmuştur. Gözenek duvarlarındaki su-bağlayıcı etkileşimi, geleneksel antifouling kaplamalarınkine benzer bir etkiye neden olduğu tespit edilmiştir. Farklı nişasta türleri değerlendirilmiş ve potansiyel kaplama bileşenleri olarak sınıflandırılmış ve nişasta ilavesinin kaplamanın fonksiyonel özellikleri üzerindeki etkisi açıklanmıştır. Pirinç, mısır ve tapyokadan gelen nişastalar test edilmiş ve daha az miktarda suda çözünür içerik ve daha az aglomerat eğilimi nedeniyle mısır nişastası tercih edilmiştir. Enzimatik nişasta bozunmasına bağlı olarak 7-10 ml / ay uygun antifouling oranı olarak tespit edilmiştir. Sadece nişasta içeren (enzimsiz) örnekler antifouling etki göstermemiştir.

Kandemir ve diğer. (2012), yaptıkları çalışmada, çelik ve demirler için antifouling bileşik içeren koruyucu kaplamalar geliştirmişlerdir. Bu çalışmada mikro ve makro kirlenme yapan organizmaların kaplanmış ve kaplanmamış donatılara korozyonu ve yerleşimi araştırılmıştır. İki farklı kaplama türü uygulanmıştır: sadece korozyonun önlenmesi için astar uygulanmış ve astarın uygulanmasından sonra reçine esaslı antifouling boya uygulanmış. Sonuçlara göre, zehirli boyalarla kaplanan donatıların yüzeylerinin, kaplanmamış ve astar kaplanmış çeliklerden çok daha temiz olduğu tespit edilmiştir. İnşaat demirlerine yerleşen mikro ve makro organizmalar, İzmir, Türkiye'de 90 günlük deniz suyuna batırıldıktan sonra tanımlanmıştır. Çelik donatıların beton konstrüksiyonlar için kullanılmadan önce antifouling boyalarla kaplanabileceği sonucuna varılmıştır.

Swain ve Shinjo (2014), işlem görmemiş, bakır kaplı ve silikon kaplı 7/8 " (22 mm) örme naylon ağdan oluşan test panellerini, özelliklerini ve biyolojik kirlenmeyi önleme

etkinliğini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada, antifouling boya, temizlenebilirlik, sürtünme ve maliyet açısından değerlendirilmiştir. Bakırla işlem kirlenmeyi kontrol etmede en etkili yöntem olarak belirlenmiştir. Ancak silikonla muamele edilmiş ağların diğer yöntemlere kıyasla daha kolay temizlenebildiğini tespit etmişlerdir. Ağ üzerindeki sürtünme kuvvetleri sicim çapı, sicim pürüzlülüğü ve kirlenmenin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmıştır. Daldırma işleminden sonra, işlem görmemiş ağlar en fazla sürtünmeye ve dolayısıyla en fazla mukavemet azalmasına maruz kalmıştır. Bununla birlikte, geliştirilmiş formülasyonların, biyofouling olayını kontrol etmek için toksik olmayan bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Edwards ve diğer. (2014), PA 6.6 esaslı balık ağlarına biyosidal olmayan ve bakır (I) oksit içeren (Netrex) antifouling maddesini aktarmış ve etkinliklerini analiz etmişlerdir. Bu amaçla; ağ kapanma yüzdesi, biyokütle miktarındaki değişiklikler değerlendirilmiştir. 8 ay süren denemeler sonucunda; bakır (I) oksit içeren Netrex'in biyofouling olayını önlenmesi için en etkili işlem olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda biyosidal olmayan kimyasalların balık ağlarının biyokütlesini önemli derecede azalttığını belirlemişlerdir.

Heuser ve Cardenas (2014) biyolojik olarak parçalanabilir ve piyasadaki ticari boyalarabenzir kirlenme önleyici özelliklere sahip kitosan-Cu (I) -Fe (III) kompleksi esaslı çeşitli boyaların (% 10-30 oranında bakır konsantrasyonu içeren ve su veya solvent bazlı) sentezini tasarlamışlar ve üç farklı boya hazırlamışlardır. Boyalara değişen hacimde dietilen glikol eklenmiştir. SEM, EDX, TEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, elde edilen en iyi boyanın, su bazlı boya ile kaplanmış olduğunu göstermiştir.

Mert ve diğer. (2014), yaptıkları çalışmada biyofouling olayını incelemek için yeni ve sağlam bir yöntem uygulamayı amaçlamışlardır. Bu yöntemde, yapay sinir ağları (YSA) yoluyla RP-HPLC optimizasyonunu yapılmış ve antifouling boya performansını görmek için önemli bir biyosit olan Econe kullanılmıştır. YSA modellemesinde sütun sıcaklığı, mobil faz oranı, akış hızı, konsantrasyon ve dalga boyu giriş parametreleri olarak, tutma süresi ise çıkış parametresi olarak kullanılmıştır.

Sonuç olarak, AF boya endüstrisindeki Ar-Ge gruplarının ileri çalışmalarda YSA modellemesi ile desteklenen RP-HPLC yöntemini kullanabileceği düşünülmüştür.

Gansel ve diğer. (2015), çalışmalarında, Norveç su ürünleri yetiştiriciliğinde önemli bir kirlenme organizması olan hidroidlerin net panellere etki eden kuvvetler üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Temiz ve kirli ağlar üzerindeki çekme kuvvetleri bir kanal tankında ölçülmüş ve kirlenmenin etkisi görüntü analizi kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada test edilen sağlamlıklar için sürtünme kuvveti artışıdaki fark, aynı sağlamlığa sahip kirli ve temiz ağlar arasında % 43'e kadar değişmektedir. Sağlamlık ve sürtünme kuvveti arasındaki ilişki, temizlenmiş ve aynı zamanda kirli ağlar için üstel fonksiyonlarla tanımlanmıştır.

Al-Fori ve diğer. (2014), yaptıkları çalışmada çinko oksit (ZnO) nanorod kaplamaların antifouling (AF) özelliklerini incelemişlerdir. ZnO nanorod kaplamalar, iki farklı molar konsantrasyonda (5 ve 10 mM) ve çinko kullanılarak basit bir hidrotermal teknik ile mikroskop cam substrat üzerinde üretilmiştir. Bu kaplamalar 5 saat boyunca yapay güneş ışığı altında (1060 W m^{-2} veya 530 W m^{-2}) ve karanlıkta (ışınlama olmadan) test edilmiştir. Işık mevcudiyetinde, her iki ZnO nanorod kaplama *Acinetobacter* sp. AZ4C ve *Tetraselmis* sp. kontrole oranla (bir ZnO kaplamasız mikroskop cam substrat) daha iyi antifouling özellik göstermiştir. Hafif ışınlamaya maruz kalan ZnO nanorod kaplamalarında ise yüksek mortalitede düşük *B. neritina* larvaları yerleşimi gözlenmiştir. Karanlıkta, ne mortalite ne de gelişmiş larva yerleşimi gözlenmemiştir. *B. neritina* larvaları Zn^{2+} iyonlarından etkilenmemiştir. Bu nedenle ZnO nanorod kaplamalarının AF etkisinin fotokataliz ile üretilen reaktif oksijen türlerine bağlı olduğunu düşünmüşlerdir. ZnO nanorod kaplamaların statik koşullarda deniz mikro ve makro kirlenmesini etkili bir şekilde önlediği sonucuna varılmıştır.

Silva ve diğer. (2015), salınmayan biyosidal kaplama sistemlerinin geliştirilmesi yoluyla yeni çevre dostu bir strateji sunmaktadırlar. Bu sistemler silikon bazlı deniz boyalarında son zamanlarda geliştirilen bir işlemle (PT N° 108096) üretilen fonksiyonel biyositlerin (Econea ve / veya Irgarol) bağlanmasıyla elde edilmiştir. Bu silikon bazlı sistemlerde biyositlerin, ağırlıkça % 0,56 + 0,01 gibi düşük içeriklerden

başlayarak immobilizasyonu ile sağlanmıştır. Sonuç olarak, Atlantik deniz suyuna daldırma testleri statik koşullarda, geliştirilmiş biyosidal kaplama sistemleri ile kaplanmış prototipler üzerinde 6 aya kadar ümit verici antifouling etkiler göstermiştir.

Cardia ve Lovatelli (2015), yüksek yoğunluklu polietilen balık ağlarının, kafes sistemi ile yapılan yetiştiricilikte iyi performans gösterdiğini, çok yönlü olduğunu ve yaygın bir kullanım alanına sahip olduğunu öngörmüşlerdir.

Ashraf ve Edwin (2016), yaptıkları çalışmada PA 6.6 esaslı kafes ağlara antifouling özellik kazandırmak için polietilenglikolmetakrilat esaslı hidrojel üretmişlerdir. Malzemenin fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri UV-vis spektrofotometrisi, FTIR, TEM ve SEM kullanılarak incelenmiştir. FTIR spektrumları, vinil CH₂ hidroksietilmetakrilat grubu ile naylon amino / karbonil grupları yoluyla naylon ağlar üzerinde hidrojel - bakır kompozitinin oluşumunu göstermiştir. SEM karakterizasyonu ile naylon ağ malzemesi üzerinde oluşturulan tek tip ince bir kompozit film varlığı tespit edilmiştir. Estuarin ortamına 90 gün boyunca maruz bırakılan % 0.004 (ağırlık / hacim) bakır(I)oksit ile işlenmiş ağ malzemesi ile takviye edilmiş hidrojel, en düşük biyokütle birikimi ile mükemmel antifouling özellik göstermiştir. Matristeki bakır (I) oksit, biyofilm oluşumunu ve dolayısıyla kirlenen organizmaların naylon üzerine yapışmasını önlemek için hidrofilik hidrojel ile birlikte sinerjik olarak önemli bir rol oynamıştır.

Kalantzi ve diğer. (2016), yaptıkları çalışmada bakır alaşımı yetiştiricilik ağlarının kullanımının çiftlik balıkları ve nihayetinde Akdeniz'in deniz ortamı üzerindeki potansiyel etkilerini değerlendirmek için bir dizi metodolojik araç ve gösterge incelemiştir. Bu amaçla, poliamid esaslı ağları, bakır alaşımlı ve bakır (I) oksit boya ile işleme sokarak bakırın çevresel ve biyolojik etkilerini, denizaltında Yunanistan'daki bir balık çiftliğinde test etmişlerdir. Bu ağ kafeslerinde sudaki bakır, sediment ve organizmaların konsantrasyonlarını değerlendirilmişlerdir. Sonuç olarak, bakırın tekstil esaslı ağ kafeslerindeki etkilerinin belirlenmesinde, farklı ağ tipleriyle yapılacak çalışmalara ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Ayrıca, hem deneysel kafeslerde hem de tüm örnekleme dönemlerinde, çözünmüş bakır Yunanistan mevzuatında izin

verilen maksimum sınırlara ulaşmamış ve balık ve midye içindeki Cu konsantrasyonları, Gıda ve Tarım Örgütü tarafından belirlenen yenilebilir parçalar için belirlenmiş sınırları aşmamıştır.

Jerabek ve diğer. (2016), yaptıkları çalışmada balık ağlarına ikisi farklı ve indirgenmiş bakır boyası (% 21 ve % 40 bakır (I) oksit) ve biri çevre dostu Econea bazlı boya olmak üzere toplam 3 farklı antifouling özellikli boya uygulamışlardır. Yapılan analizler sonucunda, üç boyanın da deneysel çalışmalarının ilk altı haftasında iyi bir performans gösterdiğini, ancak “çevre dostu” boyaların etkinliğinin bakır içeren boyalar ile kıyaslandığında, 14 hafta süren bir süreç sonrasında azaldığını gözlemlemişlerdir.

Dustebek ve diğer. (2016), çalışmalarında karbon nanotüplerin (CNT) antifouling boyanın mekanik dayanımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Deneysel veriler yapay sinir ağı (YSA) kullanılarak modellenmiştir. Sonuç olarak, optimum miktarda CNT'nin, antifouling boyaların mekanik mukavemetinde bir artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. YSA'nın antifouling boya bileşimlerini modellemek için yararlı bir araç olduğu da ortaya konmuştur.

BüyüKateş ve diğer. (2017), bakır alaşım kaplamalı kafes ağlarının balık yetiştiriciliği için biyofoulinge dayanıklı bir materyal olduğunu belirtmişlerdir. Bakır alaşımı içeren kafes sistemlerinin, Şili'deki somon su ürünleri yetiştiriciliğinde işlem görmemiş poliamid ağlar ile kıyaslandığında daha ekonomik olduğunu öngörmüşlerdir.

Downs ve diğer. (2017), çalışmalarında antifouling özellik kazandırmak amacıyla çevre dostu bir bileşik olan econeayı kullanmışlardır. Etkinliğinin izlenebilmesi amacıyla laboratuvar ortamında hazırladıkları yapay deniz ortamında 45 gün boyunca denemelerini gerçekleştirmiş ve biyositin salımını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak econea biyosidinin salım hızının yaklaşık olarak $4,3 \pm 0,6 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ olduğunu tespit etmişlerdir.

Umezawa ve diğer. (2017), yaptıkları çalışmada çeşitli glukozamin bazlı izosiyanidler için etkili bir sentetik yöntem bulmuş ve bunların antifouling aktivitelerini incelemişlerdir. *Amphibalanus amphitritin* larvalarına karşı etkinlikleri incelenmiştir. Anomerik pozisyonda eter işlevselliğine sahip glukozamin izosiyanitler, 10 µg / mL'lik yüksek bir konsantrasyonda bile saptanabilir toksisite olmadan EC50 değerleri 1 µg / mL'nin altında olan güçlü antifouling boya aktivitesi sergilemişlerdir. İki izosiyanidin, kirlenme önleyicisi olarak kullanılan CuSO₄ ile karşılaştırılabilecek kadar iyi (0,23 ve 0,25 µg / mL) EC50 değerleri tespit edilmiştir (EC50 = 0,27 µg / mL).

Şen ve diğer. (2020), çalışmalarında çeşitli hammaddelerden yapılan çözümlü örme kafes ağlarını üç farklı antifouling boya ile boyamışlardır. Çevre dostu bir boya formülasyonu hazırlamak için econea biyosit olarak kullanılmış ve karşılaştırma için iki bakır bazlı ticari antifouling boya ile kıyaslanmıştır. Antifouling boya aktarılmış ve aktarılmamış ağ numuneleri, 6 ay boyunca bir su ürünleri yetiştiriciliği bölgesinin yanındaki deniz ekosistemine daldırılmıştır. Kirli organizmaların ağlara yerleşmesi periyodik aralıklarla sualtı fotoğrafları çekilerek gözlenmiştir. Saha çalışmasının ardından su altı fotoğraflarının, biyokütle büyümesinin, kütle ve mukavemet testlerinin sonuçları dikkate alınarak ağların yapısındaki değişiklikler ve boyaların antifouling boya performansı değerlendirilmiştir. Antifouling boyaların deniz suyuna karşı renk haslığı da biyosit salımı ve yüzey hidrofobikliği hakkında bilgi almak için ölçülmüştür. Sonuçlar, bakır içermeyen çevre dostu zehirli boyaların, bakır esaslı ticari antifouling boyalar gibi tüm ağ türleri için kirlenme mekanizmasına karşı etkili olduğunu göstermiştir. Yeni ve çevre dostu formülasyonun üreticiler için bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Ashraf ve diğer. (2020), çalışmalarında, polietilen kafes ağlarını, polianilin ve nano-bakır (I) oksit kullanılarak biyolojik kirlenmeye karşı korumak için yeni bir yöntem açıklamışlardır. Polianilin, polietilen kafes ağ malzemesi üzerinde sentezlenmiş ve daha sonra nano bakır (I) oksit ile işlem görmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda ağ malzemesi mükemmel antifouling özellik göstermiştir. FTIR karakterizasyonu, polianilin oluşumunu ve nano bakır oksidin ağ malzemesi üzerine

adsorpsiyonunu doğrulamıştır. SEM ve AFM değerlendirmesinde polietilen-polianilin (PE-PANI) matrisi üzerinde poliyanin ve nano bakır (I) oksitin düzgün bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Sonuçlar, kafes su ürünleri yetiştiriciliğinde biyolojik kirlenmenin kontrolünde polianilin ve nano bakır (I) oksit kaplı polietilen ağların kullanılabileceğini göstermiştir.

Earley ve diğer. (2020), çalışmalarında su ürünleri yetiştiriciliği endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılan dört farklı bakır içerikli malzemenin metal salım oranlarını incelemişlerdir. Bunlar; bakır örgü, bakır alaşımlı örgü (CAM), silikon bronz kaynaklı tel örgü ve bakır kaplama olarak işlenmiş ve bakır (I) oksit içeren antifouling kaplama ile işlenmiş geleneksel ağdır. Balık ağı bakır (I) oksit içeren AF kaplama kimyasalı ile muamele edilmiştir. Salım oranları, bir yılda dokuz farklı zaman noktasında San Diego Körfezi'nde ölçülmüştür. Analiz sonucunda, bakır tabanlı kaplamaların çevreye bakır salımını arttırdığı belirlenmiştir ve bu durumun endemik deniz bitkileri ve biyoçeşitliliğe zarar vereceği düşünülmüştür.

Earley ve diğer. (2020), yaptıkları çalışmada konvansiyonel polimer ağlarından ve bakır içerikli kaplama malzemelerinin aktarıldığı ağlardan, çipurada (*Sparus aurata*) ortaya çıkan eser elementlerin risk seviyelerini, tehlike düzeylerini ve insan tüketimi için izin verilen maksimum sınırlarına göre oranlarını değerlendirmişlerdir. Bakır alaşımlı ağdan ve antifoulant kaplı ağdan balıkların kas dokularındaki eser metallerin biyoakümüasyonu Fe (5,76)> Zn (5,56)> Cu (0,53)> Mn (0,28) ve Zn (5,20)> Fe (3,97)> Cu (0,56)> Mn (0,26) şeklinde tespit edilmiştir. Antifouling boyalarla kaplı kafeslerde yetiştirilen balıklarda işlem görmemiş ağlarda yetiştirilen balıklara göre artan metal düzeyleri saptanmakla birlikte bu düzeylerin güven limitlerinin altında olduğu belirtilmiştir.

Bloecher ve Floerl (2020), çalışmalarında saha deneyleri gerçekleştirilmiş ve bu çalışma balık çiftliği ağları için altı yeni antifouling boya kaplamasının (ikisi azaltılmış bakır içeriği, üçü alternatif biyositli ve bir biyosit içermeyen kaplama) popüler bir ticari bakır kaplama ve kaplanmamış örneklerle karşı etkinliğini karşılaştırmıştır. Daha düşük bakır içeriğine sahip yeni kaplamalardan birinin performansı (Bakır içeriği < %

1 olan bir güçlendirici ile birleştirilen bir kaplama) ticari olarak kullanılan bakır içeren antifouling boyaya benzer sonuçlar vermekle birlikte, geri kalanı yöntemlerde ise daha hızlı ve / veya daha yüksek miktarda biyolojik kirlenme belirlenmiştir. Bununla birlikte, test edilen ürünlerin hiçbiri biyolojik kirlenmeyi tamamen önleyememiş ve alternatif ve gelişmiş antifouling boya teknolojilerini araştırmanın önemi belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı antifouling özellikli UHMWPE balık ağları geliştirmektir. Bu amaçla mikrokapsülasyon ve çok tabakalı kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Mikrokapsülasyon teknolojisi ile elde edilen mikrokapsüllerin, diğer yöntemlere göre daha az etkin madde kullanılarak salım yapması hedeflenmiştir. Böylece daha az kimyasal ile daha uzun süreli antifouling etki elde edilebilecektir. Bu özelliğiyle mikrokapsülasyon teknolojsinin sektörde kullanılan yöntemlere alternatif olması beklenmektedir. Ayrıca tez çalışmasında kullanılmış olan bir diğer yöntem olan çok tabakalı kaplama yöntemi ise bir nanokaplama tekniği olup, materyal yüzeyinde çok tabakalı filmlerin oluşturulması, su bazlı çözeltilere ardışık daldırma işlemleri ile oda sıcaklığında yapılmaktadır. Sadece aktarılmak istenen kimyasal grubun sulu çözeltisinin kullanılması, ekstra bir yardımcı kimyasal grubun kullanımına ihtiyaç duyulmaması bu yöntemin avantajlarını oluşturmaktadır. Mikrokapsülasyon ve çok tabakalı kaplama teknolojileri alternatif yöntemlerle karşılaştırıldığında çevre dostu olması, hem üretim hem de düşük maliyet ve kullanım kolaylıklarına sahip olması açısından çok önemli avantajlara sahiptir. Tez çalışması kapsamında elde edilen son verilere göre; üretilen çevre dostu yapıların sektörde kullanılmakta olan bakır (I) oksit ve benzeri boyarmaddelerin ikamesi olabileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM İKİ

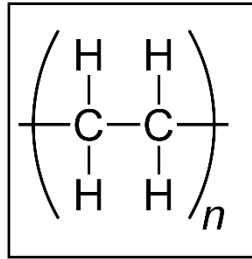
MATERYAL VE METOT

Tez çalışması kapsamında yüksek yoğunluklu polietilen esaslı balık ağlarına iki farklı yöntemle antifouling özellik kazandırılmıştır. Bunlardan ilkinde antifouling özellikli madde olan econea kimyasalı püskürterek kurutma yöntemine göre mikropartikül formuna getirilerek balık ağlarına daldırarak kaplama yöntemine göre applike edilmiştir. İkinci yöntemde ise antifouling özellik sağlayan maddelerin (nano çinko oksit, nano çinko borat, econea, kapsül formunda econea) aplikasyonunda bir nanokaplama yöntemi olan çok tabakalı kaplama yöntemi kullanılmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen etkiler bakır (I) oksit ve ticari bir antifouling boya uygulanmış balık ağları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında, kullanılan yöntemler ile kontrollü ve yavaş salım sağlanarak, daha düşük maliyette, daha düşük kimyasal sarfiyatı ile balık ağlarına etkili bir antifouling özellik kazandırılmıştır.

Tez kapsamında; hazırlık çalışmaları ve antifouling esaslı maddelerin karakterizasyonu, etkin maddenin püskürterek kurutma yöntemiyle kapsülasyonu ve aplikasyonu, etkin maddelerin çok tabakalı kaplama yöntemi ile aplikasyonu ve balık ağları üzerinde oluşturulan antifouling etkili yapıların değerlendirilmesi adımları uygulanmıştır.

2.1 Materyal

Bu çalışma kapsamında yaklaşık 1,5 cm² göz alanına sahip 30x30 cm boyutlarında ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) çözgülü örme balık ağları kullanılmıştır.



Şekil 2.1 UHMWPE kimyasal yapısı (Fluorocarbon, 2019)

UHMWPE liflerinin aşınma dirençleri oldukça yüksektir ve diğer sentetik liflere kıyasla sürtünme katsayıları çok düşüktür (Erdoğan, 2012). Bu lifler yüksek gerilme mukavemeti ve korozyon direnci nedeniyle deniz suyunda uzun süre parçalanmadan durabilmektedir. Bu yüzden bu lifler özellikle balık ağlarının kullanılmasında tercih sebebidir. Yüksek moleküler ağırlık, yüksek oryantasyon ve yüksek kristalin bölge içeriği UHMWPE lifini yüksek mukavemetli kılmaktadır. Tez kapsamında kullanılan balık ağları Isparta Ege Balık Ağları firmasından tedarik edilmiştir.

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ecinea	Janssen, PMP, Belçika
Çinko Oksit	Sigma Aldrich, ABD
Bakır (I) Oksit	Sigma Aldrich, ABD
Çinko Borat	Boren, Türkiye
Etil selüloz Premium 4	Dow Chemicals, İstanbul, Türkiye
Polietilenimin	Sigma Aldrich, ABD
Etil asetat (EA)	Merck, Darmstadt, Almanya
Etil Alkol	Merck, Darmstadt, Almanya
Asetik Asit	Merck, Darmstadt, Almanya
Tween 20	Merck, Darmstadt, Almanya
Sodyum Hidroksit	Tekkim, Bursa, Türkiye
Poliüretan binder (su bazlı)	Rudolf Duraner, Türkiye
Akrilik binder (su bazlı)	Rudolf Duraner, Türkiye
Setapret FC-6M	Setaş Kimya, Türkiye

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

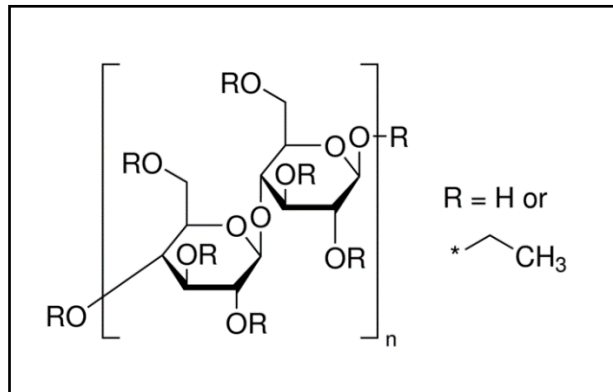
Yüksek Devirli Karıştırıcı	Silverson, Massachusetts, ABD
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim, Almanya
Çalkalamalı Su Banyosu	WiseBath, Daihan, Güney Kore
Ramöz	Laborteks, İstanbul, Türkiye

Hassas Terazi	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Püskürterek Kurutma Cihazı	BUCHI Labortechnik AG, İsviçre
Ters Ozmos Saf Su Cihazı	EUROSAN, İstanbul, Türkiye
Ultrasonik Banyo	İntersonik, Ankara, Türkiye
Ultrasonik Karıştırıcı	Hielsch UP200S, Almanya
UV-Vis Spektrofotometre	Perkin Elmer Massachusetts, ABD
Parçacık Boyut Analizörü	Malvern Zetasizer, İngiltere
Zeta Potansiyeli Ölçümü	Malvern Nano ZS, İngiltere
FT-IR Spektrofotometre	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Elektron Tarama Mikroskobu	FEI Quanta250 FEG, Oregon, ABD
Nano Öğütücü	Fritsch Pulverisette 7, Almanya
AEE Lyfe Titan Aksiyon Kamerası	AEE, Çin
DYNA 300 DP Mukavemet Cihazı	Buraschi, İtalya

2.1.3 Çalışmada Kullanılan Ana Maddeler ile İlgili Genel Bilgiler

2.1.3.1 Etil Selüloz

Etil selüloz, selüloz makromolekülünün alkalilerle işleme tabi tutulmasından sonra oluşan alkali selülozun, etil klorür ile reaksiyona girmesiyle elde edilen sert, termoplastik ve hidrofor yapıda bir polimerdir (Şekil 2.2).



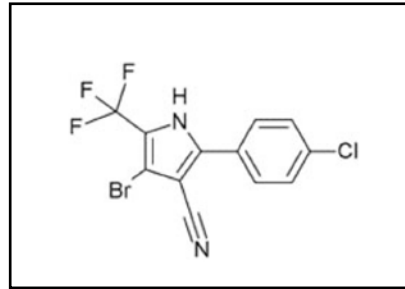
Şekil 2.2 Etil selülozun kimyasal yapısı (Sigmaaldrich, 2019)

Alkaliler, tuzlar ve suya karşı dayanıklı olup, çok geniş sıcaklık aralığında mukavemetini ve esnekliğini koruyabilmektedir. Ucuz çözümlerde çözülebilmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım olanağı bulmaktadır. Yapıştırıcılarda, seramiklerde iletkenlerde, elektroniklerde, gıda endüstrisinde, eczacılıkta, gıda paketlenmede ve mürekkeplerde kullanılmaktadır (Erkan, 2008).

2.1.3.2 E-conea

E-conea, gemi gövdeleri veya diğer deniz yapıları için zehirli boyalarda kullanılmak üzere metal içermeyen bir antifouling ajan olarak bilinmektedir. E-conea biyofouling organizmalara karşı geniş bir aktivite spektrumuna sahiptir. Boyalarda kimyasal ve fiziksel stabilitesi düşük su çözünürlüğü ve sızdırmazlık özelliği nedeniyle, e-conea içeren antifouling boyalar, bakır bazlı ürünlerle elde edilenlerle kıyaslanabilir durumdadır. Deniz suyunda ve güneş ışığı ile degrade olabilmesi nedeniyle ekolojik bir kimyasal olarak karşımıza çıkmaktadır.

IUPAC adı 4-bromo-2-(4-klorofenil)-5-(triflorometil)-1H-piról-3-karbonitril'dir. Sudaki çözünürlüğü çok yüksek olmamakla birlikte aseton (300,5 g / l) , etil asetat (236.0 g / l) gibi organik çözümler içerisinde çözünebilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 E-conea'nın kimyasal yapısı (Sigmaaldrich, 2019)

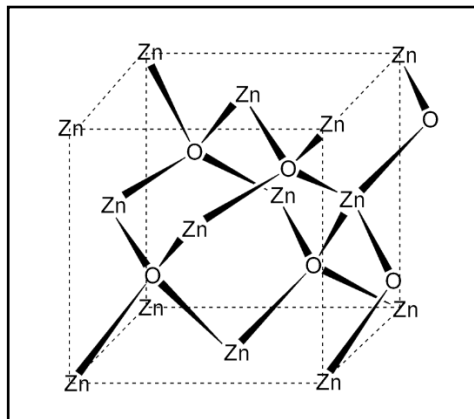
E-conea ve antifouling boyalarda yaygın olarak kullanılan bağlayıcı reçineler, pigmentler, dolgu maddeleri, solventler veya katkı maddeleri arasında bilinen bir uyumsuzluğu bulunmamaktadır. E-conea, seyreltik sulu çözeltilerde hidrolize ve fotolize eğilimlidir. Bununla birlikte, e-coneanın su bazlı antifouling boyalarda herhangi bir stabilite sorunu olmadan kullanılabileceği gösterilmiştir. E-coneanın fotolizi, normal olarak pigmentli kaplama sistemlerinde oluşmaz.

Econea mükemmel termal stabilite gösterir. Açık atmosferdeki dinamik Diferansiyel Taramalı Kalorimetride (DSC) sadece eriyen ($\pm 249^{\circ}\text{C}$) ve endotermal dekompozisyon gözlenmiştir. Ortam sıcaklığında saklandığında, orijinal sızdırmaz kapta, econea beş yıllık bir raf ömrüne sahiptir.

Econea, geleneksel rosin bazlı Kontrollü Tüketilen Polimer (CDP) boya tipleri ve Self-Polishing Kopolimer (SPC) sistemleri dahil olmak üzere farklı tipte antifouling boyalarda kullanıma uygundur (Econea, 2020).

2.1.3.3 Çinko Oksit

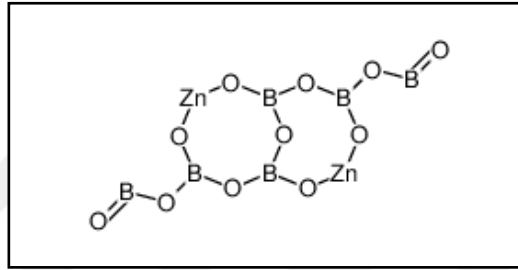
Çinko oksit (ZnO) bir inorganik bileşiktir (Şekil 2.4). ZnO , suda çözünmeyen, beyaz bir tozdur ve yaygın boyalar, merhemler, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri, pigmentler, kauçuk, plastik, seramik, cam, çimento, kayganlaştırıcılar dahil olmak üzere çok sayıda maddelerin ve ürünlerin bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çinko oksitin antiseptik, antibakteriyel, küflenmeye karşı etkisi sebebiyle kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Bu kimyasalın antibakteriyel özelliği nedeniyle antifouling etkinliklerinin test edilmesi planlanmıştır.



Şekil 2.4 Çinko oksit kristal yapısı (Acs, 2019)

2.1.3.4 Çinko Borat

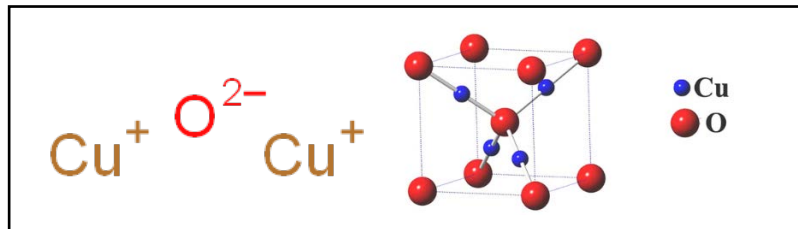
Kimyasal yapısı $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Şekil 2.5). Sanayide birçok alanda kullanılan çinko borat, son yıllarda güç tutuşurluk maddesi olarak büyük bir önem kazanmıştır. Çinko borat güç tutuşur olmasının dışında mantar ve böcek öldürücü, antibakteriyel olması nedeniyle ahşap malzemelerin korunmasında, bor silikat hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü vb. alanlarda kullanılmaktadır. Bu kimyasalın antibakteriyel özelliği nedeniyle antifouling etkinliklerinin test edilmesi planlanmıştır (Tektaş ve Mergen, 2003).



Şekil 2.5 Çinko borat kimyasal yapısı (Chemsrc, 2019)

2.1.3.5 Bakır (I) Oksit

Bakır (I) oksit ya da küproz oksit formülü Cu_2O olan inorganik bileşiktir (Şekil 2.6). Bakırın oksitlerinden birisidir. Bu bileşik, tanecik büyüklüğüne bağlı olarak sarı ya da kırmızı renkli olabilmektedir. Bakır (I) oksit kırmızımsı renkteki kuprit minerali halinde bulunmaktadır. Bakır (I) oksit diyamanyetiktir.



Şekil 2.6 Bakır (I) oksit yapısı (Chemspider, 2019)

Koordinasyon küreleri yönünden, merkezdeki bakır çift olarak bulunurken oksitler tetrahedral yapı halindedir. Bundan dolayı yapı, bazı bakımlardan hem SiO₂'in ana polimorflarına benzemekte ve hem de yapı özelliği iç içe geçmiş kafes biçimindedir. Bakır(I) oksit, genellikle pigment, fungusit ve deniz boyaları için antifouling özellikte bir madde olarak kullanılmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

2.1.3.6 Ticari Antifouling Boya

Ülkemizde balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması amacıyla yaygın olarak kullanılan ve içeriğinde bakır (I) oksit bulunan bir boya tipidir. Bu boya, balık çiftliklerinde biyofouling olayını önlemek amacıyla ağ boyaması ve temizlemesi yapan bir firmadan temin edilmiştir. İçerisinde binder, reçine ve bu özelliği kazandıracak bir biyosit olan bakır (I) oksit bulunmaktadır.

2.1.3.7 Su İticilik Bitim İşlemi Kimyasalı

Su iticilik bitim işlemlerinin uygulanması tekstil sektöründe oldukça yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu işlemin uygulanmasında amaç tekstil materyallerinin yüzeyinde bir hidrofor zar oluşturmak ve materyal üzerinde düşük enerji yüzeyi elde ederek su moleküllerine karşı direnç sağlamaktır (Holme, 2003). Bu çalışma kapsamında da tekstilde yaygın olarak kullanılan bir su iticilik bitim işleminin antifouling etkinliği incelenmiştir. Kullanılan Setapret-6M kimyasalı, C6 florokarbon reçine emülsiyonudur. Noniyonik özelliktedir ve PFOA (Perflorooktanoik Asit) içermemektedir.

2.2 Metod

Bilindiği gibi balık yetiştiriciliğinde kullanılan balık ağları genellikle bakır (I) oksit içeren antifouling boyalarla büyük teknelere daldırıp çıkarma yöntemiyle boyanmaktadır. Konvansiyonel olarak kullanılan bu yöntemde, büyük boyama kulelerinde balık ağları kancalar ile antifouling boya havuzuna daldırılmakta ve daha sonra askıda tutularak fazla boyanın süzülmesi sağlanmaktadır. Şekil 2.7'de

konvansiyonel olarak balık ağı üretiminde bakır (I) oksit içerikli boyalarla boyanan balık ağıları görülmektedir.



Şekil 2.7 Kafes balıkçılığında kullanılan balık ağlarının bakır(I)oksit içeren boyalar ile boyanma işlemi (Emel Balık, 2020)

Tez çalışmasında ilk olarak balık ağlarının yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında antifouling etkinlik kazandırmak amacıyla konvansiyonel daldırma kaplama yöntemiyle yapılan antifouling boyama işlemine alternatif olarak farklı kimyasalların farklı yöntemlerle aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda konvansiyonel kullanıma da uyarlanabilecek ve daldırma çıkarma prosesine uygun daldırarak kaplama yöntemi ve çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerle farklı kimyasalların ve uzun süreli salım sağlama

özelliği nedeniyle üretilen mikrokapsüllerin aktarımları gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasallar ve aktarım yöntemleri bakır (I) oksit ve ticari antifouling boyalar ile kıyaslanmıştır.

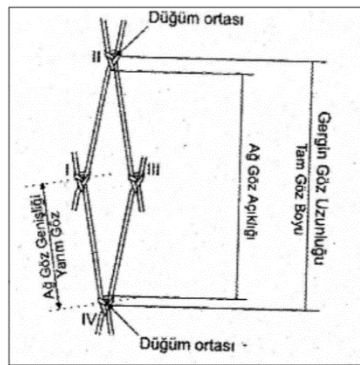
2.2.1 Balık Ağının Yapısal Özellikleri

2.2.1.1 Balık Ağının Gramajının Hesaplanması

Balık ağının m^2 ağırlıklarının hesaplanması için TS EN 12127 standardı kapsamında, balık ağlarından $10 \times 10 \text{ cm}^2$ olacak şekilde örnekler alınmıştır. Alınan numuneler hassas terazide tartılarak m^2 ağırlıkları hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, balık ağlarının işlem görmemiş, antifouling kimyasallar ile işlem görmüş ve denizaltı çalışmaları sonrası ağırlık değişimleri incelenmiştir.

2.2.1.2 Balık Ağının Göz Açıklığının Ölçümü

Kullanılan balık ağının göz açıklığı kalibre cetveller ile ölçülmüştür (Şekil 2.8). Daha sonra yapılan denizaltı çalışmaları sonrasında göz açıklığı kapanış yüzdelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2.8 Göz açıklıklarının ölçümü (Tokaç, 2011)

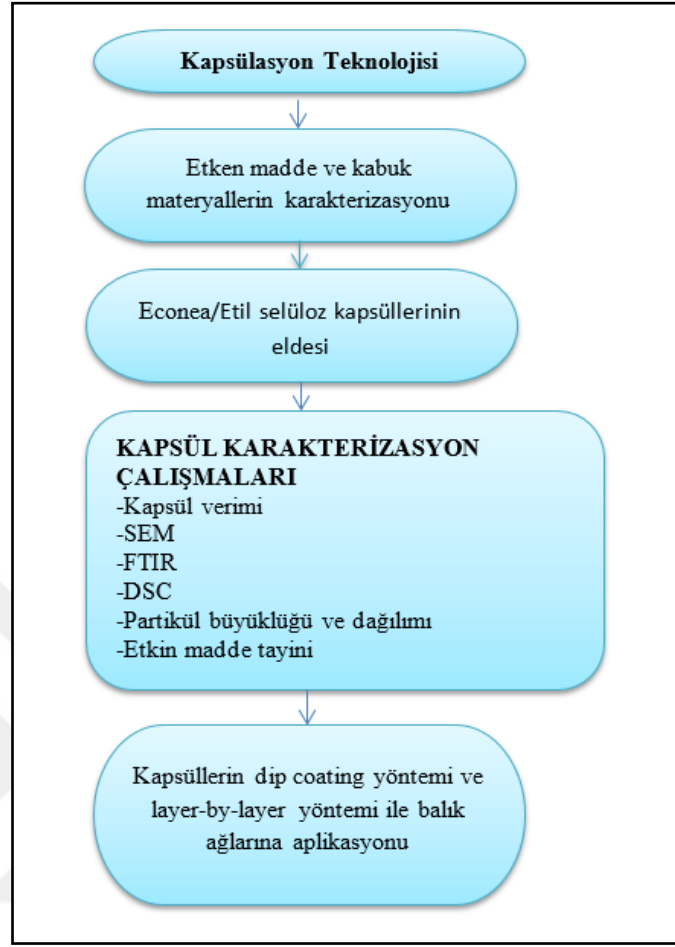
2.2.2 Kimyasalların Balık Ağlarına Aktarılması

Tez çalışması kapsamında daha önce belirtildiği gibi daldırarak kaplama yöntemi ve çok tabakalı kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler ile antifouling etkinliği bilinen econea, uzun süreli ve kontrollü salım sağlanabilmesi için econea kapsülleri, çinko oksit, çinko borat ve florokarbon içeren su iticilik bitim kimyasalının aktarım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu kimyasallar bakır (I) oksit ve ticari bir antifouling boya ile kıyaslanmıştır.

Bu bölümde öncelikle her iki aktarım yönteminde de kullanılan econea mikrokapsüllerinin üretimi ve optimizasyon çalışmaları anlatılmıştır. Daha sonra kullanılan aktarım yöntemleri ve yapılan analizler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

2.2.2.1 Mikrokapsül Elde Etme Çalışmaları

Mikrokapsül elde etme çalışma aşamaları Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Mikrokapsül üretim akış şeması

2.2.2.1.1 Püskürterek Kurutma Yöntemi ile Kapsüllerin Hazırlanması. Bu kapsamda antifouling özelliği bilinen bir madde olan econea ticari kimyasal etil selüloz kabuk materyali ile püskürterek kurutma yöntemine göre 2:1, 4:1 ve 8:1 (kabuk materyali: etkin madde (g/g)) oranlarında karıştırılmış ve kapsüllerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Etil selüloz ve econeayı içeren çözelti manyetik karıştırıcı ile hazırlanmış ve elde edilen çözelti sevk borusu ile püskürterek kurutma cihazındaki sıcak odacığa gönderilmiştir (Tablo 2.1). Elde edilen kapsüller kolektörde toplanmıştır.

Tablo 2.1 Püskürterek kurutma ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları ve deney koşulları

Polimer Çözeltilisi	Giriş Sıcaklığı	Çıkış Sıcaklığı	Aspiratör (%)	Pompa (%)
Etil Selüloz 8 g	135 °C	90 °C	90	15
Econea Değişken				
Etil Asetat 400 ml				



Şekil 2.10 Mikrokapsül üretiminde kullanılan püskürterek kurutma cihazı (Kişisel arşiv, 2019)

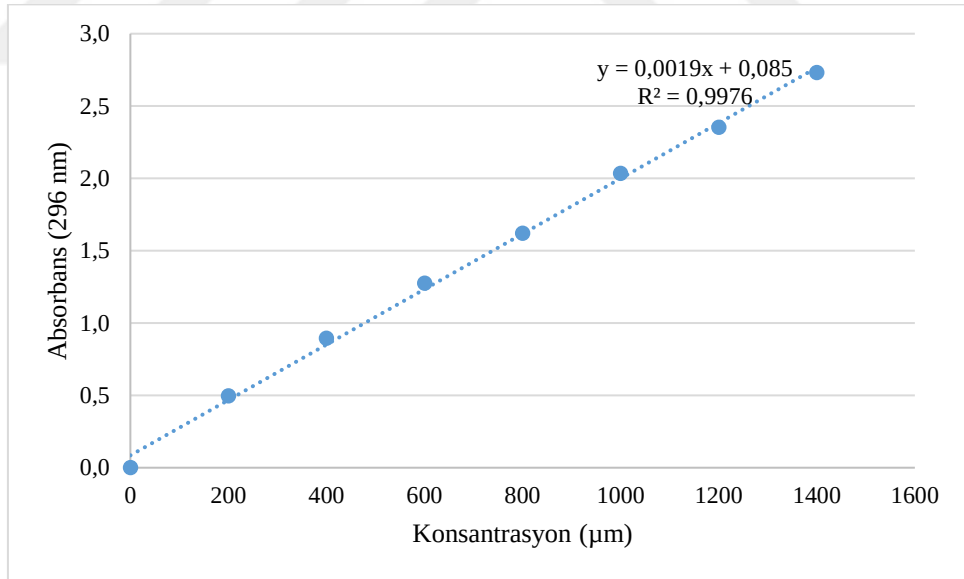
2.2.2.2.2 Kapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

Etkin Madde Tayini. Econea içeren kapsüllerin taşıdığı etkin madde miktarının tespit edebilmek için Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer UV-Vis Spektrofotometre ile analizler gerçekleştirilmiştir. Kapsüllerin içerdiği etkin madde miktarının bulunabilmesi için kullanılan yöntem kabuk maddesinin tamamen çözünmesi ile açığa çıkan etkin maddenin spektroskopik olarak ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Bu amaçla,

econea etkin maddesinin UV spektrumunun ve $\lambda_{\max}$ değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Çözgen olarak kullanılan etil asetat içerisindeki econea kör çözeltiye karşı okunmuş ve absorbans değerinin $\lambda_{\max}$ 296 nm'ye karşılık geldiği tespit edilmiştir.

Standart kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 50 mg Econea hassas terazide tartılmıştır. Tartılan econea 50 ml beher içerisine etil asetat konularak Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulunan WiseBath çalkalamalı su banyosunda karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti 100 ml hacmindeki balon jojeye aktarılmıştır. Bu yöntemle iki ayrı çözelti hazırlanmıştır.

Çözeltiler belirli oranlarda seyreltilerek yardımcı çözeltiler hazırlanmıştır. Kuvartz küvetlere aktarılan çözeltilerin daha önce belirlenmiş olan 296 nm dalga boyunda, absorbans değerleri kaydedilmiş ve bu değerler grafiğe aktararak kalibrasyon doğrusu çizilmiştir. Econea için karşılık gelen kalibrasyon doğrusu $y=1261,8x+1,3711$ (y;absorbans, x; konsantrasyon [μM] ve $R^2= 0,9966$) olarak bulunmuştur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Çözgen içerisindeki econea maddesinin standart doğru grafiği

Üretilen kapsüller içerisindeki econea oranının bulunabilmesi için ise 50 mg kapsül tartılmış, 50 mL etil asetat ilave edildikten sonra çalkalamalı su banyosunda 700 d/dk hızında oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Örnekler bu işlemin ardından 2 kere ultrasonik banyoda ve 10 dakika santrifüjde işleme tabi

tutulmuştur. Elde edilen süzülmüş madde, önceden belirlenen absorbands değerinde UV-VIS spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiş ve absorbands değeri belirlenmiştir.

Kapsüllerin Üretim Veriminin Belirlenmesi. Elde edilen kapsüllerin üretim verimleri aşağıdaki formül dikkate alınarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Kapsüldeki gerçek madde miktarı}}{\text{Kapsüldeki teoik madde miktarı}} \times 100 \quad (2.1)$$

Partikül Boyutu Analizi. Elde edilen kapsüllerin partikül boyut dağılımı analizi çalışmaları Haribo Partica LA-950 V2 model cihazda, Laser scattering ölçüm metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde numunelerin belirli oranda sulu çözeltileri hazırlanmaktadır. Hazırlanan çözeltiler iyi bir karışım elde edilene kadar ultrasonik banyoda karıştırılmaktadır. Karışımlar hazırlandıktan sonra, lazer dopler yardımı ile tek kullanımlık küvetlerde numuneler içerisinde ışık geçirilerek ölçüm yapılmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi. Elde edilen mikrokapsüllerin şekilsel özelliklerinin saptanması, balık ağlarına aktarılmadan önce ve sonrasında varlıklarının tespit edilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü alınmıştır. Örnekler iletkenlik kazandırmak için 15 mA elektrik akımında 2 dakika süre ile altın ile kaplanmıştır. Ölçümler için Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss 300VP marka cihaz kullanılmıştır.

Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi. Kapsül içerisinde yer alan etkin maddenin varlığının kızılötesi spektrumunun değişimi yardımıyla belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümü yapılacak numuneler potasyum bromür (KBr) bileşiği ile karıştırılmış ve basınç altında sıkıştırılmıştır. Karışımın 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki spektrumları ölçülmüştür. FT-IR analizi çalışmaları, Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Nicolet iS50R cihazında gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Analizi. Elde edilen kapsüllerin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesi amacıyla Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

(DSC) analizi kullanılmıştır. DSC analizi çalışmaları Perkin Elmer marka Pyris Diamond model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler azot atmosferinde 5°C/dk tarama hızında, 0°C ile 400°C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Mikrokapsül çalışmalarında elde edilen örneklerin faz değiştirme entalpileri ve kompleksleşmemiş etkin madde oranları DSC cihazında hesaplanmıştır (Taneri, 2004).

$$\text{Kompleksleşmemiş Etkin Madde (\%)} = \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_{o.c}} \right) \cdot 10^4 \quad (2.2)$$

Denklemden ΔH_i , ürüne ait normalize integral veriyi, ΔH_o ise etkin maddeye ait normalize integral veriyi simgelemektedir. Kapsül içerisinde yer alan etkin madde yüzdesi c ile verilmiştir. Kompleksleşmemiş etkin madde oranından yola çıkarak kapsüllerin kompleksleşme yüzdesi hesaplanmıştır.

2.2.2.2 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Daldırarak Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması

Elde edilen kapsüller ve kullanılan diğer kimyasallar daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılmıştır. Balık ağlarına antifouling kazandıran boyalarda genel olarak binder, reçine ve bu özelliği kazandıracak bir biyosit bulunmaktadır. Buna benzer olarak hazırlanan çözeltilerde, vizkozitenin artırılması ve bağlayıcı etkinlik sağlaması amacıyla su bazlı ve APEO (alkilfenol etoksilat) içermeyen akrilik ve poliüretan binderler kullanılmıştır. Poliüretan binderler genel olarak toktur, uzama yeteneği iyidir, iyi aşınma direncine sahiptir. Soğuğa karşı dayanımı çok iyidir. Akrilik binderlerin ise çok sayıda varyantı ve kopolimeri mevcuttur. İyi UV direnci ve optik saydamlığa sahiptir, genellikle pahalı değildir. Yıkama dayanımı çok iyidir. Bunu yanı sıra kapsüllerin homojen olarak dağıtılması amacıyla yüzey aktif madde olarak Tween 20 tercih edilmiştir. Tween 20 noniyonik bir yüzey aktif maddedir. Stabilitesi ve non-toksik olması, birçok evsel, bilimsel ve farmakolojik uygulamada emülgatör olarak kullanılmasına izin vermektedir. Kimyasalların daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılmasında Tablo 2.2’de yer alan koşullar kullanılmıştır.

Tablo 2.2 Daldırarak kaplama yöntemi ile işlem koşulları

Kapsül (g/l)	Bağlayıcı (g/l)	Yüzey Aktif Madde (g/l)	Kurutma+Fiksaj	
40	50	10	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
			130	7

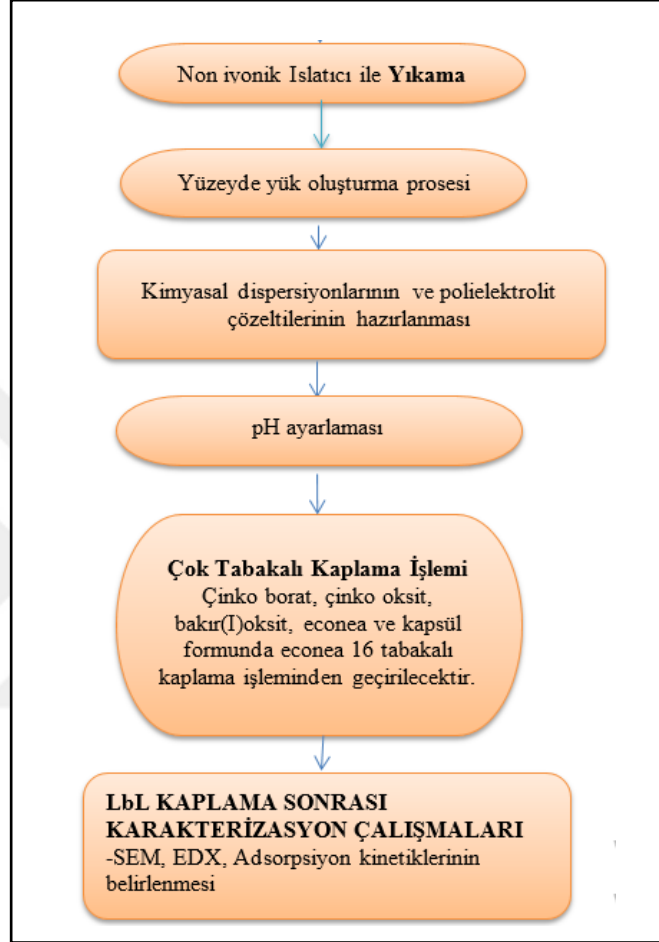
Daldırarak kaplama yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin yanı sıra bakır (I) oksit, çinko borat, çinko oksit, ticari antifouling boya ve kapsüllenmemiş econea da balık ağlarına aktarılmıştır. Ayrıca, kullanılan binderlerin antifouling etkinliğe bir katkısı olup olmadığını incelemek adına balık ağları polüretan ve akrilik binderler ile de işleme tabi tutulmuştur. Balık ağlarına daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan kimyasallar Tablo 2.3’te yer almaktadır.

Tablo 2.3 Daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılan kimyasallar

	Balık Ağı
	İşlem Görmemiş
Daldırarak kaplama yöntemi ile hazırlanan balık ağları içerikleri	PUR Binder
	Akrilik Binder
	2:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder
	2:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder
	Econea + Akrilik Binder
	Econea + PUR Binder
	4:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder
	4:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder
	Econea
	Bakır (I) oksit
	Çinko oksit
	Çinko borat
	Ticari antifouling boya
	Su iticilik bitim işlemi kimyasalı

2.2.2.3 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Çok Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması

Çok tabakalı kaplama yöntemi işlem adımları Şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12 Çok tabakalı kaplama yöntemi akış şeması

Çok tabakalı kaplama yönteminde kullanılan kimyasalların nano boyutta olması kimyasalların balık ağı üzerinde tutunması ve kaplanması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle kullanılacak olan ve boyutları 30µ civarında olan kimyasallar (mikrokapsül hariç) öncelikle Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi'nde (EMUM) yer alan Fritsch Pulverisette 7 marka yüksek enerjili öğütücüde 15 dakika boyunca öğütülmüş ve nano boyutlara (50 nm) düşürülmüştür.

Çok tabakalı kaplama yönteminde balık ağlarına istenen kimyasalların aktarılabilmesi amacıyla öncelikle yüzey yüklerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Bu amaçla zeta potansiyeli analizi ile aktarılabilecek kimyasalların yüzey yükleri belirlenmiştir. Zeta potansiyeli analizi ile ilgili ayrıntılar “Çok Tabakalı Kaplama Yönteminin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler” bölümünde belirtilmiştir. Daha sonra kimyasalların birikiminin sağlanabilmesi amacıyla balık ağları üzerinde katyonik özellikte yükler oluşturulmuştur. Çok tabakalı kaplama yönteminde yapıda katyonik yükler oluşturabilmek için öncelikle 1 gr/l’lik polietilenimin ile pH 10 olacak şekilde ön işlem yapılmıştır. İşlem uygulanacak balık ağları pH 10’da yapılan işlemin ardından 60°C’de etüvde kurutulmuştur.

Bütün kaplamalarda 16 tabaka ve 5 dakika bekleme süresi kullanılmıştır. Kaplamalar arasında 2 dakikalık ara durulamalar yapılmıştır. Kaplama sonrası 80°C’de kurutma ve 130°C’de fiksaj yapılmıştır. İşlem öncesi hazırlanan çözeltiler işlem için gerekli pH ayarlandıktan sonra 1 saat boyunca Hielsch Ultrasound Technology UP200S marka ve modelde ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Çok tabakalı kaplama yönteminde uygulanan ön işlem (Kişisel arşiv, 2019)

Çok tabakalı kaplama işleminde Tablo 2.4’te yer alan kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 2.4 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılan kimyasallar

Çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılan kimyasallar	Balık Ağı
	Ön işlem çok tabakalı kaplama
	Econea
	Econea kapsülleri(2:1)
	Bakır (I) oksit
	Çinko oksit
	Çinko borat

Zeta potansiyeli analizlerine göre hazırlanan reçeteler ise aşağıdaki gibidir.

- **Çinko Borat için zeta potansiyeli sonuçlarına göre;**

pH: 3 katyonik yapıda, pH: 11 anyonik yapıdadır. Hem anyonik hem de katyonik tabakada 10 g/l konsantrasyonda çinko borat kullanılmıştır. (Çinko borat / Çinko borat)₁₆

- **Bakır (I) Oksit için zeta potansiyeli sonuçlarına göre;**

pH: 12 anyonik yapıda, katyonik için yeterli değer görülememiştir. 10 g/l konsantrasyonda kimyasal kullanılmıştır. Anyonik tabakada CuO, katyonik tabakada ise polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Bakır (I) oksit /PDDA)₁₆

- **Kapsül için zeta potansiyeli sonuçlarına göre;**

pH: 11 anyonik yapıda, katyonik için yeterli değer görülememiştir. 10 g/l konsantrasyonda kapsül kullanılmıştır. Anyonik tabakada püskürterek kurutma yöntemi ile üretilen mikrokapsüller, katyonik tabakada polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Kapsül/PDDA)₁₆

- **Econea için zeta potansiyeli sonuçlarına göre;**

pH: 9-10 anyonik yapıdadır, katyonik yapı için yeterli değer görülememiştir. 10 g/l konsantrasyonda econea kullanılmıştır. Anyonik tabakada econea, katyonik tabakada ise polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Econea/PDDA)₁₆

- **Çinko oksit için zeta potansiyeli sonuçlarına göre;**

pH: 3'te katyonik yapı, pH: 11'de anyonik yapı bulunmuştur. 10 g/l konsantrasyonda çinko oksit kullanılmıştır. Hem anyonik hem de katyonik tabakada çinko oksit kullanılmıştır. (ZnO/ZnO)₁₆

2.2.2.3.1 Çok Tabakalı Kaplama Yönteminin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

Zeta Potansiyeli Analizi. Çok tabakalı kaplama kendiliğinden düzenlenmenin elektrostatik doğası nedeniyle, zeta potansiyelinin ölçümü her zaman süreç koşullarını anlamak ve tasarlamak için anahtar parametredir. Yüklü nanomalzemelerin yüzeyindeki polaritesi ve değeri, zeta potansiyel ölçümleriyle ortaya çıktığı gibi, performans ve işleme özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Uğur, 2010). Çok tabakalı kaplama işlemi için gerekli partikül çözeltileri % 0,1 konsantrasyonda, farklı pH değerlerinde (pH 3-5-7-9-11-13-14) hazırlanmış ve Malvern Nano ZS marka zeta potansiyel ölçüm cihazı ile zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

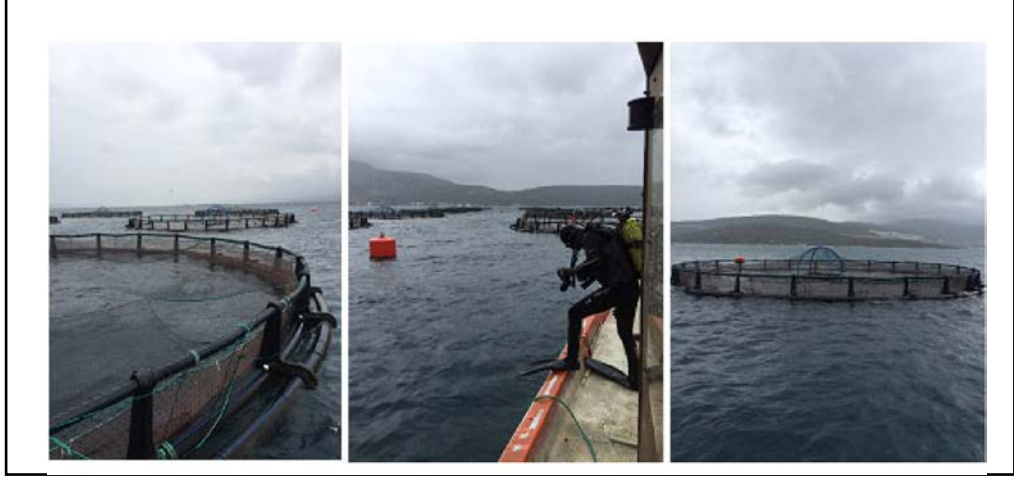
Taramalı Elektron Mikroskobu-(SEM) Analizi. Çok tabakalı kaplama işlemi sonrası kaplama yapılarının oluştuğundan emin olmak amacıyla görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Örnekler ile iletkenlik kazandırmak için 15 mA elektrik akımında 2 dakika süre ile altın ile kaplanmıştır. Ölçümler için Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss 300VP marka cihaz kullanılmıştır.

Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi-(EDS) Analizi. Çok tabakalı kaplama işlemi ile kaplama yapılmış balık ağlarının üzerindeki elementel bileşimlerinin analiz edilebilmesi amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Böylece balık ağına aktarılan kimyasalların yüzdesel olarak haritalanması yapılmıştır. Ölçümler için Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss 300VP marka cihaz kullanılmıştır.

Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi. Çok tabakalı kaplamaların oluşumu ve balık ağları üzerindeki varlığının kızılötesi spektrumunun değişimi yardımıyla belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümü yapılacak numuneler potasyum bromür (KBr) bileşiği ile karıştırılmış ve basınç altında sıkıştırılmıştır. KBr ile çok tabakalı film oluşumu için kullanılmış olan nanopartiküllerin ve ATR ile balık ağı üzerindeki filmlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Karışımın $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki spektrumları ölçülmüştür. FT-IR analizi Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Thermo scientific NICOLET iS10 cihazında gerçekleştirilmiştir.

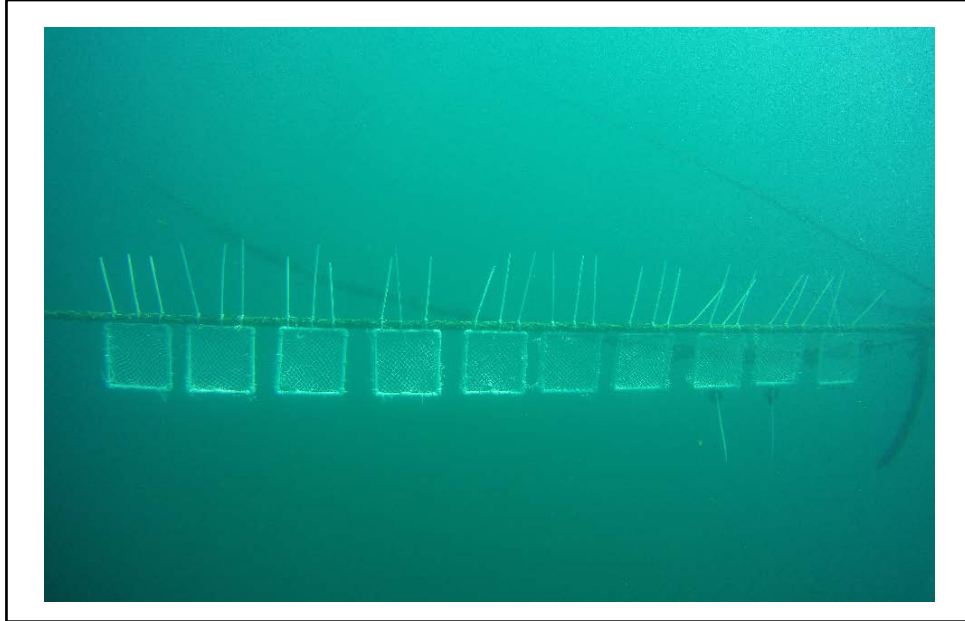
2.2.3 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları ve Antifouling Etkinliklerinin Değerlendirilmesi

Denizaltı çalışmalarında kafes ağına fouling organizmalar tutundukça, ağı göz açıklıkları kapanmakta ve kafes içi ile dışı arasındaki su sirkülasyonu giderek azalmaktadır. Bu durum kafes içindeki oksijen miktarının azalmasına ve balıkların ölmesine neden olmaktadır. Bu nedenle yapılan işlemlerin denizaltında değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir. Tez çalışması kapsamında kimyasal işlem uygulanan balık ağlarının antifouling etkinliklerinin deniz ortamında değerlendirilebilmesi amacıyla, balık ağları 30x30 cm boyutlarında PVC çerçevelere gerilerek denizaltına indirilmiştir. Denizaltı çalışmalarında kaybolmaması için çerçevelerin içi kumla doldurulmuş ve ağırlığının artması sağlanmıştır. Bu çalışmalar, Balıklıova'da bulunan bir balık çiftliğinde ($38^{\circ}27'31.7''\text{N}$ $26^{\circ}36'58.1''\text{E}$) gerçekleştirilmiştir. Gerçek bir balık çiftliğinde (Şekil 2.14) denizaltı çalışmalarının yapılması antifouling etkinliği daha gerçekçi analiz edilmesini sağlamıştır.



Şekil 2.14 Denizaltı çalışmalarının gerçekleştirildiği balık çiftliğinden görüntüler (Kişisel arşiv, 2019)

Saha çalışmaları fouling organizmaların çoğalma dönemi olan Haziran – Aralık (2018-2019) ayları arasında gerçekleştirilmiştir. Bu dönemde deniz suyu sıcaklığı 19-25°C arasında değişmiştir. Denizaltı çalışmalar yaklaşık 5 m’lik bir derinlikte gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu alandaki tuzluluk oranı yaklaşık %35 ve çözülmüş oksijen seviyesi 5-6 mg/L civarındadır. 6 aylık süreç boyunca denizaltı çalışmaları yapılan ağların belirli periyotlarda (ayda bir olmak üzere) AEE Lyfe Titan Aksiyon Kamerası ile denizaltı görüntüleri alınmıştır (Şekil 2.15).

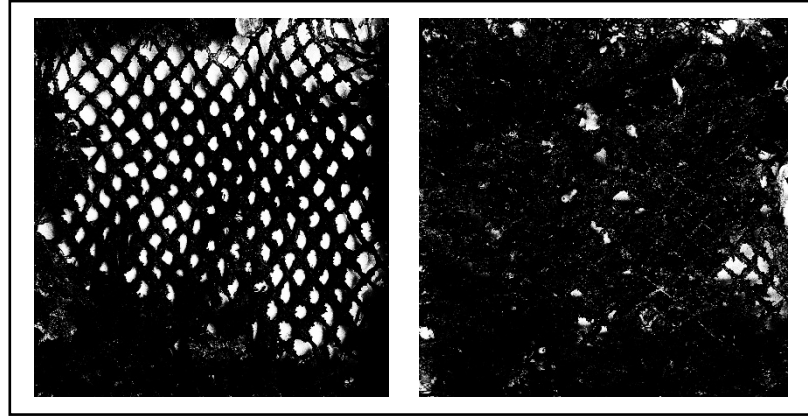


Şekil 2.15 Balık ağlarının denizaltıdan yerleşim şekilleri (Kişisel arşiv, 2019)

2.2.4 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması

Farklı işlemler ile antifouling özellik kazandırılmak istenen balık ağlarının görüntü analizlerinin gerçekleştirilmesi ve yapılan işlemlerin etkinliğinin incelenebilmesi için yapılan en önemli analizlerden birisidir. Bu amaçla, denizaltı çalışmalarında balık ağlarından alınan görüntüler ile Matlab programı üzerinden görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Görüntü analizi, gelişmiş bir görüntü elde etmek veya görüntüden bazı bilgiler elde etmek için görüntü üzerinde bazı işlemleri gerçekleştirmenin bir yöntemidir. Girdinin bir görüntü olduğu ve çıktının bu görüntü ile ilişkili görüntü veya karakteristikler / özellikler olabileceği bir tür sinyal işleme türüdür. Günümüzde görüntü işleme, hızla büyüyen teknolojiler arasında bulunmaktadır (Gonzalez, 2018).

Görüntülerin işlenebilmesi için denizaltı çalışmaları biten balık ağlarının beyaz bir fonda fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen fotoğraflar program üzerinde siyah beyaz görüntü (binary image) şekline çevrilmiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Görüntü analizi ile elde edilen görüntüler (Kişisel arşiv, 2019)

Bu fotoğraflarda yer alan ve göz açıklığı bulunan bölgeler beyaz pikseller, biyofouling olayı nedeniyle kapalı olan bölgeler siyah pikseller ile temsil edilmektedir. Ağların göz açıklık oranının hesaplanabilmesi için aşağıda yer alan eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Ağ göz açıklığı (\%)} = \frac{\text{Beyaz piksel sayısı}}{\text{toplam piksel sayısı}} \times 100 \quad (2.3)$$

Görüntü analizi ile balık ağlarının göz açıklık oranı objektif olarak değerlendirilebilmiştir.

2.2.5 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi

Denizaltında uzun süre kalan balık ağlarının mukavemetlerini bu süreçte korumaları kafes yetiştiriciliği yapılan sistemler için oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, balık ağlarının saha çalışmaları öncesinde ve sonrasında mukavemet ve kopma uzaması değerleri ölçülmüştür. Bu amaçla DYNA 300 DP marka mukavemet cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.17 Dyna 300 DP marka mukavemet cihazı (Buraschiitalia, 2019)

Şekil 2.17’de yer alan cihazın balık ağları gözleri arasına yerleştirilen kancası ile balık ağlarının ağ gözleri koparılmakta ve koparılması için gereken yük ve kopana kadar geçen sürede ağın maksimum uzama değeri ekranda gösterilmektedir. Mukavemet ve uzama analizlerinin gerçekleştirilmesi için ağın 10 farklı yerinden ölçüm alınarak ortalama değerleri hesaplanmıştır.

2.2.6 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi

Balık yetiştiriciliğinde kullanılan ağların fouling organizmalarca kaplanması ağların ağırlığının artmasına ve balık ağlarının kopmasına neden olabilmektedir. Bu durum yetiştiricilikte karşılaşılan en büyük sorunlardan birisidir. Denizaltı çalışmaları sonrasında balık ağlarında meydana gelen ağırlık değişimlerinin analiz edilmesi büyük önem taşımaktadır. Biyofouling olayının en az olduğu ağlarda ağırlık artışının en az olması beklenmektedir. Bu nedenle balık ağlarının denizaltı denemelerinden önce ve sonra ağırlık değişimleri hassas terazi ile incelenmiştir.

2.2.7 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makroorganizmaların Analiz Edilmesi

Denizaltı çalışmaları sonrasında deneme yapılan balık ağları üzerinde tutunan makrofouling organizmalar incelenmiştir. Bu amaçla denizden çıkarılan balık ağları üzerinde biyofouling olayı sonrasında birikmiş olan makroorganizmalar pens yardımı ile toplanmıştır. Alınan örneklerin bozunmaması için formaldehit çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.

Toplanan makroorganizmaların görüntüleri alınmış ve literatürde yer alan bilgiler ile organizmaların hangi gruba ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.18 Balık ağları üzerinden alınan makroorganizmalar (Kişisel arşiv, 2019)

Gerekli numuneler alındıktan ve ölçümler yapıldıktan sonra balık ağıları su-jet basıncı cihazı kullanılarak temizlenmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Balık ağlarının su-jet basınç cihazı ile temizlenmesi (Kişisel arşiv, 2019)

2.2.8 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Maliyetlerinin Kıyaslanması

Yetiştiricilikte karşılaşılan ve önlenmesi büyük bir önem arz eden biyofouling olayı yetiştiricilik sistemlerine büyük zararlar vermekte, para ve iş kaybına neden olmaktadır. Türkiye’de halen kullanılmakta olan toplam boya miktarı yaklaşık 20 milyon ton olarak karşımıza çıkmaktadır. Kullanılan antifouling boyaların büyük bir çoğunluğu Norveç, İrlanda, İngiltere, Hollanda, Belçika, İspanya ve Portekiz gibi Avrupa ülkelerinden temin edilmektedir. Bu boyaların fiyatların 10 \$/kg ile 50 \$/kg arasında değişiklik göstermektedir. Bu kapsamda balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması amacıyla tez çalışmasında kullanılan kimyasalların maliyet analizleri gerçekleştirilmiş ve sektör ile kıyaslamaları yapılmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

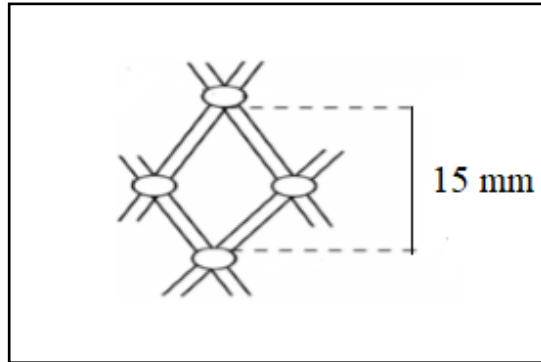
3.1 Balık Ağının Yapısal Özellikleri

Balık çiftliklerinde farklı balıkları birbirinden ayırmak için su altında kalabilecek kafesler kullanılmaktadır. Bu kafesler suyun için bir duvar işlevi görmekte ve balıkların arasına farklı canlıların ya da farklı tür balıkların girmesini engellemektedir. Bu “çevirme” işi balık ağları ile yapılmaktadır. Tez çalışması kapsamında kullanılan UHMWPE balık ağlarının yapısal özelliklerinin analiz edilmesi için gramaj ve göz açıklığı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan balık ağının yapısal özellikleri Tablo 3.1’de yer almaktadır.

Tablo 3.1 Kullanılan balık ağının yapısal özellikleri

Hammadde	Göz Açıklığı (mm)	Gramaj (g/m ²)
UHMWPE	15	275,80 ± 3,2

Balık ağlarına ait göz açıklığının gösterimi Şekil 3.1’de yer almaktadır.



Şekil 3.1 Kullanılan balık ağının göz açıklığı

Tez çalışması kapsamında kullanılan UHMWPE balık ağının yapısı Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Tez kapsamında kullanılan balık ağı (Kişisel arşiv, 2018)

UHMWPE balık ağlarının elde edilen veriler ışığında m^2 ağırlıkları hafif ve göz açıklıkları küçüktür. Bu durum, balık çiftliklerinde kafes yetiştiriciliğinde kullanılabilmesi için uygun nitelik balık ağları olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, uygulanan örgüye göre düğümsüz ağ kullanılmıştır. Ağ kafes sistemlerindeki operasyonlar içinde sıklıkla yapılan ağ değiştirme işleminin düğümsüz ağda, düğümlü olana oranla daha kolay olması sektörde bu ağların yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır.

3.2 Mikro kapsül Çalışmaları

3.2.1 Mikro kapsül Üretimi ve Verim Hesaplaması

Püskürterek kurutma yöntemine göre üretilen ve etkin madde olarak econeanın kullanıldığı mikro kapsül denemeleri Tablo 3.2’de yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında 2:1, 4:1 ve 8:1 Etil selüloz (EC): Econea (w/w) oranlarında kapsül üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin kapsüllerin verim hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Verim hesaplamaları yapılırken basit verim hesaplaması yapılarak, giren ürün ağırlıkları ile elde edilen kapsüllerin ağırlıkları arasındaki bağıntı kullanılarak verim hesaplanmıştır.

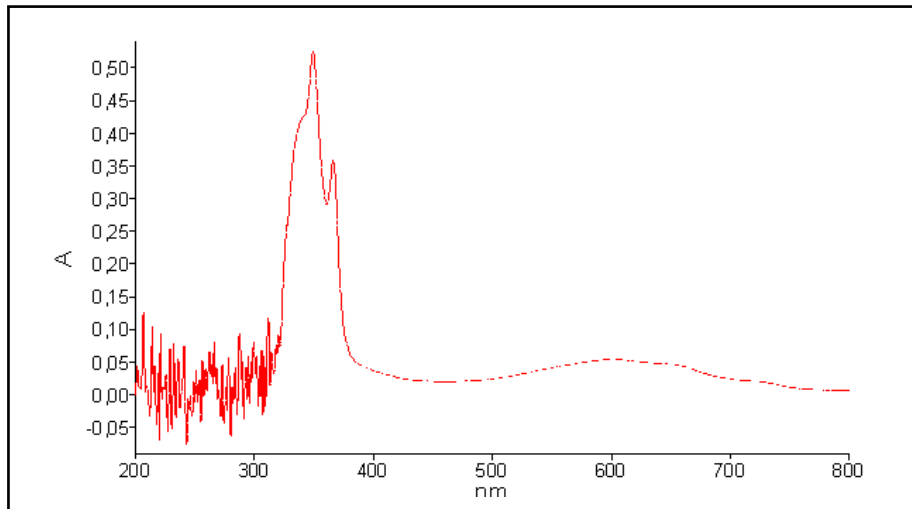
Tablo 3.2 EC: Econeae kapsül çalışmaları ve verim oranları

EC: Econeae (w/w)	Verim (%)
2:1	65,3 ± 5,4
4:1	25,4 ± 2,8
8:1	15,0 ± 1,7

Püskürterek kurutma yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin üretim verimi değışiklik göstermiştir. Kapsüllerin verimleri % 15,0 ila 65,3 (w/w) arasında değışmektedir. Econeae etkin maddesi ile 3 farklı oranda üretilen kapsüllerin verim değeri incelendiğinde en yüksek verime sahip kapsülün 2: 1 (w/w) orana sahip olan mikrokapsüllerin olduğu sonucuna varılmıştır. Kabuk malzemesinin (etil selüloz) oranı arttıkça, kabuk malzemesi mikrokapsül oluşturmak için yeterli etkin maddeye (econeae) sahip olmadığından mikrokapsülleme verimi düşme eğilimindedir.

3.2.2 Mikrokapsül Etkin Madde Tayini

Econeae içeren kapsüllerin taşıdığı etkin madde miktarını tespit edebilmek için UV-Vis spektrofotometre ile analizler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kabuk materyali olan etil selüloza ait absorbands değeri de belirlenmiş ve etkin madde tayininde etil selülozun herhangi bir etkisi olup olmadığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda, etil selüloza ait absorbands grafiğı Şekil 3.3'te yer almaktadır.



Şekil 3.3 Etil selüloza ait absorbands grafiğı

Etil selüloza ait absorbands grafiği incelendiğinde etil selülozun yaklaşık olarak 350 nm dalga boyunda bir girişim yaptığı tespit edilmiştir. Econeanın 296 nm dalga boyunda girişim yaptığı daha önce tespit edilmişti. Bu kapsamda; 296 nm’de etil selülozun elde edilen verileri herhangi bir şekilde etkilemediği belirlenmiştir.

Etkin madde tayininde; kabuk maddesinin tamamen çözünmesi ile açığa çıkan etkin maddenin spektroskopik olarak ölçülmesi sağlanmıştır. Etil selüloz kapsüllerin içerisindeki econea miktarlarının absorbandsı ve bu sonuçtan yola çıkarak hesaplanan konsantrasyon değerleri Tablo 3.3’te yer almaktadır

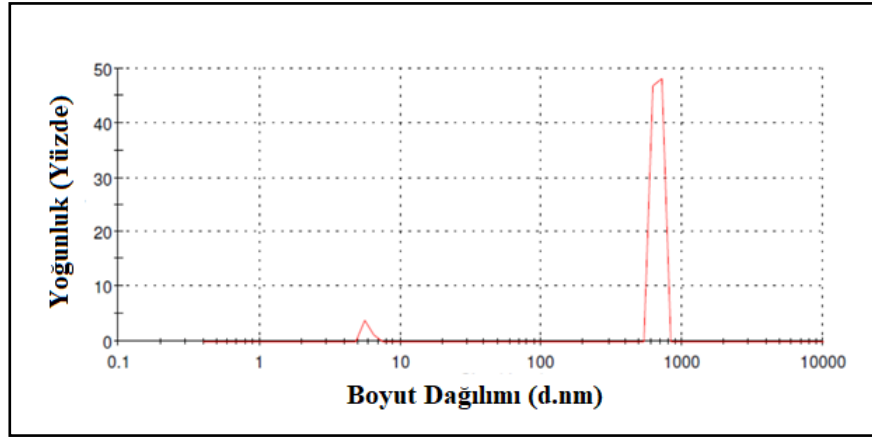
Tablo 3.3 EC: Econea kapsül etkin madde tayini

Kapsül	Absorbans (296 nm)	Konsantrasyon (μM)
2:1	0,987	122,74 $\pm$ 3,47
4:1	0,785	96,53 $\pm$ 2,18
8:1	0,514	48,00 $\pm$ 1,45

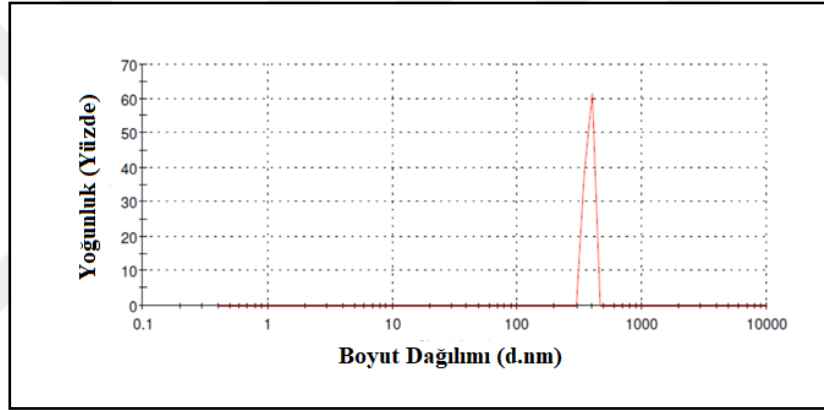
296 nm’de alınan ölçümler incelendiğinde; kapsül içerisindeki etkin maddenin konsantrasyonu arttıkça bu dalga boyunda vermiş olduğu absorbands değeri ve dolayısıyla konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Kapsül oluşum aşamasında kullanılan etkin madde oranının azalması ile kapsül içerisinde bulunan etkin maddenin doğrusal olarak azaldığı görülmüştür. Bu durumda, etkin maddenin kapsülasyonunun başarı ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

3.2.3 Partikül Boyutu Analizi

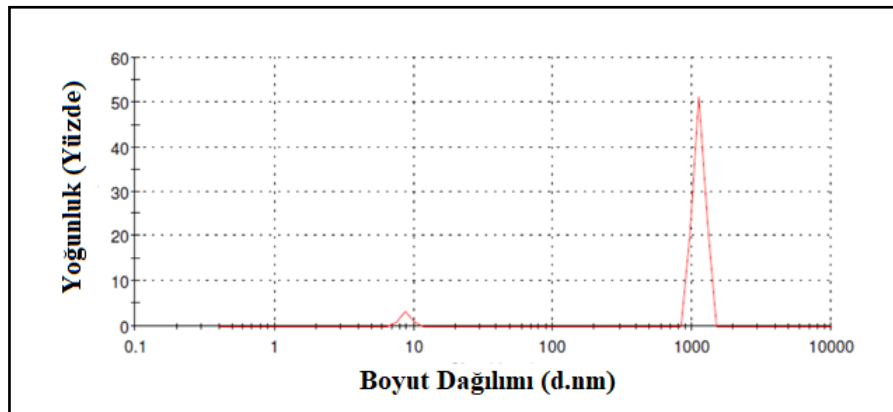
Mikrokapsüllerin ortalama partikül boyutu lazer kırınım yöntemi ile belirlenmiştir ve değişen polimer: aktif madde oranlarına bağlı olarak kapsüllerin boyutunda değişiklikler gözlenmiştir. Mikrokapsüllerin parçacık boyutu dağılım grafikleri Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6’da yer almaktadır.



Şekil 3.4 2:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı



Şekil 3.5 4:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı



Şekil 3.6 8:1 EC: Econe (w/w) oranı ile üretilen kapsül örneği için partikül boyut dağılımı

Farklı oranlarda üretilen kapsüllerin parçacık boyutu analizi değerlendirildiğinde, üretilen 4: 1 (w/w) kapsüllerin parçacık boyutunun 3,753 µm ve yüksek oranda homojenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Üretilen 2: 1 ve 8: 1 kapsüllerin partikül büyüklüğünün ise sırasıyla 6,582 µm ve 11,526 µm olduğu belirlenmiştir. 2:1 ve 8:1 oranındaki econea esaslı kapsüllerin de homojen olarak dağıldığı ancak standart sapmalarının yüksek olduğu (2:1 için % 48,6 ve 8:1 için % 110) gözlenmiştir.

Standart sapmalarının yüksek olması mikrokapsüllerin belirli bir oranda aglomere olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.

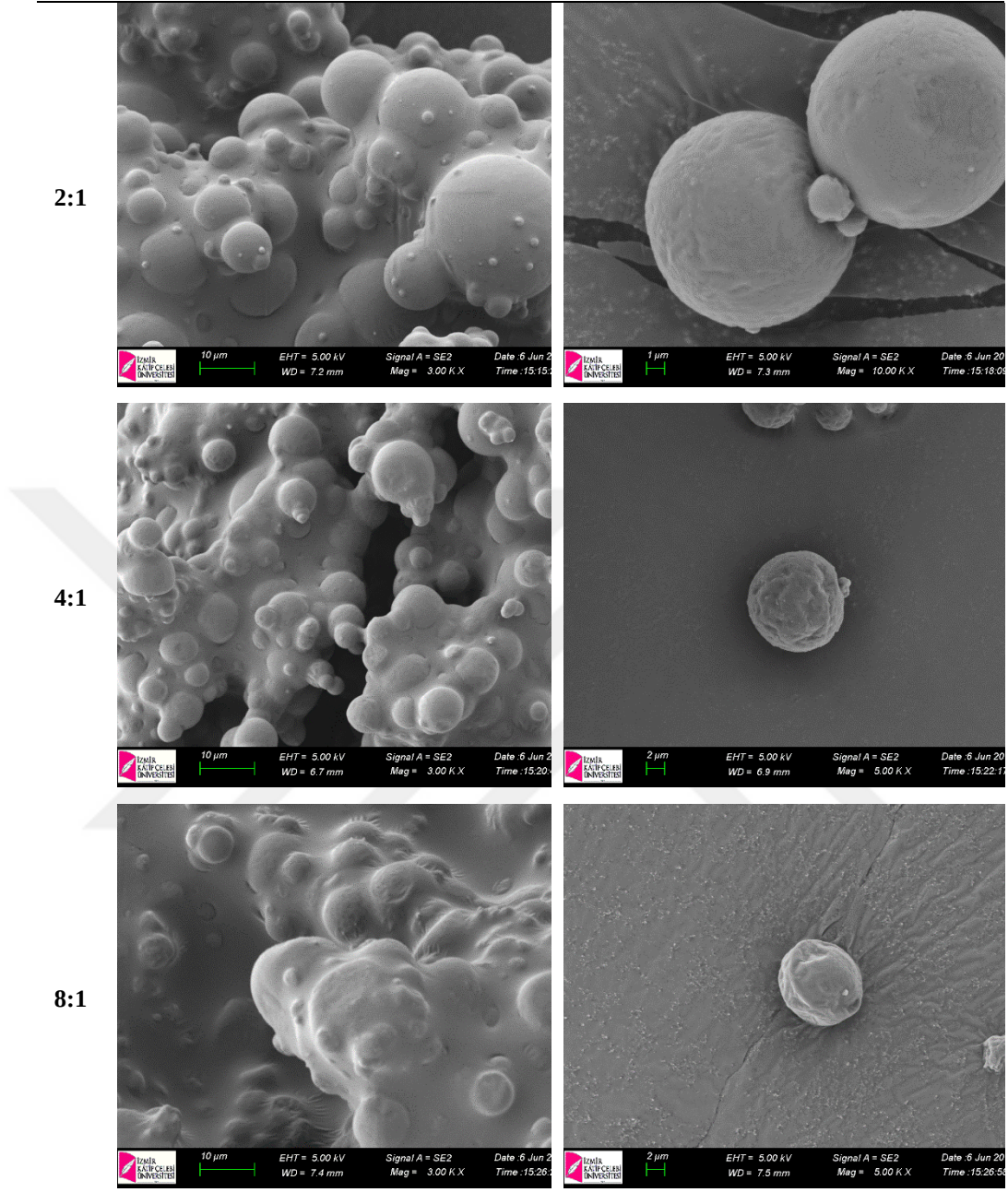
Elde edilen veriler sonucunda 4:1 EC: Econea oranı ile üretilen mikrokapsülün boyut dağılımının en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir.

3.2.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen kapsüllerin şekillerinin ve yüzey morfolojilerinin tespit edilebilmesi amacıyla 3000 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri alınmıştır. Üretilen kapsüllerin görüntüleri Tablo 3.4'te yer almaktadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen bazı kapsüllerin küresel formda olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 2:1 EC: Econea kapsüllerine ait SEM görüntülerinde elde edilen kapsüllerin daha küresel formda olduğu görülmektedir. Ancak genel olarak bazı kapsüllerin aglomere olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kapsüllenemeyen etkin maddenin kapsüller etrafında birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3.4 Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri

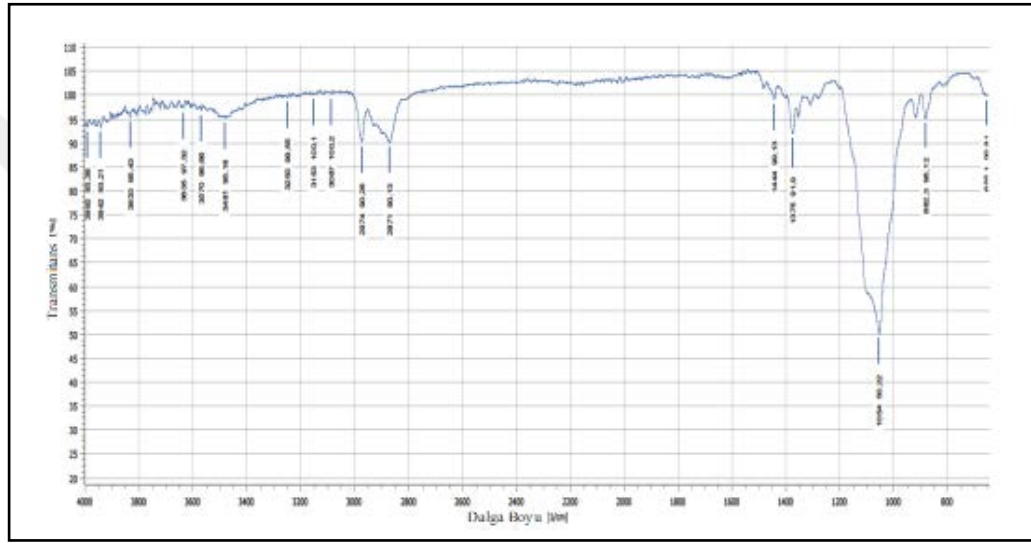


Bununla birlikte, özellikle 8: 1 (w/w) oranında üretilen mikrokapsüllerin mikrografları incelendiğinde, bütün partiküllerin morfolojik olarak küresel görünmediği gözlenmiştir. Üretim sırasında hazırlanan polimer çözeltisinin sıcak hava kabinegirdiğinde ve sonrasında ani çözücü buharlaşması nedeniyle bazı mikrokapsüllerin merkezinin çöktüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan, kapsüllerde econe kaynaklı çöküşün en büyük nedeninin kapsüllenemeyen aktif maddenin kabuk malzemesi üzerinde birikmesi olduğu düşünülmektedir. Mikrokapsüllerin SEM

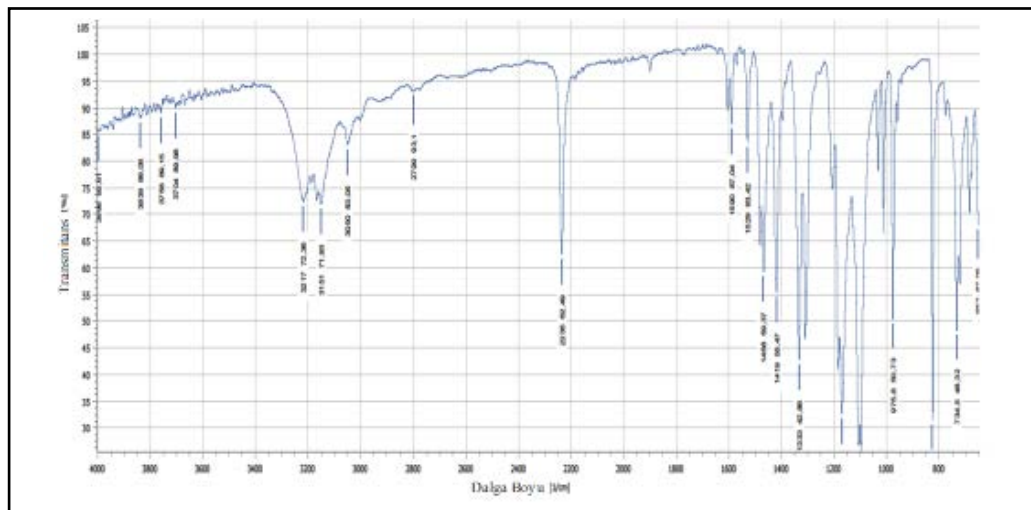
görüntülerine göre, homojen ve küresel kapsüller elde etmek için optimum econea içeriği 2: 1 ve 4:1 oranlı mikrokapsüllerde görülmüştür.

3.2.5 FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

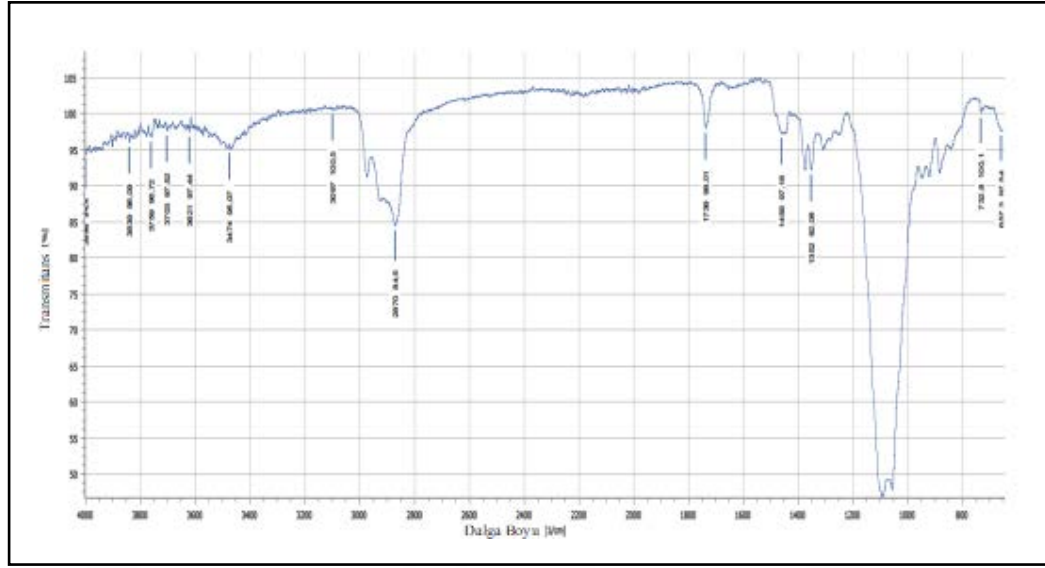
EC: Econea kapsüllerine ve bu kapsüllerin ham maddelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 3.7-3.11’de yer almaktadır.



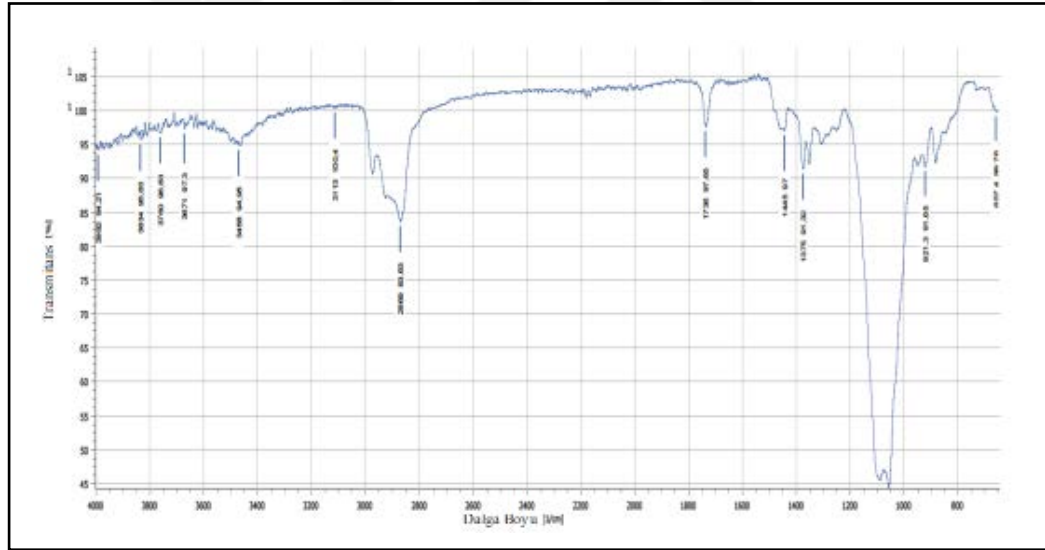
Şekil 3.7 Etil selüloza ait FT-IR spektrumu



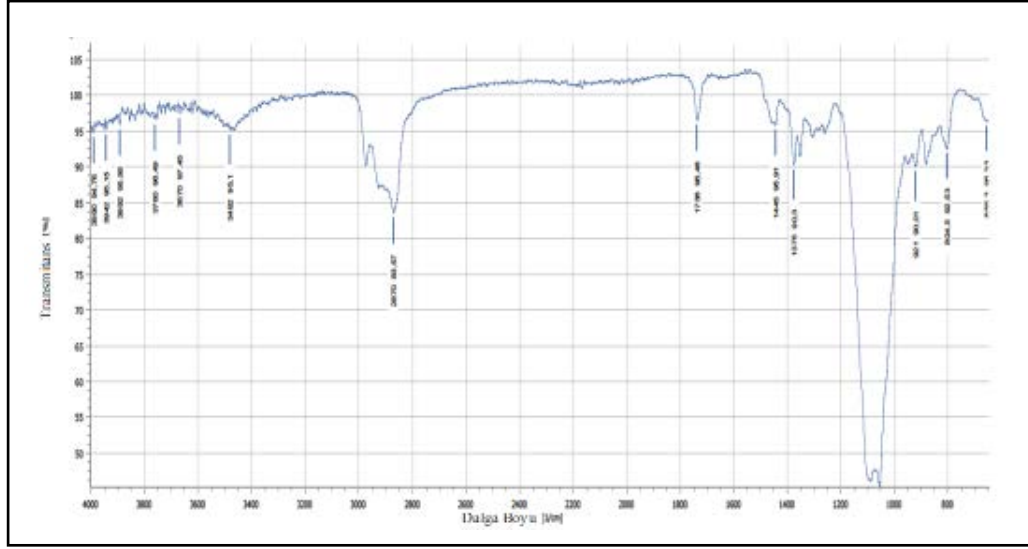
Şekil 3.8 Econea etkin maddesine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.9 EC: Econe 2:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.10 EC: Econe 4:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.11 EC: E-conea 10:1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumu

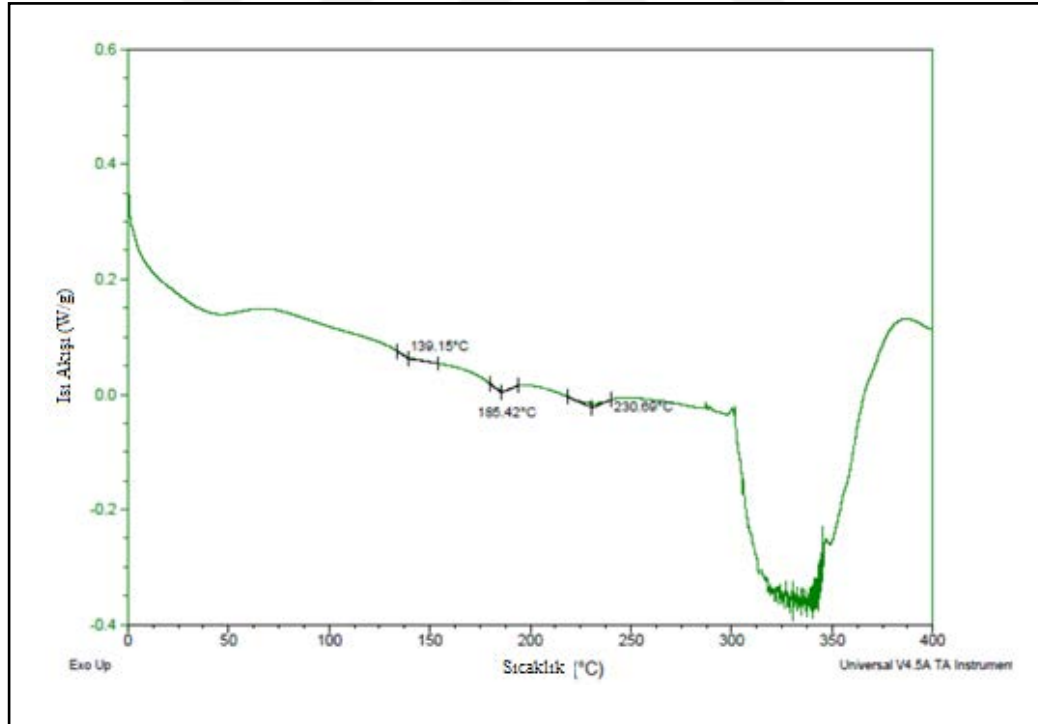
Etil selüloza ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 2870 cm^{-1} ve 2973 cm^{-1} 'de C-H bandının ve 1054 cm^{-1} 'de -C-O-C- bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. E-conea etkin maddesinin FT-IR spektrumları da literatürle örtüşmekte ve e-conea biyositinin yapısal nitril ($\text{-C}\equiv\text{N}$) fonksiyonel grubu 2233 cm^{-1} 'de görülmektedir. $3357\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ bandında aminler, amidler, O-H bağları tespit edilmiştir. E-conea kimyasalına ait FT-IR grafikleri incelendiğinde; $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler yapıdaki eter varlığını (R-O-R) göstermektedir. Yine çift yoğun bantları gösteren CF_3 bantları tespit edilmiştir. $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonlara bağlı hidrojenler ($=\text{C-H}$) nedeniyle gözlenmiştir. $1600\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise C-N titreşimlerini belirtmektedir. Ayrıca, yaklaşık 827 cm^{-1} dalga boyunda bir dar bantta C-Cl (ikameli benzen) bağları tespit edilmiştir (Silva ve diğer., 2018).

Kapsüllere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde temel olarak etil selüloza ait pikler tespit edilmiştir. Kapsüllerin tamamında yaklaşık 2870 cm^{-1} ve 2973 cm^{-1} dalga boyunda C-H bandı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, etil selüloz ve e-conea kimyasalında aynı bantta yer alan bazı bantların % geçirgenlik değerinde artış gözlemlenmiştir. Örneğin; $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 'de eter varlığının (R-O-R) ve yine çift yoğun bantları gösteren CF_3 bantlarının ortak girişimi nedeniyle bu bantlarda % geçirgenlik artmıştır. E-coneaya ait bazı piklerin ise e-conea etkin maddesi kapsüllendiği ve kabuk materyali olarak etil selüloz ile kaplandığı için geçirgenliğinin

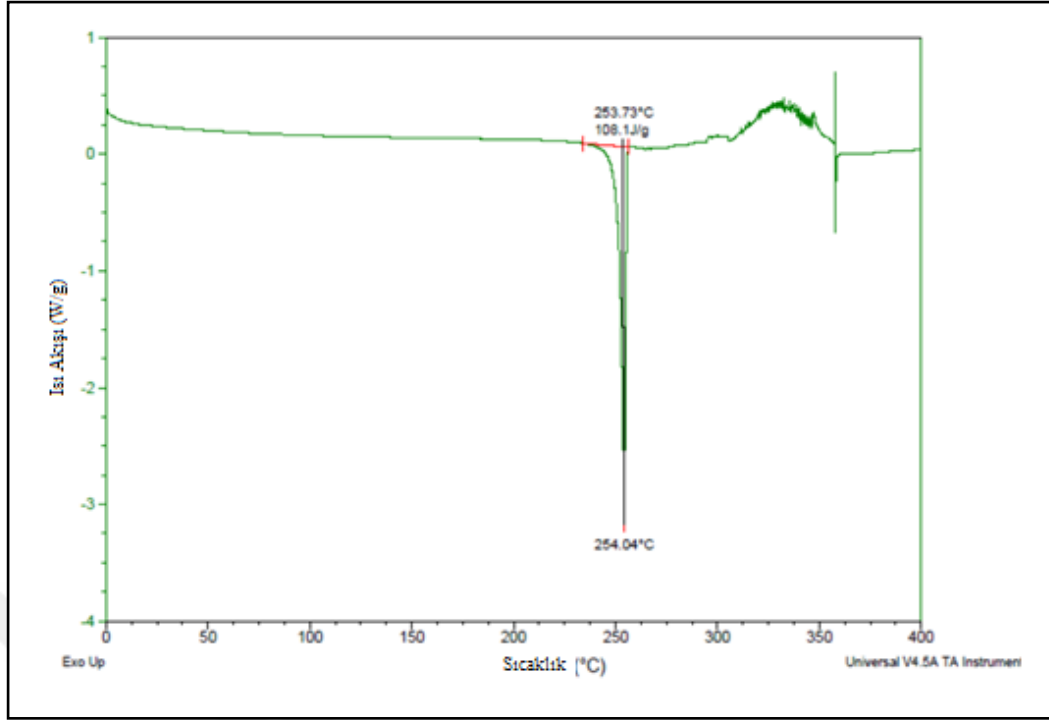
azaldığı ya da yok olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; econea biyositinin yapısal nitril ($-C \equiv N$) fonksiyonel grubu olan ve 2233 cm^{-1} 'de görülen bandın kapsüllere ait FT-IR diyagramlarında görünmediği tespit edilmiştir. Bu durum kapsüllemenin başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca; etil selüloza ait FT-IR pikleri kayma göstermekte ve econea etkin maddesinden kaynaklı bazı yeni pikler gözlenmektedir. Bu durumun kapsül işlemi sonucunda oluştuğu ve econeaya ait piklerin etil selülozun FT-IR bantları içerisinde kaydığı düşünülmektedir. Econea kaynaklı görülen piklerin ise kapsüllemeyen etkin maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2.6 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Analizi

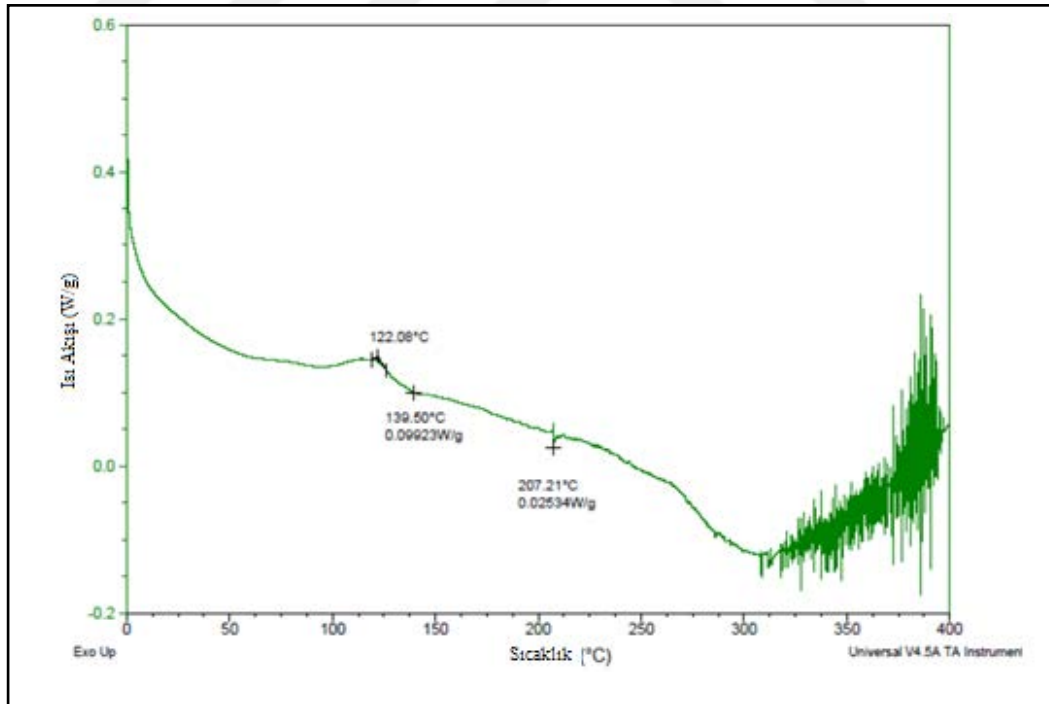
Tez çalışması kapsamında üretilen econea içeren kapsüllerin, econea ve etil selülozun DSC sonuçları sırasıyla Şekil 3.12-3.16'da verilmiştir.



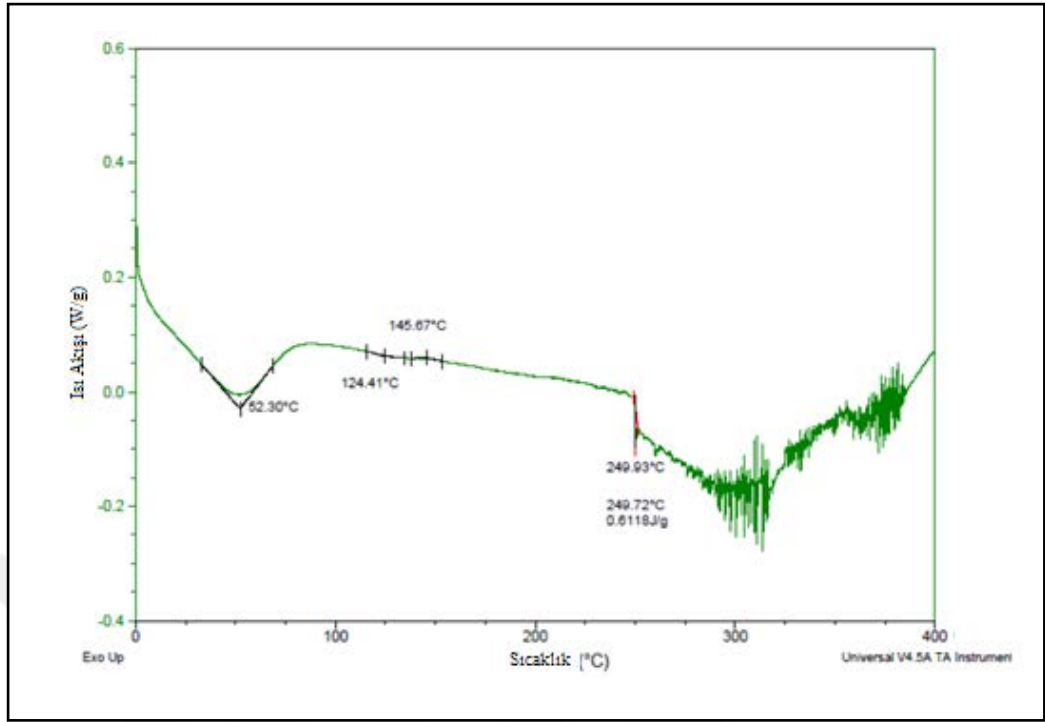
Şekil 3.12 Etil selüloza ait DSC analizi



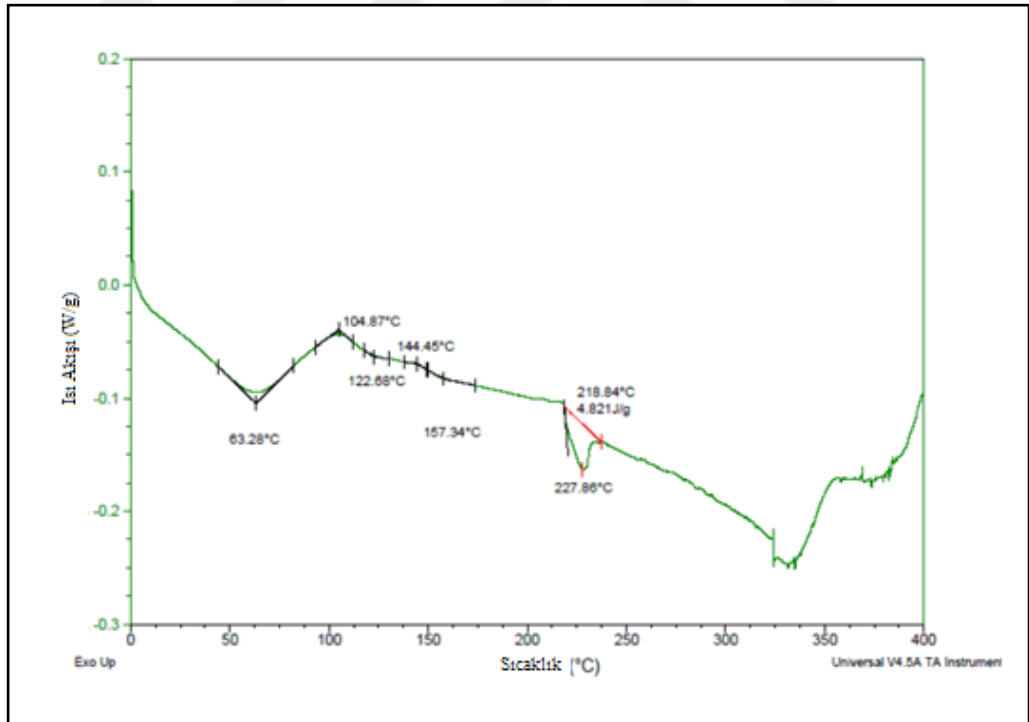
Şekil 3.13 Econeal'a ait DSC analizi



Şekil 3.14 EC:Econeal 2:1 kapsüllerine ait DSC analizi



Şekil 3.15 EC:Econea 4:1 kapsüllerine ait DSC analizi



Şekil 3.16 EC:Econea 8:1 kapsüllerine ait DSC analizi

DSC analizi, üretilen kapsüllerin termal özelliklerini araştırmak, etkin madde ve yüklü kapsüllerin termal eğrilerindeki fark edilebilir varyasyonlar yoluyla kapsülleme işleminin başarısını niteliksel olarak doğrulamak için gerçekleştirilmiştir. Sigma Aldrich verilerine dayanarak etil selüloza ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yaklaşık 155°C civarında, literatür doğrultusunda econeaya ait erime sıcaklığı yaklaşık olarak 249°C beklenmektedir. Kabuk materyali ve etkin maddenin birleşiminden elde edilen örneklerin termogramları analiz edilmiş, kapsüllenen etkin maddeye ait diyagramların kabuk materyali olarak kullanılan etil selüloz diyagramına yakın olduğu tespit edilmiştir. Preparatların piklerindeki bu durumun kapsülasyon sonrasında ev sahibi molekülün boşluğu dışında etkin maddenin neredeyse kalmadığına ve kapsül oluşumunun gerçekleştiği sonucuna varmamıza neden olmuştur.

DSC faz değişim entalpileri (2.2)'de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

Tablo 3.5 Econea içeren örneklerin kompleksleşme miktarları

Kapsül	c	ΔH_i	ΔH_0	Kompleksleşme
	%	J/g	J/g	%
2:1 EC: Econea	33,33	-	-	100,00
4:1 EC: Econea	20,00	0,6118	249,72	98,78
8:1 EC: Econea	11,11	4,821	218,84	80,17

Kabuk materyali ve etkin madde birleşiminden elde edilen örneklerin termogramları analiz edilmiş, özellikle 2:1 oranındaki kapsüller için önemli bir ısı değişim ve buna bağlı bir pik gözlenmemiştir. Etkin maddenin piklerindeki bu kaybın kapsülasyon sonrasında kabuk materyalinin boşluğu haricinde etkin maddenin kalmadığına ve yüksek oranda kompleksleşmenin gerçekleştiği sonucuna varmamıza neden olmuştur.

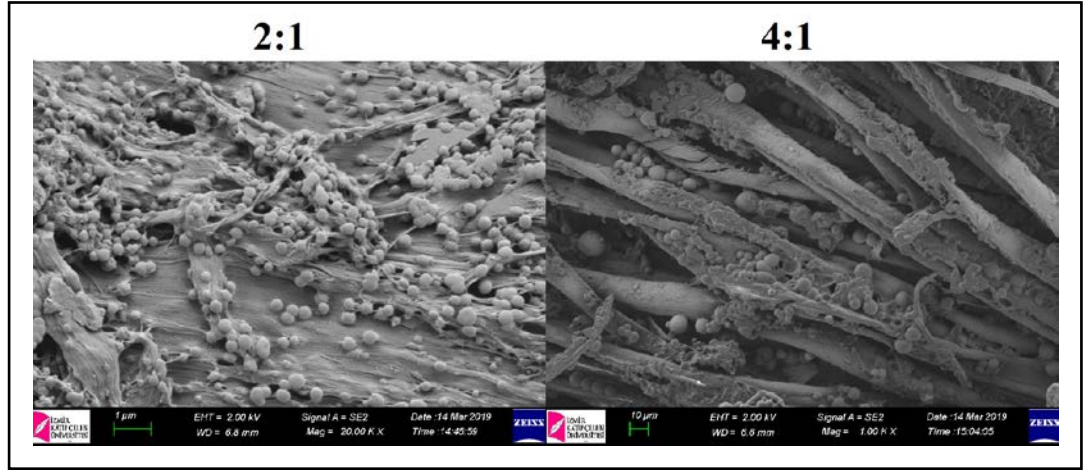
Econea içeren kapsüllerin kompleksleşme oranları incelendiğinde, etkin maddenin başarılı bir şekilde kapsüllendiği tespit edilmiştir. Tablo 3.5'te yer alan hesaplamalara göre en yüksek kompleksleşme oranının %100 ile 2:1 EC: Econea içeren kapsüllerde olduğu tespit edilmiştir. 4:1 oranında üretilen kapsüllerin de %98,78 gibi yüksek bir

oranda kompleksleştigi belirlenmiştir. Yapılan daha önceki çalışmalara da paralel olarak (SEM, partikül boyut analizi vb.) kapsül oluşum yüzdesi en düşük olan kapsül oranı ise %80,17 ile 8:1 oranında üretilen kapsüller olduğu belirlenmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonuçlarına göre, saha çalışmalarında kullanılmak üzere 2:1 ve 4:1 EC: Econe (w/w) oranlı mikrokapsüller tercih edilmiş ve balık ağlarına uygulanmıştır. SEM görüntüleri ve DSC analizlerine göre kapsüllerin şekilleri, kompleksleşme oranı en iyi olan ve uzun süreli bir etki elde edilmesi istendiği için etkin madde oranı en yüksek olan 2:1 kapsülleri optimum kapsül olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, partikül boyut dağılımının daha homojen olması nedeniyle 4: 1 oranlı kapsüllerin de denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3 Kapsüllerin ve Diğer Kimyasalların Daldırarak Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması ve Saha Çalışmaları

Elde edilen kapsüller ve kullanılan diğer kimyasallar (çinko borat, çinko oksit, bakır (I) oksit, kapsüllenmemiş econea, su iticilik bitim işlemi kimyasalı, poliüretan binder, akrilik binder ve ticari antifouling boya) daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılmıştır. Saha çalışması yapılmak üzere seçilen 2:1 ve 4:1 oranlı mikrokapsüllerin balık ağlarına aktarıldıktan sonra çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.17’de görülmektedir.

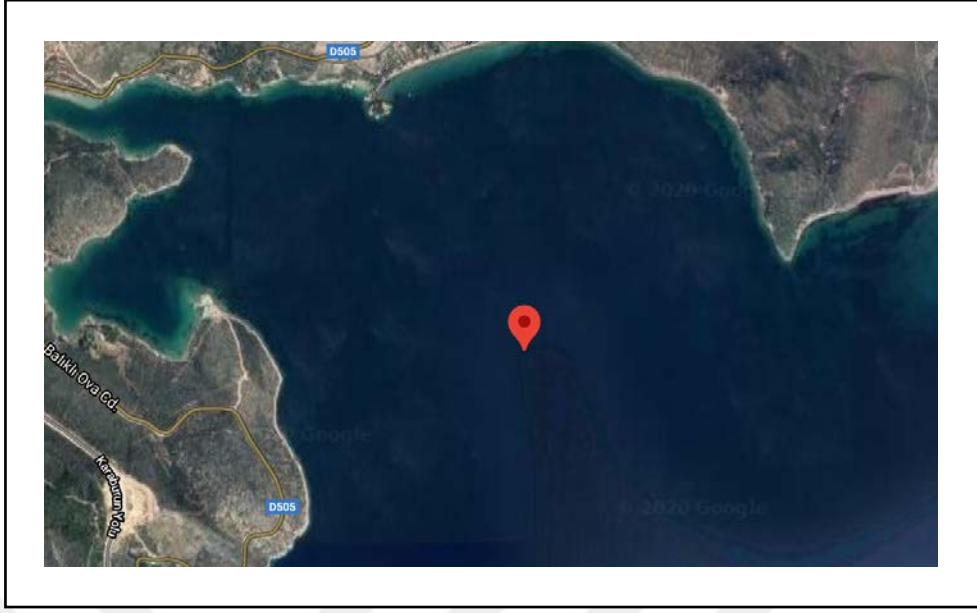


Şekil 3.17 Mikrokapsüllerin balık ağlarına uygulandıktan sonra SEM görüntüleri

SEM görüntülerine incelendiğinde elde edilen mikrokapsüllerin balık ağlarına başarılı bir şekilde aktarıldığı görülmektedir. Kapsüllerin aktarılmasında kullanılan yüzey aktif madde kapsüllerin çözelti içerisinde homojen olarak dağıtılmasına yardımcı olmuştur. Ayrıca aktarılan kapsüllerin genel olarak tüm ağa yayıldığı ve küresel formlarını koruduğu tespit edilmiştir. Kapsül üretimi sonrasında kapsüllere ait SEM görüntülerine benzer şekilde özellikle 4:1 EC: Ecomea oranında aktarılan kapsüllerin balık ağı üzerinde daha çok aglomere olduğu görülmektedir. Ancak yapılan SEM analizi sonucunda; her iki kapsülün de daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına başarılı bir şekilde aktarıldığı ve balık ağlarının yüzeyini kapladığı tespit edilmiştir.

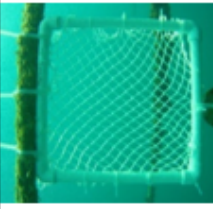
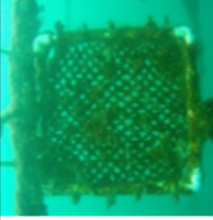
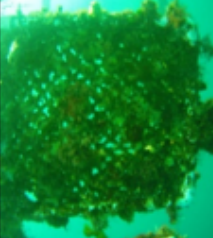
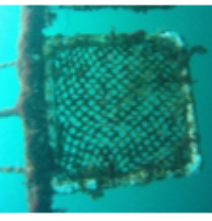
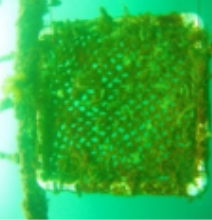
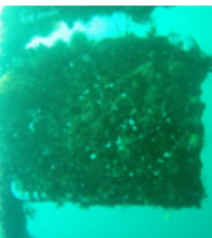
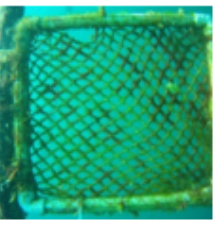
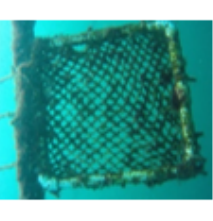
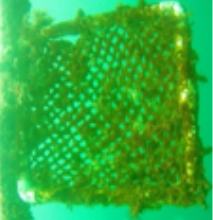
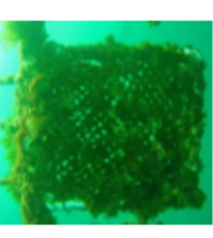
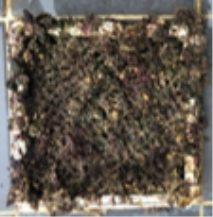
3.3.1 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması

Daldırarak kaplama yöntemi ile işlem görmüş balık ağlarının antifouling etkinliklerinin incelenebilmesi için balık ağları hazırlanan çerçevelere gerilerek 6 aylık bir süre boyunca (Haziran-Aralık 2018) denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiş ve AEE Lyfe Titan Aksiyon Kamerası ile periyodik olarak görüntüleri alınmıştır (Tablo 3.6). Saha çalışmalarının yapıldığı alan Şekil 3.18’de görülmektedir.

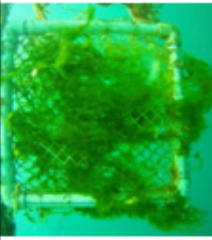
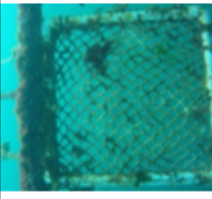
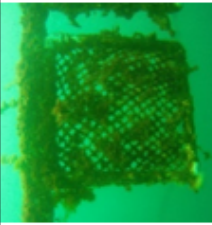
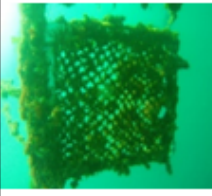
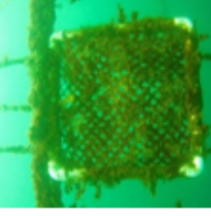
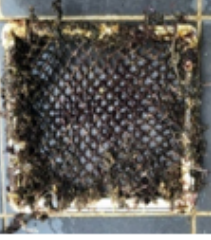
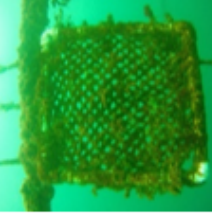
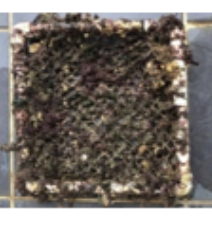


Şekil 3.18 Saha çalışmaları gerçekleştirilen balık çiftliği ve çalışmanın gerçekleştirildiği bölge (Google Maps, 2020)

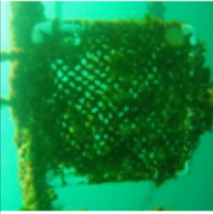
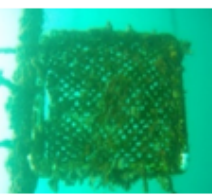
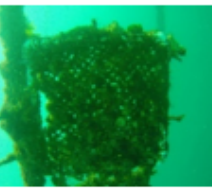
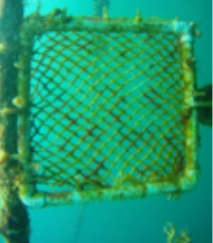
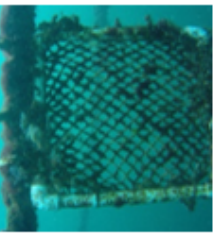
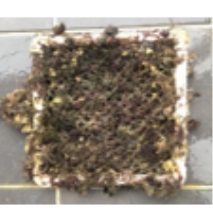
Tablo 3.6 Balık ağlarının saha çalışmasından görüntüleri (Kişisel arşiv, 2018)

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
İşlem Görmemiş						
PUR Binder						
Akrilik Binder						

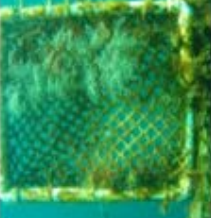
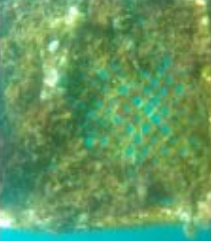
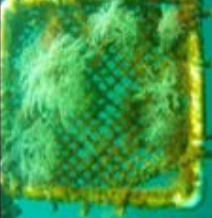
Tablo 3.6 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
2:1 Ecomea İçeren Kapsül + Akrilik Binder						
2:1 Ecomea İçeren Kapsül + PUR Binder						
Ecomea + Akrilik Binder						

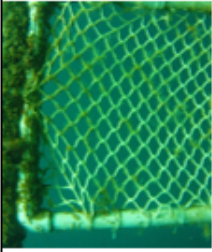
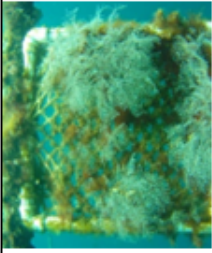
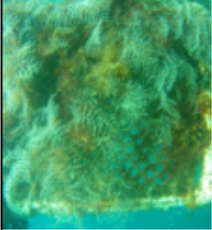
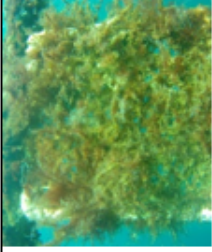
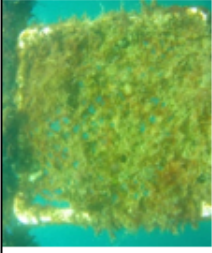
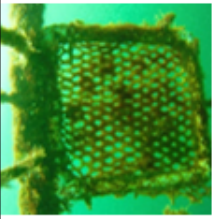
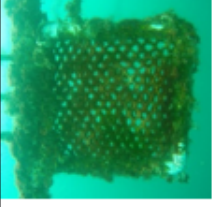
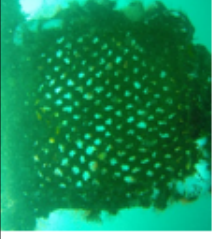
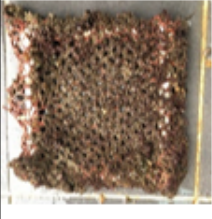
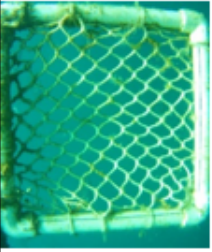
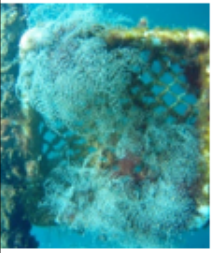
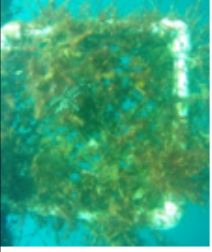
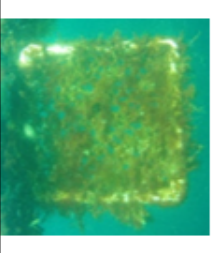
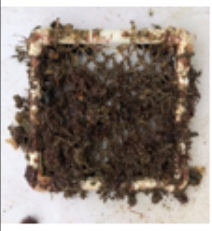
Tablo 3.6 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
Econea + PUR Binder						
4:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder						
4:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder						

Tablo 3.6 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
Econea						
Bakır (I) oksit						
Çinko oksit						

Tablo 3.6 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
Çinko borat						
Ticari Antifoulin g Boya						
Su iticilik bitim işlemi kimyasalı						

Saha çalışmasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, 2:1 (kabuk materyal: etkin madde) oranında üretilen ve poliüretan binder ile mikrokapsüllerin aktarıldığı balık ağlarının gözeneklerinin daha açık olduğu ve bu ağlar üzerinde canlı çoğalmasının en az olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, mikrokapsüllerin yavaş salım özellikleri nedeniyle uzun süreli etki sağladığını göstermektedir. Antifouling boya özellikleri açısından, 2: 1 (kabuk malzemesi: aktif madde) olarak üretilen ve akrilik binder ile aktarılan balık ağlarının en iyi ikinci sonucu verdiği gözlemlenmiştir (Tablo 3.5). Ancak elde edilen antifouling etkinin poliüretan binder ile aktarılan mikrokapsüller kadar iyi olmadığı tespit edilmiştir.

Poliüretan dayanıklılığı birçok ürünün uzun kullanım ömrüne önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Ürün yaşam döngüsünün uzatılması ve kaynakların korunması, genellikle poliüretan seçimini destekleyen önemli çevresel faktörlerdir (Wirpsza, 1993). Poliüretan bağlayıcıların bu özelliklerinden dolayı, akrilik bağlayıcıya kıyasla daha iyi antifouling özelliklerin elde edildiği düşünülmüştür. Ağların saha çalışması sonrası gözenek boyutu, farklı mikrokapsül oranları açısından karşılaştırıldığında, 4: 1 kapsüllerin, 2: 1 kapsüllerin aktarıldığı balık ağlarında elde edilen antifouling etkiyi sağlamadığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin 2: 1 oranında üretilen kapsüllerin, 4: 1 kapsüllerden daha yüksek miktarlarda aktif bileşen içermesi olduğu ve bu nedenle daha uzun süreli bir etki sağladığı düşünülmektedir.

Alan çalışmasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, bağlayıcılar ile daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan kapsüllenmemiş econanın hem poliüretan hem de akrilik binder ile istenen antifouling etkiyi göstermediği belirlenmiştir. Ek olarak, herhangi bir yardımcı madde ve aktif madde içermeyen akrilik ve poliüretan binderlerin de antifouling bir etki sağlayamadığı tespit edilmiştir.

Antifouling etkinliklerinin incelenmesi amacıyla daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan ve saha çalışmaları gerçekleştirilen çinko borat, çinko oksit ve florokarbon içeren su iticilik bitim işlemi kimyasalı incelendiğinde; bu kimyasalların 6 ay sonunda herhangi bir antifouling etkinlik göstermediği tespit edilmiştir. Ticari olarak kullanılan antifouling boyaların temel kimyasalı olan bakır (I) oksit saha çalışmaları sonuçları

incelendiğinde göz açıklıklarının bir bölümde varlığını sürdürdüğü ancak istenen etkiyi sağlayacak yeterlikte olmadığı tespit edilmiştir.

Sektörde hali hazırda kullanılan ticari antifouling boya aktarılmış balık ağı incelendiğinde ise, göz açıklıklarının oranının kullanılan kimyasallara göre daha iyi olduğu ancak 2:1 oranında ve poliüretan mikrokapsüllerin aktarıldığı balık ağları kadar iyi sonuçlar vermediği tespit edilmiştir. Bu durum mikrokapsül teknolojisinin sektörde bir alternatif yaratabileceğini düşündürmüştür.

Sonuç olarak, genellikle hidrofobik olan ve suda düşük çözünürlüğe sahip olan antifouling özelliğe sahip biyositin (econe), püskürterek kurutma tekniği ile başarılı bir şekilde kapsüllendiği ve saha çalışmaları sonucunda istenen antifouling özelliklerin elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca kapsül aktarılan balık ağları üzerinde çok az miktarda makroorganizma toplanması balık ağlarının daha kolay temizlenmesini de sağlamıştır. Bu durum balık ağlarının daha uzun süre kullanılmasına da olanak sağlayacaktır.

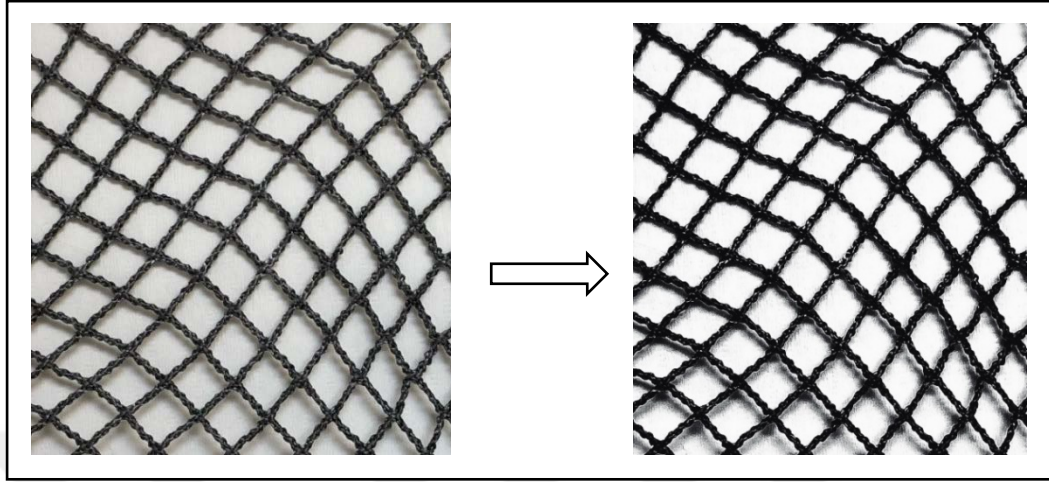
Alan çalışmaları sonucunda, mikrokapsül aktarılmış balık ağlarının, ticari olarak kullanılan ve bakır (I) oksit içeren boyalara kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yavaş ve uzun süreli salımı olan kapsüllerin, ticari olarak kullanılan boyalara alternatif olabileceği düşünülmüştür.

3.3.2 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması

Daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan kimyasalların antifouling etkinliklerinin incelenmesi amacıyla denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Görsel olarak yapılan değerlendirmelerin sayısal olarak da hesaplanabilmesi amacıyla görüntü analizi tekniği kullanılmıştır.

Görüntülerin işlenebilmesi için denizaltı çalışmaları biten balık ağlarının beyaz bir fonda fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen fotoğraflar program üzerinde siyah beyaz

görüntü (binary image) şekline çevrilmiştir. Şekil 3.19’da işlem görmemiş balık ağına ait görüntü analizi öncesinde yapılan hazırlık işlemleri görülmektedir.



Şekil 3.19 Görüntü analizi ile elde edilen görüntüler (Kişisel arşiv, 2020)

Görüntü analizi yöntemi ile 6 ay sonunda elde edilen balık ağlarının görüntüleri üzerinden beyaz pikseller belirlenerek bu piksellerin tamamının toplam piksel sayısına oranı hesaplanmış ve ağ göz açıklığı (%) hesaplanmıştır. Böylece balık ağlarının göz açıklık yüzdeleri sayısal olarak kıyaslanmış ve en etkin reçete tespit edilmiştir. Ağ göz açıklık yüzdeleri Tablo 3.7’de gösterilmektedir.

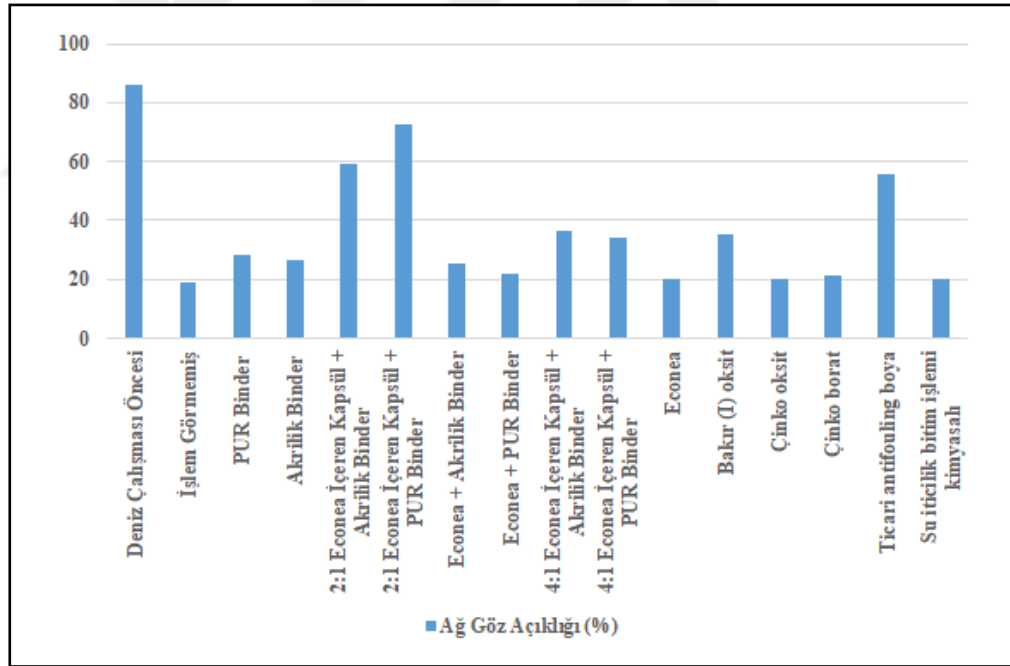
Tablo 3.7 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ağ göz açıklık değerleri

Balık Ağı	Ağ Göz Açıklığı (%)
Deniz Çalışması Öncesi	85,93 ± 1,27
İşlem Görmemiş	19,21 ± 3,45
PUR Binder	31,15 ± 2,14
Akrilik Binder	25,72 ± 2,54
2:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	59,45 ± 2,78
2:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder	72,63 ± 2,42
Econea + Akrilik Binder	25,11 ± 2,19
Econea + PUR Binder	22,08 ± 2,47
4:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	36,32 ± 2,65
4:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder	33,98 ± 2,43

Tablo 3.7 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ağ göz açıklık değerleri devamı

Balık Ağı	Ağ Göz Açıklığı (%)
Econea	20,13 ± 2,87
Bakır (I) oksit	35,32 ± 2,41
Çinko oksit	20,32 ± 2,78
Çinko borat	21,13 ± 2,61
Ticari antifouling boya	55,89 ± 2,14
Su iticilik bitim işlemi kimyasalı	20,12 ± 2,31

Görüntü analizi yöntemi ile elde edilen göz açıklığı değerleri incelendiğinde, elde edilen yüzdelerin denizaltı çalışmaları sonucunda elde edilen fotoğraflarla paralel sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ağ göz açıklığı yüzdesi en yüksek olan balık ağının %72,63 oranla 2:1 (kabuk materyal: etkin madde) oranında üretilen ve poliüretan binder ile mikrokapsüllerin aktarıldığı balık ağı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.20 Balık ağlarının ağ göz açıklığı yüzdeleri

Ticari olarak kullanılan antifouling boyaların temel kimyasalı olan bakır (I) oksit aktarılan balık ağlarının ağ göz açıklıkları yaklaşık % 35 olarak belirlenmiştir ve göz açıklıklarının bir bölümde varlığını sürdürdüğü ancak mikrokapsül teknolojisi

kullanılarak elde edilen etkinlikte olmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasallar incelendiğinde ağ gözlerinin neredeyse kapandığı tespit edilmiştir. Ağ göz açıklık yüzdeleri bu kimyasallar için % 20 civarında kalmıştır. Bu durum balık ağlarında beklenen antifouling etkinliğin sağlanamadığını göstermektedir.

Ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının göz açıklığının ise %55,89'da kaldığı tespit edilmiştir. 2:1 oranında mikrokapsül aktarılmış balık ağları ile kıyaslandığında mikrokapsül aktarılmış balık ağlarının çok daha iyi antifouling etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir (%72,63 ağ göz açıklığı). Bu durum mikrokapsüllenmiş ekonea kimyasalının ticari antifouling boyaya alternatif olabileceğini düşündürmektedir.

3.3.3 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi

Saha çalışmaları sonrasında balık ağlarının mukavemet sonuçları Tablo 3.8'de gösterilmektedir. Ağların mukavemet ve uzama değerleri için balık ağlarının 30 farklı yerinden ölçüm alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

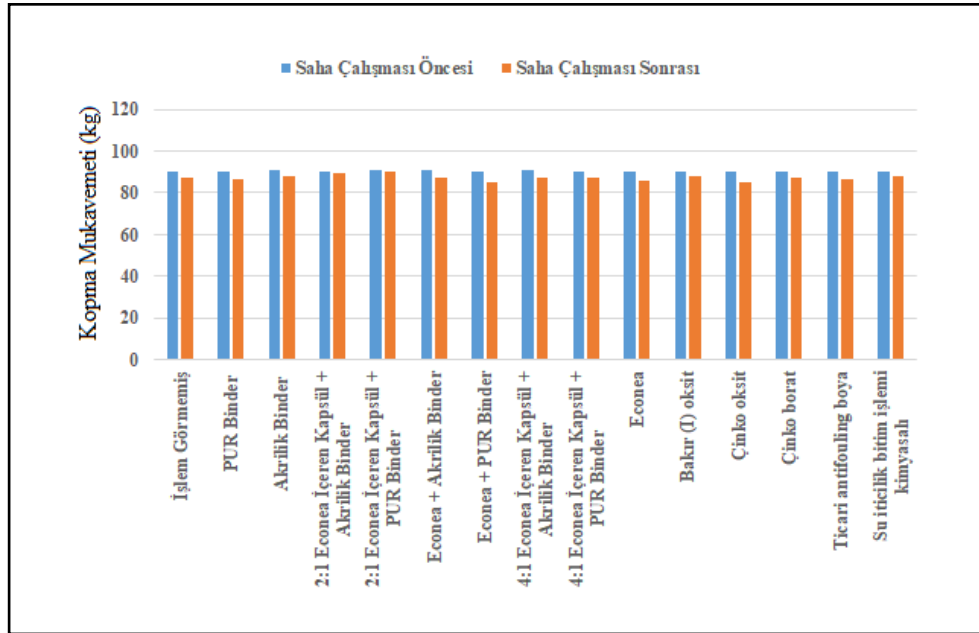
Tablo 3.8 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri

Balık Ağı	Kopma Mukavemeti (kg)	CV %	Uzama (mm)	CV %
Saha Çalışması Öncesi Balık Ağı	90,1 ± 1,5	1,74	31,0 ± 1,0	3,23
İşlem Görmemiş	87,1 ± 1,5	1,72	31,0 ± 1,0	3,23
PUR Binder	86,8 ± 2,0	2,30	32,0 ± 1,0	3,13
Akrilik Binder	87,8 ± 1,5	1,71	30,0 ± 1,0	3,33
2:1 Ecomea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	89,1 ± 1,5	1,68	30,0 ± 1,0	3,33
2:1 Ecomea İçeren Kapsül + PUR Binder	89,9 ± 2,0	2,22	30,0 ± 1,0	3,33
Ecomea + Akrilik Binder	86,9 ± 2,0	2,30	31,0 ± 1,0	3,23
Ecomea + PUR Binder	85,2 ± 2,0	2,35	30,0 ± 1,0	3,33

Tablo 3.8 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri devamı

Balık Ağı	Kopma Mukavemeti (kg)	CV %	Uzama (mm)	CV %
4:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	87,2 ± 1,0	1,14	30,0 ± 1,0	3,33
4:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder	87,2 ± 1,5	1,72	30,0 ± 1,0	3,33
Econea	85,7 ± 1,5	1,85	30,0 ± 1,0	3,33
Bakır (I) oksit	88,3 ± 1,5	2,01	30,0 ± 1,0	3,33
Çinko oksit	85,4 ± 2,0	1,97	30,0 ± 1,0	3,33
Çinko borat	87,6 ± 1,5	1,73	30,0 ± 1,0	3,33
Ticari antifouling boya	86,6 ± 1,0	1,15	30,0 ± 1,0	3,33
Su iticilik bitim işlemi kimyasalı	87,9 ± 2,0	1,82	30,0 ± 1,0	3,33

Balık ağlarının uzun süreli kullanımı açısından en önemli parametrelerden birisi balık ağlarının mukavemetlerini uzun süreli olarak korumalarıdır. Bu nedenle balık çiftliklerinde kullanılan ağlarda yüksek mukavemetli lifler kullanılmaktadır. Denizaltında bulunduğu sürece mukavemet kaybına uğramayan balık ağları uzun süreli kullanım olanağı sağlamaları nedeniyle tercih sebebi olmaktadır.



Şekil 3.21 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki mukavemet değişimi

Denizaltı çalışmaları gerçekleştirilen balık ağlarının kopması için gereken yük (kg) ve uzama (mm) sonuçları değerlendirildiğinde, saha çalışması öncesi ve sonrasında büyük değişimler gözlemlenmemiştir (Şekil 3.21). Saha çalışması öncesinde balık ağının kopması için gereken mukavemet yaklaşık 90 kg olarak belirlenmiştir. Saha çalışması sonrasında ise mukavemet değişimi çok büyük olmamakla birlikte en iyi sonuçların antifouling etkinliği en yüksek olan 2:1 EC: Econea kapsüllerinin poliüretan ve akrilik binder ile balık ağlarına aktarıldığı numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, balık ağlarının üzerinde daha az makroorganizma birikmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Diğer ağlarda yaklaşık olarak %3-4 oranında mukavemet kaybı gözlenmiştir. Diğer balık ağlarındaki değişimin nedeni ise deniz ekosistemi içerisinde çözünmüş minerallerin varlığı ve bu koşullarda meydana gelen korozyon koşulları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca bu balık ağlarında daha çok makroorganizma birikmesi yine mukavemet kaybına neden olmuş olabilir.

Balık ağlarının uzama değerleri incelendiğinde, uzama oranlarında kayda değer bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan UHMWPE balık ağlarının yüksek mukavemet ve dayanım gücüne sahip olması nedeniyle uzama yüzdelerindeki değişimin de düşük olduğu düşünülmektedir.

3.3.4 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi

Balık yetiştiriciliğinde bilindiği gibi kullanılan ağların fouling organizmalarca kaplanması ağların ağırlığının artmasına ve balık ağlarının kopmasına neden olabilmektedir. Bu durum yetiştiricilik yapılan çiftlikler için büyük bir dezavantaja neden olmaktadır. Saha çalışmaları öncesinde, sonrasında ve temizleme işlemi sonrasında balık ağlarındaki ağırlık değişimleri Tablo 3.9’da yer almaktadır.

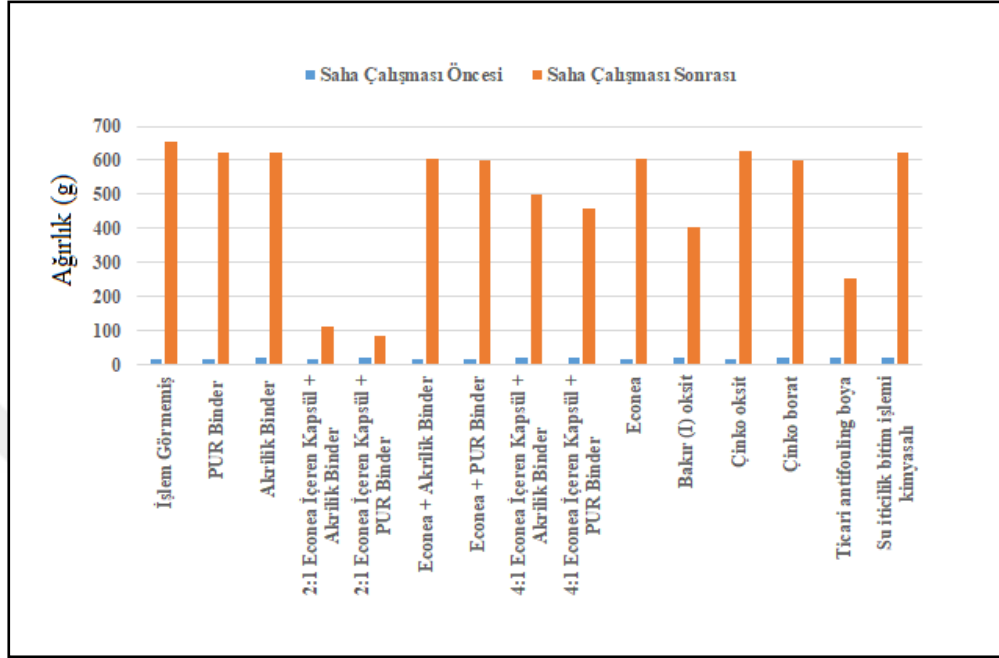
Tablo 3.9 Balık ağlarının saha çalışmaları öncesi ve sonrasında ağırlık ölçümleri

Balık Ağı	Saha Çalışması Öncesi (g)	Saha Çalışması Sonrası (g)	Temizleme Sonrası (g)
İşlem Görmemiş	15,51 ± 0,65	653,11 ± 20,45	15,40 ± 0,53
PUR Binder	18,15 ± 0,44	620,30 ± 19,87	17,71 ± 0,45
Akrilik Binder	19,91 ± 0,34	620,98 ± 19,97	19,55 ± 0,42
2:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	17,81 ± 0,27	109,87 ± 11,75	17,47 ± 0,19
2:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder	18,70 ± 0,29	85,91 ± 10,43	18,34 ± 0,18
Econea + Akrilik Binder	16,820 ± 0,78	602,77 ± 19,87	16,53 ± 0,40
Econea + PUR Binder	18,010 ± 0,58	600,46 ± 19,85	17,60 ± 0,32
4:1 Econea İçeren Kapsül + Akrilik Binder	18,63 ± 0,78	497,89 ± 17,84	18,24 ± 0,41
4:1 Econea İçeren Kapsül + PUR Binder	19,11 ± 0,64	456,13 ± 17,96	18,70 ± 0,43
Econea	17,24 ± 0,54	604,81 ± 18,14	16,85 ± 0,69
Bakır (I) oksit	18,76 ± 0,43	596,90 ± 17,62	17,37 ± 0,25
Çinko oksit	18,45 ± 0,71	624,81 ± 18,98	17,02 ± 0,74
Çinko borat	18,94 ± 0,88	601,21 ± 19,74	17,84 ± 0,65
Ticari antifouling boya	22,98 ± 0,32	204,62 ± 16,74	20,39 ± 0,23
Su iticilik bitim işlemi kimyasalı	19,38 ± 0,81	623,89 ± 19,01	18,32 ± 0,87

Tablo 3.9’da görüldüğü gibi, balık ağlarına antifouling özelliğe sahip kimyasalların aktarılması ile beklendiği gibi ağların ağırlıkları bir miktar artmıştır (15 g’den yaklaşık 18-20 g’ye). Özellikle ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının ağırlığının daha çok arttığı gözlemlenmiştir.

Bunun yanı sıra saha çalışmaları öncesi ve 6 aylık dönem sonrasında denizden çıkarılıp su-jet basıncı ile temizlenmiş ağların kullanım performanslarındaki değişimi saptamak için ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Daldırarak kaplama yöntemi ile yapılan aktarmaların balık ağlarının gramajını işlem görmemiş balık ağına göre artırdığı ve 6 aylık deneme sonrasında balık ağlarının gramajlarında yaklaşık olarak %2’lik bir azalma gözlemlenmiştir. Ancak bu düşüşün ağların su jeti ile temizlenmesinden ve denizaltı çalışmaları sırasında antifouling özellik kazandırmak amacıyla ağlara

aktarılan kimyasalların salım yapmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca biyofouling özellikte makro organizmaların da ağlara zarar vermiş olabileceği ve temizleme sonrası ağırlık kaybına neden olmuş olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 3.22 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki ağırlık değişimi

Balık yetiştiriciliğinde kullanılan ağların fouling organizmalarca kaplanması ağların ağırlığının artmasına ve balık ağlarının kopmasına neden olabilmektedir. Yetiştiricilikte kullanılan en önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkan ve mikro ve makro organizmaların birikmesinden kaynaklı balık ağındaki ağırlık artışının gözlemlenmesi amacıyla 6 aylık deneme sonrası ve temizleme öncesinde de balık ağlarının ağırlıkları ölçülmüştür (Şekil 3.22).

Yapılan çalışmalar sonucunda, deneme öncesi ve sonrasındaki ağırlık değişimleri incelendiğinde; antifouling özellik gösteren ve bu nedenle gözeneklerin daha az kapanmış olduğu econea kapsüllerinin daldırarak kaplama yöntemiyle (özellikle poliüretan binder ile) balık ağlarına aktarıldığı ağlarda ağırlık değişimi daha az olmuştur. Ticari antifouling boyarmadde aktarılmış balık ağlarında da göz açıklığı yüzdesine de paralel olarak ağırlık değişimi diğer kimyasallara göre daha iyi sonuç vermekle birlikte 2:1 oranında econea kapsüllerinin aktarıldığı ağlardan daha büyük bir ağırlık artışına maruz kalmıştır. Bakır (I) oksit kimyasalı aktarılmış balık ağları

diğer kimyasallara oranla daha az ağırlık değişimi göstermekle birlikte yapılan aktarmaların çoğunda gözenekler neredeyse tamamen kapandığı ve fouling olayı engellenemediği için ağırlık değişimi yüksektir. Ağ gözeneklerinin yüksek oranda açık olmasını sağlayan econea içeren mikrokapsüllerin antifouling özellik kazandırmada ticari boyarmaddelere bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

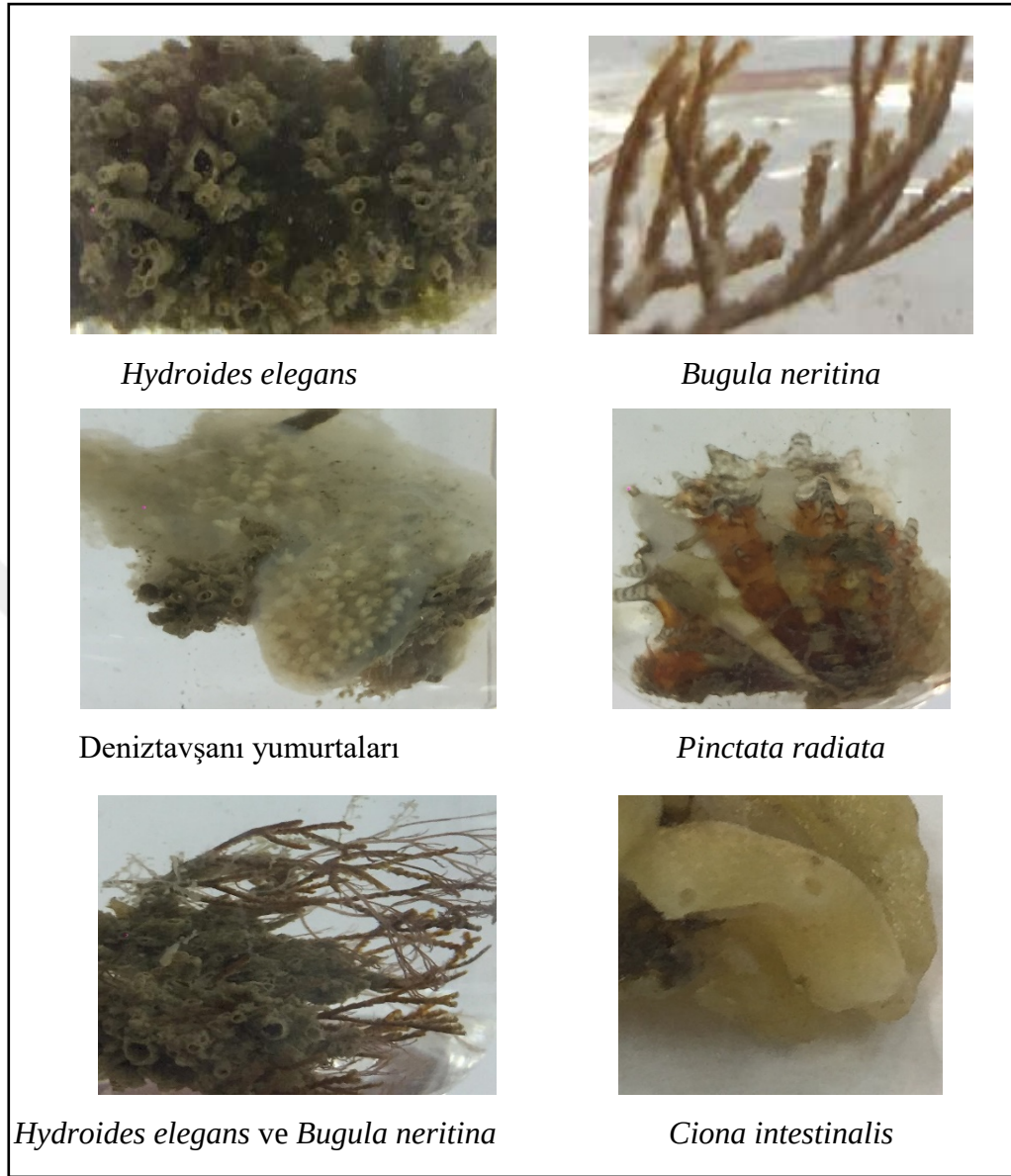
3.3.5 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makro Organizmaların Analiz Edilmesi

Denizaltı çalışmaları sonrasında deneme yapılan balık ağları üzerinde tutunan makrofouling organizmalar incelenmiştir.

Şekil 3.23'te yer alan fotoğraflarda görüldüğü üzere denizaltı çalışmaları sonrasında balık ağları üzerinde *Bryozoa* ordosuna ait *Bugula neritina* (Linnaeus, 1758), Akdeniz ekosistemi için önemli olan *Tunicate* grubuna ait *Ciona intestinalis* (Linnaeus, 1767) gözlenmiştir. Balık ağları üzerinde deniztavşanı yumurtalarına sıkça rastlanmıştır. Bu türlerin *Lobiger serradifalci* (Calcara, 1840), *Oxynoe olivacea* (Rafinesque, 1814) olabileceği düşünülmektedir ve Akdeniz ekosistemi için oldukça yaygın olduğu bilinmektedir.

Bunların yanı sıra yine oldukça sık olarak karşımıza çıkan fouling organizmalardan *Hydroides elegans* (Haswell, 1883) ve *Bivalvia* ordosuna ait *Pinctata radiata* (Leach 1814) (inci istiridyesi) olduğu tespit edilmiştir.

Akdeniz ekosisteminin önemli bir parçası haline gelmiş pek çok makro ve mikro organizma bulunmaktadır. Akdeniz ekosistemine bakıldığında pek çok canlının İndo-Pasifik kökenli olduğu ve Süveyş Kanalı'nın bu türlerin yayılmasında önemli bir etki yarattığı bilinmektedir. Denizel ekosistemlerde bu canlıların beslenmesi, yumurtalarını bırakması ve yayılması için en uygun bölgeler kıyısal alanlar ve sahiller olarak karşımıza çıkmaktadır. Saha çalışmaları sonucunda elde edilen makro organizmaların özellikleri aşağıda yer almaktadır.



Şekil 3.23 Saha çalışması sonrası balık ağlarından alınan makro organizma örnekleri (Kişisel arşiv, 2019)

Atlantik inci istiridyesi veya Körfez inci istiridyesi olarak bilinen *Pinctada radiata*, Hint-Pasifik boyunca dağılmış bir inci istiridye türüdür. *P. radiata* genellikle 50 ila 65 milimetre (2.0 ve 2.6 inç) uzunluğundadır, ancak 106 milimetreye (4.2 inç) ulaşabilmektedir. Kabukları ince, sıkıştırılmış, kare şeklindedir ve üst yüzeyde büyüme halkaları ve kaburgaları bulunmaktadır. Rengi değişmekle birlikte genellikle açık kahverengi kenarı ve kahverengi veya kırmızı bir dış kısmı bulunmaktadır. Kabuk morfolojisi tuzluluğa göre değişmekte, daha büyük boyutlardaki *P. radiata*'lar daha

düşük tuzluluk seviyelerinde meydana gelmektedir. *Pinctada radiata*, Hint-Pasifik ve Akdeniz'in her tarafında görülebilmektedir, genellikle 5 ila 25 metre (16 ve 82 ft) arasında bulunmaktadır ve sert yüzeylere yapışabilmektedir. *P. radiata*, subtropikal ortamlara adaptasyonu ve kirli sularda hayatta kalma kabiliyeti nedeniyle yayılım yelpazesi çok geniştir. Başlangıçta sadece Hint-Pasifik'te dağılmış ancak Süveyş Kanalı üzerinden Akdeniz'e de yerleşmiş ve balık yetiştiriciliği yapılan alanlarda da yaygın olarak gözlemlenmektedir (Rajaei ve diğer., 2015).

Bugula neritina genellikle kahverengi bryozoan veya yaygın *bugula* olarak bilinmekte ve *Bugula* cinsindeki sesil deniz hayvanlarından birisi olarak karşımıza çıkmaktadır (Gordon, 2015). *Bugula neritina*, genellikle deniz yosunu ile karıştırılan, 15 cm'ye kadar yükseklikte, dik, gür, dallanan tutamlarda yetişen bir organizmadır. Genellikle koyu kırmızı-mor veya mor-kahverengidir, ancak bazen donuk, koyu kırmızıdır (Ghobashy ve El Komy, 1980). Dünya çapında yaygın bir kirlenme organizması olan *Bugula neritina*, Arktik ve Antarktik bölgeler dışındaki tüm denizlerde bulunmaktadır. Türlerin kozmopolit dağılımının, uluslararası deniz taşımacılığı nedeniyle olduğu düşünülmektedir. (Mackie ve diğer., 2006). *Bugula neritina* rıhtım kenarlarında, şamandıralarda, direklerde ve kayalarda yaygın olarak kabuklara ve bazen deniz yosunlarına, deniz otlarına, deniz eteğine ve diğer bryozoanlara yerleşebilmektedir. Gemi gövdelerinde ve gemilerin giriş borularında bol miktarda bulunabilmektedir.

Ciona intestinalis; kelime anlamıyla "bağırsağın direği" anlamına gelmektedir. Vücudunun bir kayadan filizlenen bağırsak kütesine benzeyen yumuşak, yarı saydam, sütun benzeri bir yapıya sahip olması nedeniyle bu ismi almıştır. Global olarak dağılmış kozmopolit bir türdür (Satoh, 2003). *Ciona intestinalis*, 20 cm uzunluğa kadar büyüeyen, silindirik, yumuşak, jelatinimsi bir gövdeye sahip bir soliter tüniktir. İç organlarının görülebildiği, soluk saydam ve yeşilimsi sarı bir renge sahiptir. *Ciona intestinalis* istilacı bir tür olarak kabul edilmektedir ve herhangi bir yüzer veya batık alt tabaka üzerinde, özellikle de direkler, su ürünleri teçhizatı, şamandıralar ve tekne gövdeleri gibi yapay yapılarda yoğun olarak birikmekte ve büyümektedir. Genellikle limanlar ve marinalar gibi insan yapımı ortamlarda yaygın olarak

görülmektedir. Ana kaya ve kayaların yanı sıra metal ve beton gibi yapay yüzeylerde de yetişmektedir (Sawada ve diğer., 2014).

Hydroides elegans, sert, kıyı ve nehir ağzı kirlenme topluluklarında yaygın olarak bulunan, küçük bir tüp oluşturan makro organizmalardan birisi olarak karşımıza çıkmaktadır (Imajima, 1976). *Hydroides elegans*, tropikal ve subtropikal denizlerde fouling olayına neden olan organizmaların başlıcalarından birisidir (Schwan, 2016). İstiridye ve kaya resifleri, ahşap, beton kirişler, su ürünleri kafesleri, giriş boruları ve gemi gövdeleri de dahil olmak üzere çeşitli doğal ve yapay sert yapılar üzerinde birikme ve büyüme eğilimindedir. Geniş bir yayılma alanına sahiptir (Carlton ve Ruckelshaus, 1997). *Hydroides elegans*'ın insan yapımı nesnelere yerleştiği ve kalsine tüplerin büyük birikimlerini oluşturduğu ve genellikle fosil yakıtların çıkarılmasında zorluklara yol açan kalsifikasyon gerçekleştirdiği iyi bilinmektedir. İstilacı bir tür oldukları için, yerleşime başlamak için bir bakteri biyofilmine temas etmeleri gerekmektedir (Schwan ve diğer., 2016; Vijayan ve diğer., 2019).

Yukarıda anlatılan ve saha çalışmalarında elde edilen bu organizmalar ekosistemde büyük bir öneme sahiptirler. Ancak özellikle kafes sistemlerinde balık ağlarının gözeneklerini kapatarak sisteme ve üretime büyük zarar vermektedirler. Bu nedenle balık ağlarına antifouling özellik kazandırılmış olması üretime verecek bu zararı büyük oranda engellemektedir.

3.4 Çok Tabakalı Kaplama Çalışmaları ve Kullanılan Kimyasalların Çok Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Balık Ağlarına Aktarılması

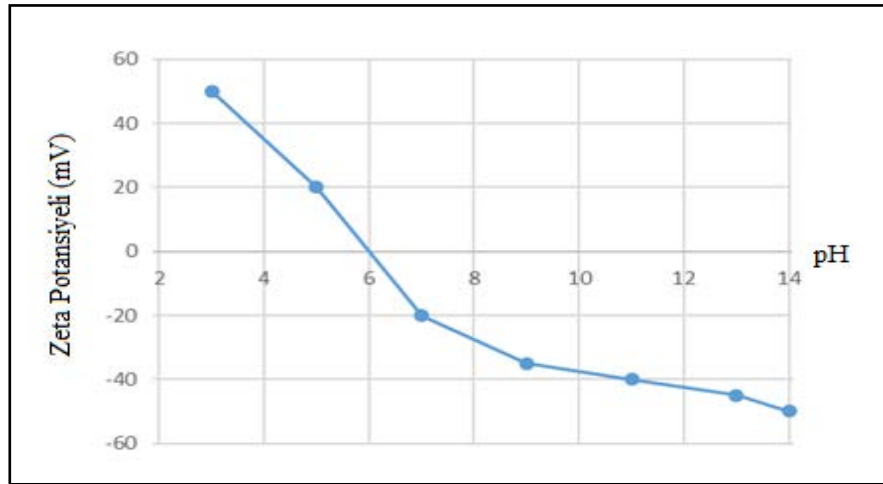
Tez çalışması kapsamında bir diğer aktarma yöntemi olarak çok tabakalı kaplama teknolojisi kullanılmıştır. Ön deneme yapılmak üzere daha önce daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan çinko borat, çinko oksit, bakır (I) oksit, econea kapsülü ve econea kimyasallarının çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılması işlemi gerçekleştirilmiş ve ticari antifouling boyarmadde ile kıyaslanmıştır. Daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan kimyasalların saha çalışmaları daha önce gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle daldırarak kaplama yöntemi ile en iyi sonuç veren

mikrokapsül oranı olan 2:1 EC: Econe kapsülleri çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılacak üzere seçilmiştir.

Çok tabakalı kaplama yöntemi ile 16 tabakalı bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda farklı tabaka sayılarında kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ancak en iyi sonuçlar 16 tabakalı kaplamalarda elde edilmiştir (Uğur, 2010). Ayrıca denizaltı çalışmalarında uzun süreli etki elde edilmesi istendiği için tabaka sayısının fazla olmasının avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Bu bölümde öncelikle çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanan örneklerin değerlendirilmesinde kullanılan analizler anlatılmıştır.

3.4.1 Zeta Potansiyeli Analizi

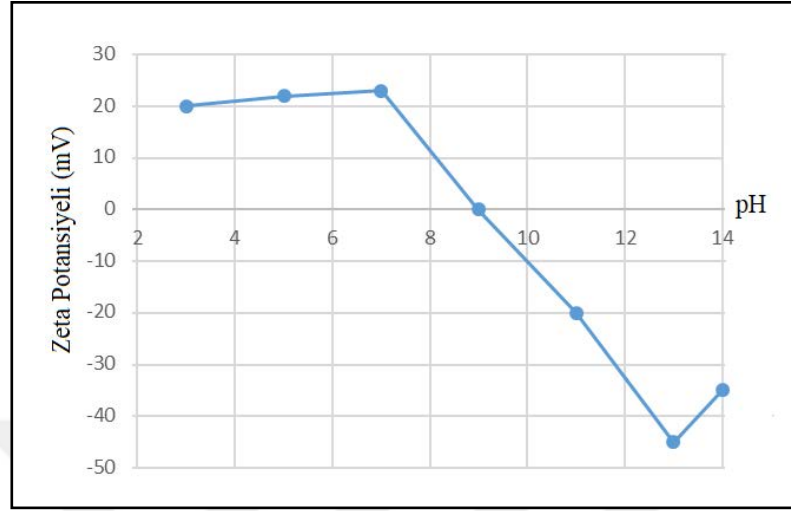
Çok tabakalı kaplama işlemi için gerekli partikül çözeltileri % 0,1 konsantrasyonda, farklı pH değerlerinde (pH 3-5-7-9-11-13-14) hazırlanmış ve Malvern Nano ZS marka zeta potansiyel ölçüm cihazı ile zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen grafikler Şekil 3.24 – 3.28’de yer almaktadır.



Şekil 3.24 Çinko borat zeta potansiyeli grafiği

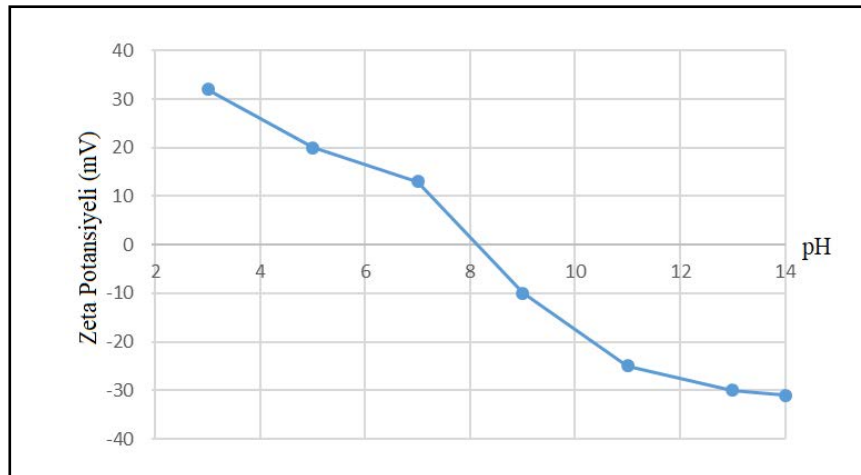
Şekil 3.24’te görülen zeta potansiyel grafiğinden de anlaşılacağı üzere çinko borat nanopartiküllerin izoelektrik noktasının yaklaşık pH 6,1 değerinde olduğu tespit edilmiştir. Çinko boratın zeta potansiyeli analizlerine göre; çinko boratın pH 3’te katyonik yapıda ve pH 11’de anyonik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle

Çinko boratın balık ağlarına aktarılmasında hem anyonik hem de katyonik tabakada çinko borat kullanılmıştır. (inko borat / inko Borat)₁₆.



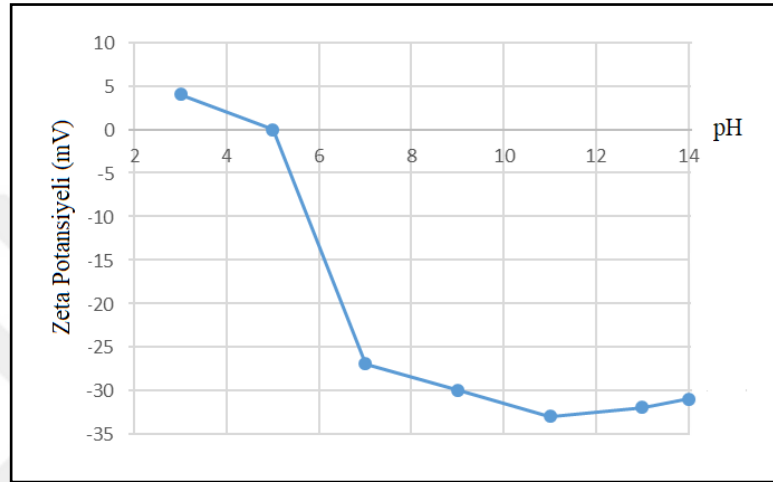
Şekil 3.25 Bakır (I) oksit zeta potansiyeli grafiği

Şekil 3.25'te görölen zeta potansiyel grafiğinden de anlaşılacağı üzere bakır (I) oksit nanopartiköllerin izoelektrik noktasının yaklaşık pH 9,1 değeriinde olduğu tespit edilmiştir. Bakır (I) oksidin zeta potansiyeli analizlerine göre; bakır (I) oksidin pH 12'de anyonik yapıda olduğu tespit edilmiş ve katyonik yapı için yeterli değeri tespit edilememiştir. Bu nedenle bakır (I) oksidin balık ağlarına aktarılmasında anyonik tabakada bakır (I) oksit, katyonik tabakada ise polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Bakır (I) oksit / PDDA)₁₆.



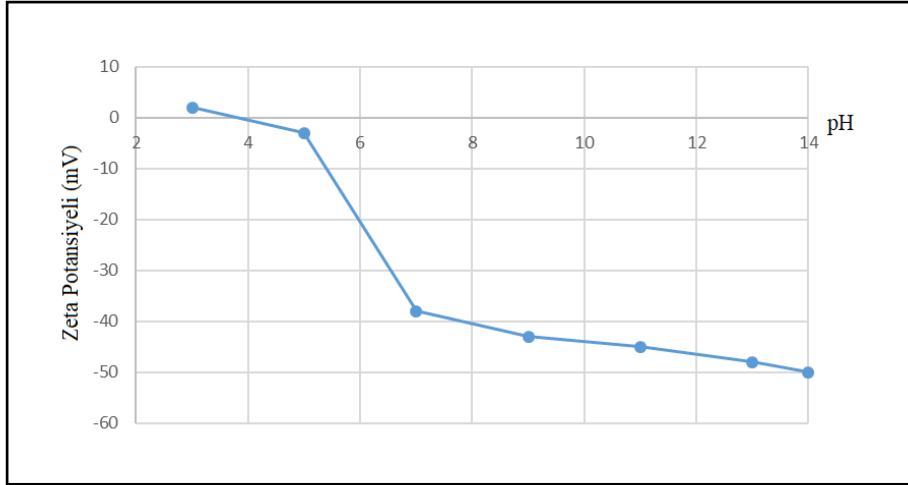
Şekil 3.26 inko oksit zeta potansiyeli grafiği

Şekil 3.26’da görülen zeta potansiyel grafiğinden de anlaşılaçağı üzere ZnO nanopartiküllerin izoelektrik noktasının yaklaşık pH 8,5 değeriinde olduğı tespit edilmiştir. Çinko oksidin zeta potansiyeli analizlerine göre; pH 3’te katyonik yapıda ve pH 11’de anyonik yapıda olduğı tespit edilmiştir. Bu nedenle çinko oksidin balık ağlarına aktarılmasında hem anyonik hem de katyonik tabakada çinko oksit kullanılmıştır. (Çinko Oksit / Çinko Oksit)₁₆.



Şekil 3.27 Econeia kapsülü zeta potansiyeli grafiğı

Şekil 3.27’de görülen zeta potansiyel grafiğinden de anlaşılaçağı üzere econea nanopartiküllerin izoelektrik noktasının yaklaşık pH 5,2 değeriinde olduğı tespit edilmiştir. Econeia kapsüllerinin zeta potansiyeli analizlerine göre; kapsüllerin pH 11’de anyonik yapıda olduğı tespit edilmiş ve katyonik yapı için yeterli değeri tespit edilememiştir. Bu nedenle kapsüllerin balık ağlarına aktarılmasında anyonik tabakada mikrokapsüller, katyonik tabakada ise polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Econeia kapsülleri / PDDA)₁₆.



Şekil 3.28 Econea zeta potansiyeli grafiği

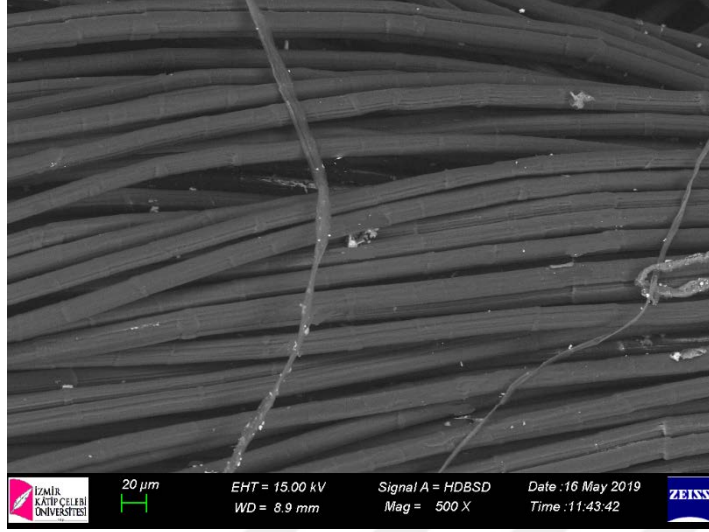
Şekil 3.28'de görülen zeta potansiyel grafiğinden de anlaşılacağı gibi econea mikrokapsüllerinin izoelektrik noktasının yaklaşık pH 4,1 değerinde olduğu tespit edilmiştir. Econea kimyasalının zeta potansiyeli analizlerine göre; econeanın pH 9-10'da anyonik yapıda olduğu tespit edilmiş ve katyonik yapı için yeterli değer tespit edilememiştir. Bu nedenle econea kimyasalının balık ağlarına aktarılmasında anyonik tabakada econea, katyonik tabakada ise polielektrolit (PDDA: Poli dialildimetil amonyum klorür) kullanılmıştır. (Econea / PDDA)₁₆.

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu-(SEM) Analizi

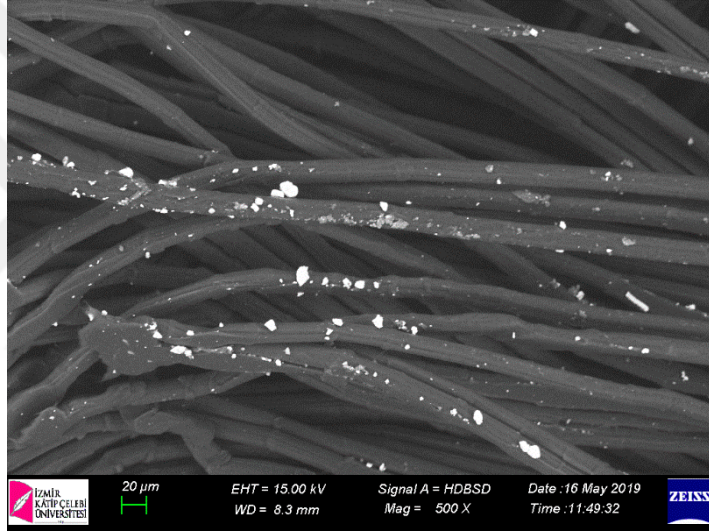
Zeta potansiyeli analizlerine göre belirlenmiş ve gerçekleştirilmiş olan kaplama işleminin ardından balık ağları üzerinde kaplama yapılarının oluştuğundan emin olmak için SEM görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler Tablo 3.10'da yer almaktadır.

Tablo 3.10 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanan balık ağlarının SEM görüntüleri

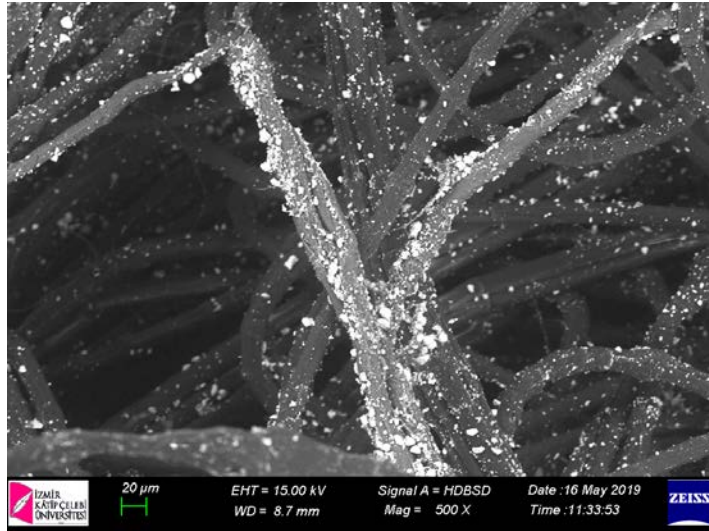
**İşlem
Görmemiş**



Ön İşlem

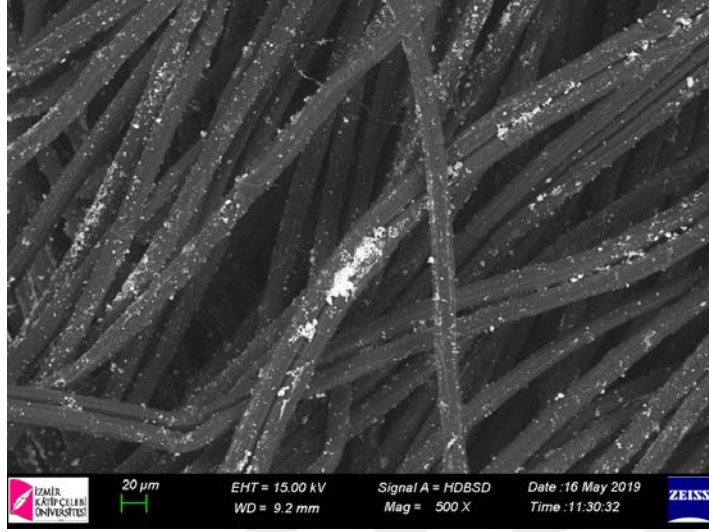


**Bakır (I)
Oksit**

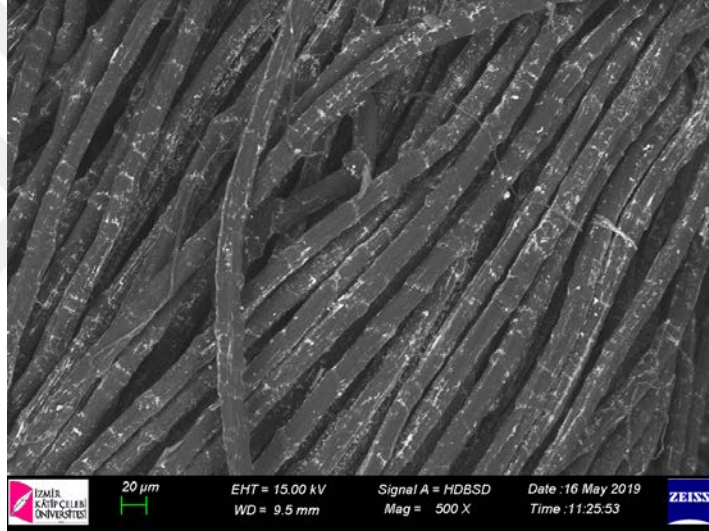


Tablo 3.10 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanan balık ağlarının SEM görüntüleri devamı

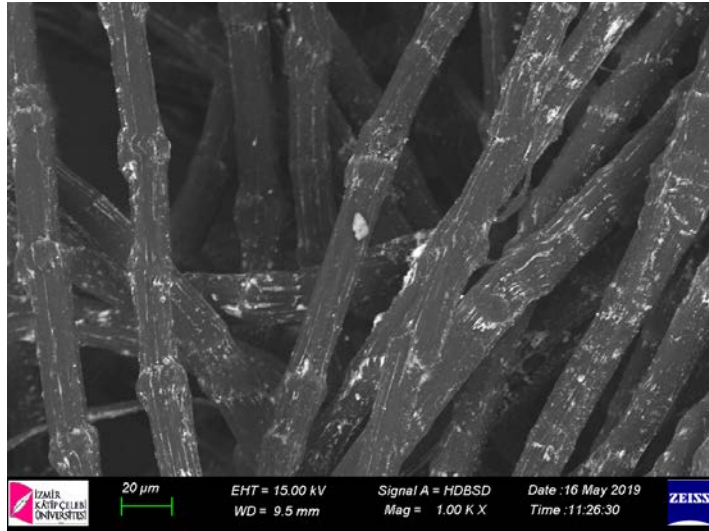
**Çinko
Borat**



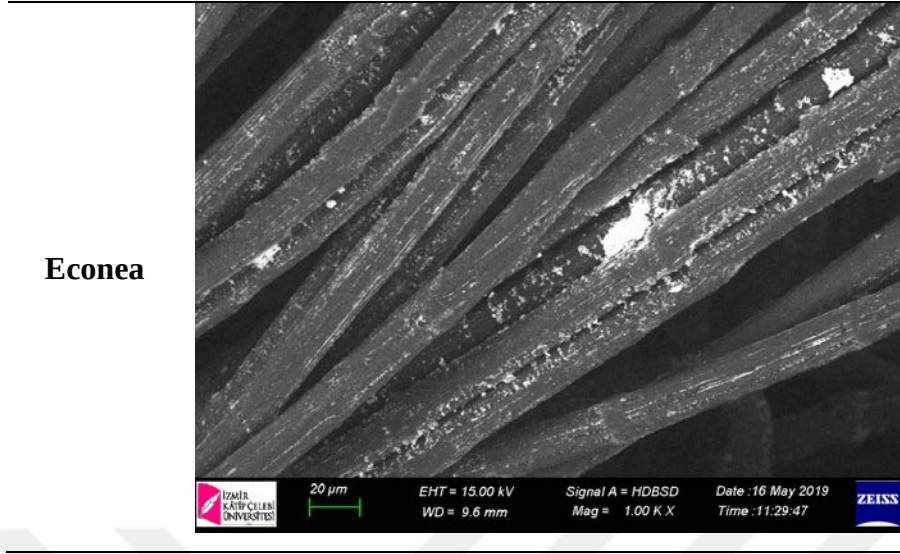
**Çinko
Oksit**



**Econea
Kapsülleri**



Tablo 3.10 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanan balık ağlarının SEM görüntüleri devamı



Genel olarak tüm kimyasallar için çok tabakalı film kaplanan balık ağlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, yapılan işlem sonrası yüzeye yayılan bir dağılım elde edilebildiği görülmektedir.

Kaplama işlemi sonucunda elde edilen görüntülerden nanopartiküllerin kristal formlarının değişmediği görülmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri, belirlenen kimyasalların balık ağlarına başarılı bir şekilde aktarıldığını ve aktarılan kimyasalların ağ üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

3.4.3 Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi-(EDS) Analizi

Analiz edilen malzemenin elementel bileşimini karakterize etmek için EDS analizi gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla 16 tabaka olarak kimyasalların aktarıldığı balık ağlarının üzerindeki temel bileşenlerin içeriğini değerlendirmek için EDS analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.11'de yer almaktadır.

Tablo 3.11 Çok tabakalı kaplama yöntemi ile 16 katmanlı nanomalzeme filmi ile biriktirilen balık ağlarının temel içerik yüzdesi

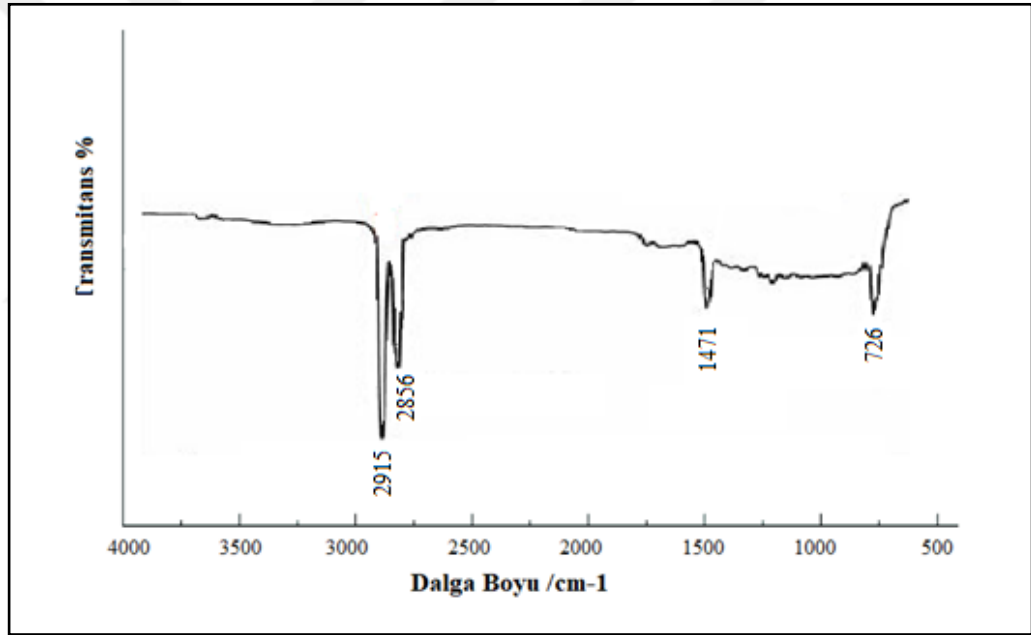
	Elementel Kompozisyon (%)						
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Hidrojen (H)	Bor (B)	Çinko (Zn)	Bakır (Cu)	Tralopyril
İşlem Görmemiş	68,74	-	31,26	-	-	-	-
Ön İşlem	72,33	-	27,67	-	-	-	-
Bakır (I) oksit /PDDA	18,14	13,31	10,21	-	-	58,34	-
Çinko Borat / Çinko Borat	25,35	-	10,38	28,54	35,73	-	-
ZnO/ZnO	28,76	21,11	4,18	-	45,95	-	-
Kapsül/PDDA	44,96	20,15	29,45	-	3,21	-	2,23
Econea/PDDA	44,97	11,79	4,21	-	14,12	-	24,91
Antifouling Boya	22,14	13,01	16,61	-	-	48,24	-

EDS analizi sonucunda belirlenen karbon ve hidrojenin esas olarak UHMWPE balık ağlarının yüzeyindeki gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 16 tabakalı kaplama yapılmış balık ağında, bu bakır (I) oksit, çinko oksit ve econea nanoparçacıklardan kaynaklanan oksijen elementi nedeniyle elde edilen oksijen miktarının ham kumaşa göre artmış olması beklenmektedir ve beklendiği gibi oksijen oranının arttığı tespit edilmiştir. Tüm kimyasalların balık ağlarına temel oranlarda bağlandığı da görülebilmektedir. Çinko miktarı, çinko borat ve çinko oksit nanopartiküllerinin aktarıldığı balık ağlarında sırasıyla % 35,73 ve % 44,95 olarak belirlenmiştir. Öte yandan, bakır (I) oksit için bakır miktarı % 58,34 ve balık ağlarına antifouling özellikleri verebilen econea için tralopyril ($C_{12}H_5BrClF_3N_2$) % 23,91 olarak bulunmuştur. (Tralopyril oranının belirlenebilmesi için kimyasal formülü EDS analiz cihazı üzerinde tanımlanarak oranı belirlenmiştir.) Mikrokapsül aktarılmış balık ağlarında ise econea etkin maddesi etil selüloz kabuk maddesi içerisinde kapsüllendiği için elde edilen elementler daha çok etil selülozun kimyasal yapısının varlığını göstermektedir. Elde edilen %2,23'lük tralopyrilin kapsüllenemeyen ve yüzeyde kalan etkin maddeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bakır (I) oksit içeren ticari antifouling boyarmadde aktarılmış balık ağlarında ise beklendiği gibi yaklaşık %50'lik bir bakır oranı belirlenmiştir. EDS analizi ve elde edilen elementel kompozisyonlara göre, işlem görmemiş ve 16 tabaka halinde çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplama

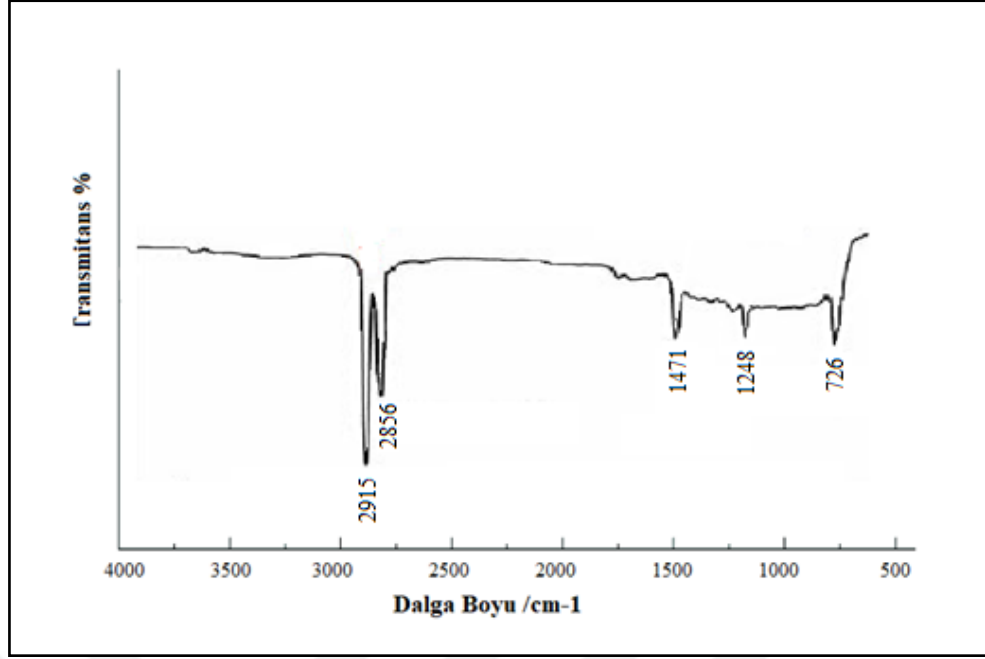
işlemi yapılan balık ağları kıyaslandığında, işlem görmüş balık ağlarında beklenen kimyasalların varlığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılan kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

3.4.4 FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

İşlem görmemiş UHMWPE balık ağlarına ait FT-IR analiz sonucu elde edilen grafik Şekil 3.29’da yer almaktadır. UHMWPE balık ağı belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Çok tabakalı kaplama tabakalarını oluşturmada önce balık ağlarına yük kazandırmak amacıyla yapılan ön işlem sonrası; balık ağının, işlem görmemiş balık ağına ait absorpsiyon spektrumlarını koruduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.29 İşlem görmemiş balık ağının FT-IR grafiği

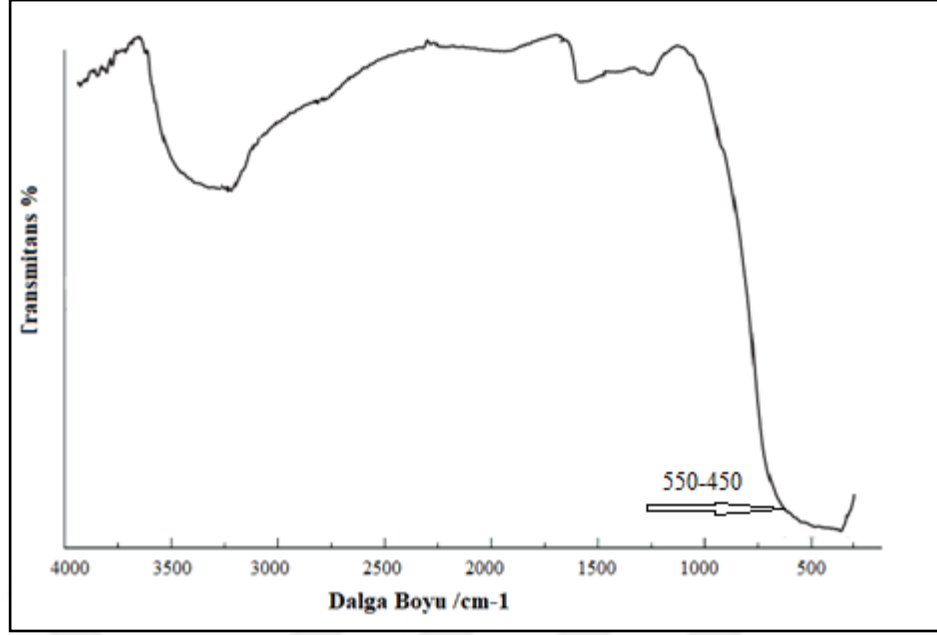


Şekil 3.30 Ön işlem görmüş balık ağının FT-IR grafiği

Her iki balık ağı için de 2915 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} dalga boyunda CH_2 gerilmesine, 1471 cm^{-1} dalga boyunda CH_2 bükülmesine ve 726 cm^{-1} 'de CH_2 bağlarına atfedilen pikler tespit edilmiştir. Ön işlem amacıyla kullanılan polietilenimin kimyasalından kaynaklı olarak $1700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda bulunann piklerin % geçirgenlik değerinde artış tespit edilmiştir.

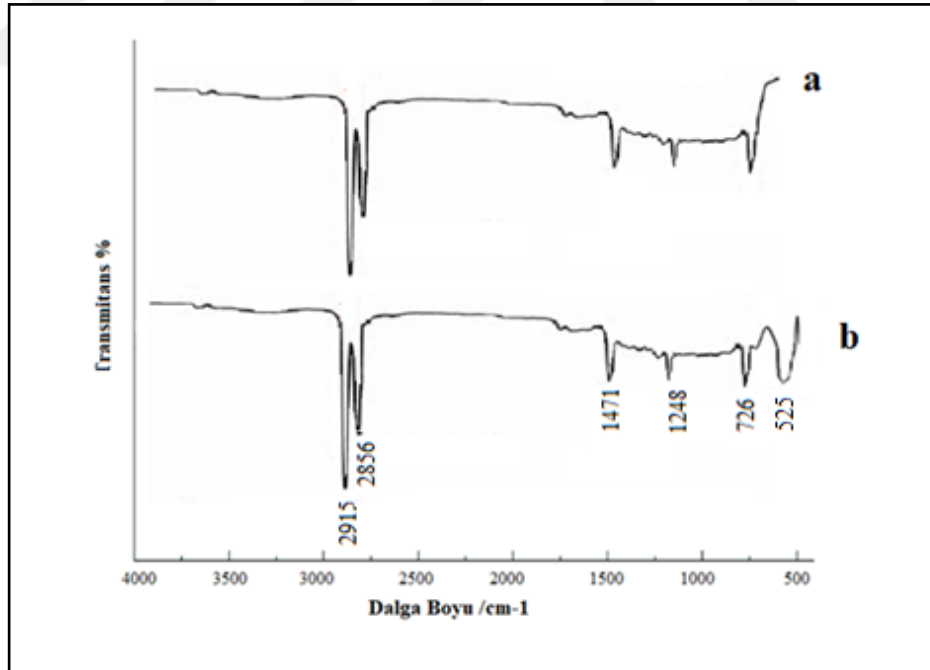
Kullanılan tüm kimyasallar ve bu kimyasalların balık ağıları üzerinde çok tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanması sonucunda elde edilen balık ağlarının da FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve aktarılan kimyasalların varlığı tespit edilmiştir.

Bu kapsamda çinko oksit nanopartiküllerine ait FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 3.31'de verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi ZnO nanopartikülleri yaklaşık $550 - 450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarında karakteristik ve kuvvetli Metal-Oksijen (M-O) absorpsiyon bandını göstermektedir.



Şekil 3.31 Çinko oksit nanopartikülüne ait FT-IR grafiği

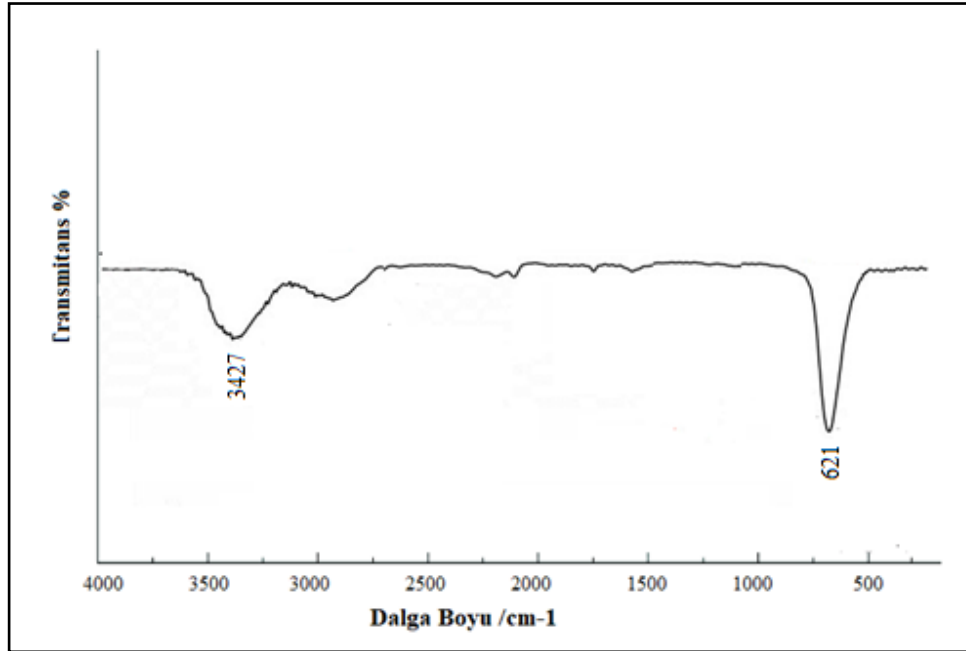
Ön işlemden geçmiş ve ZnO/ZnO 16 tabakalı film kaplanan balık ağlarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 3.32’de gösterilmektedir.



Şekil 3.32 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) ZnO/ZnO 16 tabaka film kaplı balık ağı

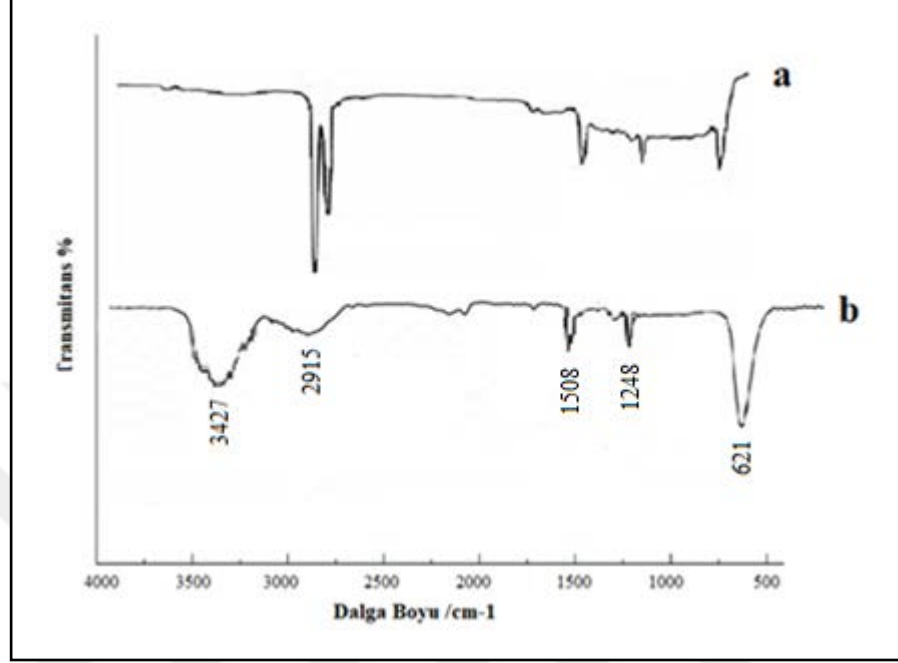
Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde; kaplama sonrası elde edilen balık ağının ön işlem görmüş balık ağının belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını gösterdiği tespit edilmiştir. Her iki balık ağı örneğinde de UHMWPE'ye ait ve yaklaşık 2915 ve 2856 cm^{-1} bandında yer alan CH_2 gerilmesi tespit edilmiştir. Ön işlem amacıyla kullanılan polietilenimin kimyasalından kaynaklı olarak 1700-750 cm^{-1} dalga boyunda bulunan piklerin % geçirgenlik değerinde artış tespit edilmiştir. ZnO/ZnO 16 tabaka kaplama yapılmış balık ağının spektrumunda yaklaşık 550 cm^{-1} civarında çinko içeriğinden dolayı oluşmuş olan bir Metal-Oksijen (M-O) absorpsiyon piki belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlar 16 tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Çok tabakalı kaplama denemelerinde kullanılan bir diğer kimyasal bakır (I) oksittir. Bakır (I) oksit nanopartiküllerine ait FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 3.33'te verilmiştir. Bakır (I) oksit için yaklaşık 621 cm^{-1} 'de Cu-O'nun germe titreşimine bağlı karakteristik bir pik tespit edilmiştir. Ayrıca 3427 cm^{-1} 'de ise -OH gerilmesi tespit edilmiştir. FTIR spektrumunun, önceki literatürlerde bildirilen bakır (I) oksit spektrumu ile oldukça tutarlı olduğu belirlenmiştir (Zhang ve diğer., 2006; Prakash ve diğer., 2007).



Şekil 3.33 Bakır (I) oksit nanopartikülüne ait FT-IR grafiği

Ön işlemden geçmiş ve bakır (I) oskit /PDDA 16 tabakalı film kaplanan balık ağlarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 3.34'te gösterilmektedir.

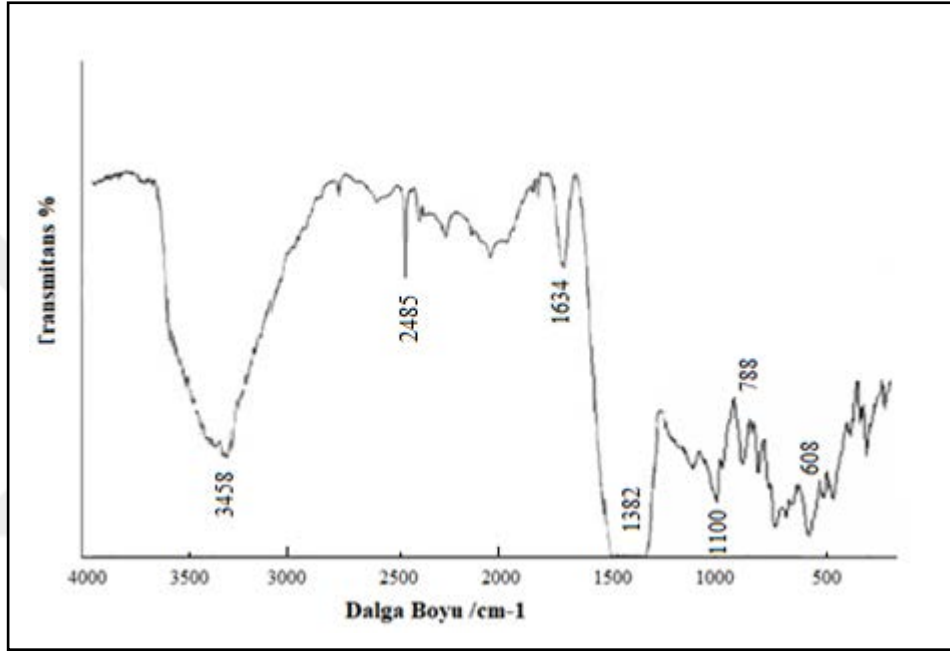


Şekil 3.34 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Bakır (I) oskit /PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı

Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde kaplama sonrası elde edilen balık ağının ön işlem görmüş balık ağının belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını gösterdiği tespit edilmiştir. Bakır (I) oskit ile kaplanmış balık ağında bakır (I) oskit nanopartikülünden kaynaklı olarak 3427 cm^{-1} 'de ise -OH gerilmesi oluşmuştur. Bunun yanı sıra; bakır (I) oskit için yaklaşık 621 cm^{-1} 'de Cu-O'nun germe titreşimine bağlı olarak daha önce belirlenmiş olan karakteristik pik kaplama işlemi yapılmış balık ağında da tespit edilmiştir. Her iki balık ağı örneğinde de UHMWPE'ye ait ve yaklaşık 2915 cm^{-1} 'de CH_2 gerilmesi belirlenmiş ancak kaplanmış balık ağında bu gerilmenin % geçirgenlik değerinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar 16 tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

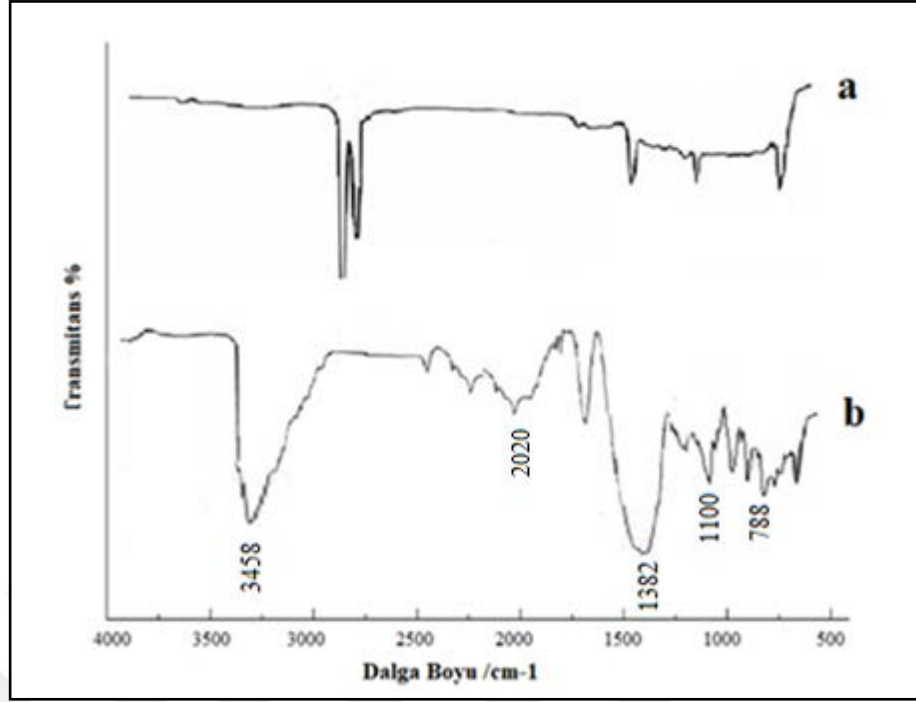
Çok tabakalı kaplama denemelerinde kullanılan çinko borat nanopartiküllerine ait FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 3.35'te verilmiştir. Elde edilen FT-IR pikleri incelendiğinde; 3458 cm^{-1} 'deki bandın O-H gerilmesinden

kaynaklandığı düşünülmektedir. 1634 cm^{-1} 'deki bandın suyu gösteren H – O – H bükülmesinden kaynaklanmaktadır. 1382 cm^{-1} 'deki bandın ise Bor -O'nun asimetrik gerilmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. 1100 ve 788 cm^{-1} 'deki bantlar ise sırasıyla Bor - O'nun asimetrik ve simetrik gerilmelerinden dolayı ortaya çıkmaktadır. 608 cm^{-1} 'de elde edilen bandın ise triborat anyonunun ortaya çıkardığı titreşim kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Balazs ve diğer., 2006).



Şekil 3.35 Çinko borat nanopartikülüne ait FT-IR grafiği

Ön işlemden geçmiş ve Çinko borat / Çinko borat 16 tabakalı film kaplanan balık ağlarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 3.36'da yer almaktadır.

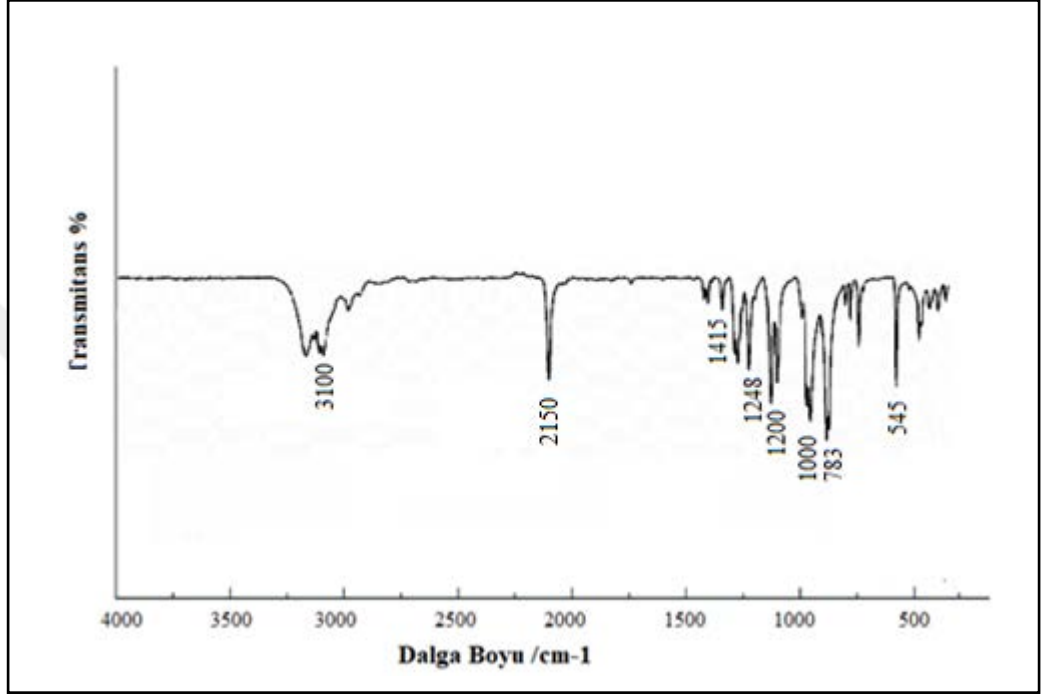


Şekil 3.36 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Çinko Borat / Çinko Borat 16 tabaka film kaplı balık ağı

Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde, kaplama sonrası elde edilen balık ağının ön işlem görmüş balık ağının belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını gösterdiği tespit edilmiştir. Çinko borat ile kaplanmış balık ağında çinko borat nanopartikülünden kaynaklı olarak 3458 cm⁻¹'de oluşan bir –OH gerilmesi tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra; kaplama yapılmış balık ağında çinko borat nanopartikülünde bulunan ve 1382 cm⁻¹'deki Bor - O'nun asimetrik gerilmesinden kaynaklı oluşmuş bir pik tespit edilmiştir. Ayrıca yine 1100 ve 788 cm⁻¹'de Bor - O'nun asimetrik ve simetrik gerilmelerinden kaynaklı yeni pikler tespit edilmiştir. Kaplanmış balık ağı örneğinde ise UHMWPE'ye ait bazı piklerin yok olduğu ya da % geçirgenlik değerinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar 16 tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

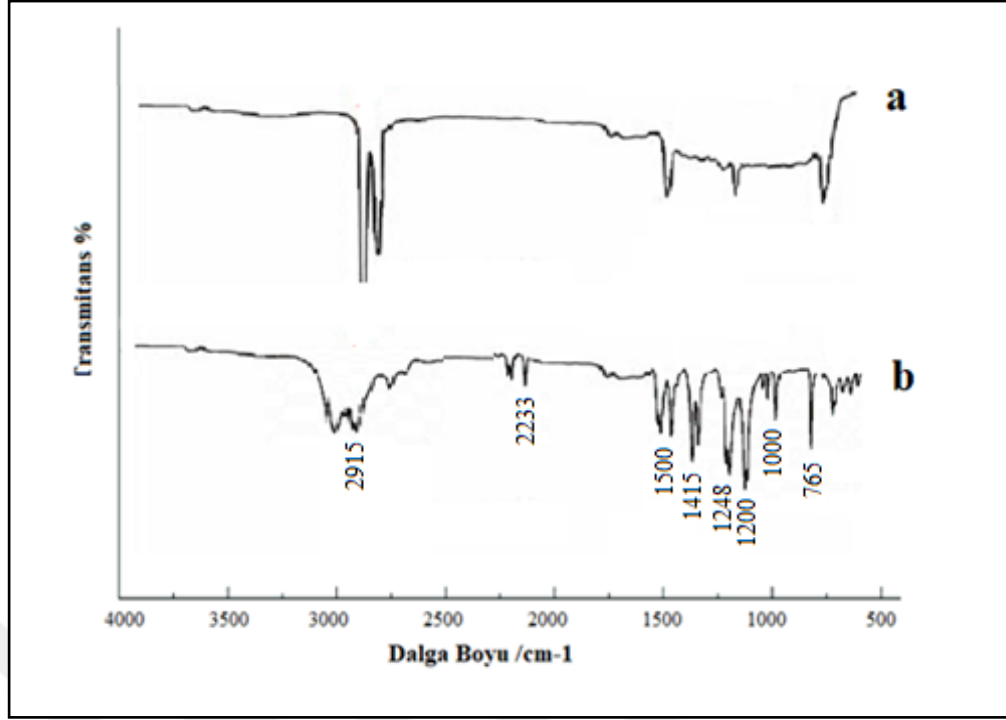
Çok tabakalı kaplama denemelerinde kullanılan bir diğer kimyasal antifouling özellikli econeadır. Econea nanopartiküllerine ait FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 3.37'de verilmiştir. Econea etkin maddesinin FT-IR spektrumları da literatürle örtüşmekte ve econea biyositinin yapısal nitril (-C $\equiv$ N) fonksiyonel grubu 2233 cm⁻¹'de görülmektedir. Yine econea kimyasalına ait FT-IR

grafikleri incelendiğinde; 1200-1000 cm^{-1} 'deki pikler yapıdaki eter varlığını (R-O-R), 1000-750 cm^{-1} 'deki pikler karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir. 1600-1575 cm^{-1} 'deki pikler ise C-N titreşimlerini belirtmektedir (Silva ve diğer., 2018).



Şekil 3.37 Econe nanopartikülüne ait FT-IR grafiği

Ön işlemden geçmiş ve econea/PDDA 16 tabakalı film kaplanan balık ağlarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 3.38’de yer almaktadır.

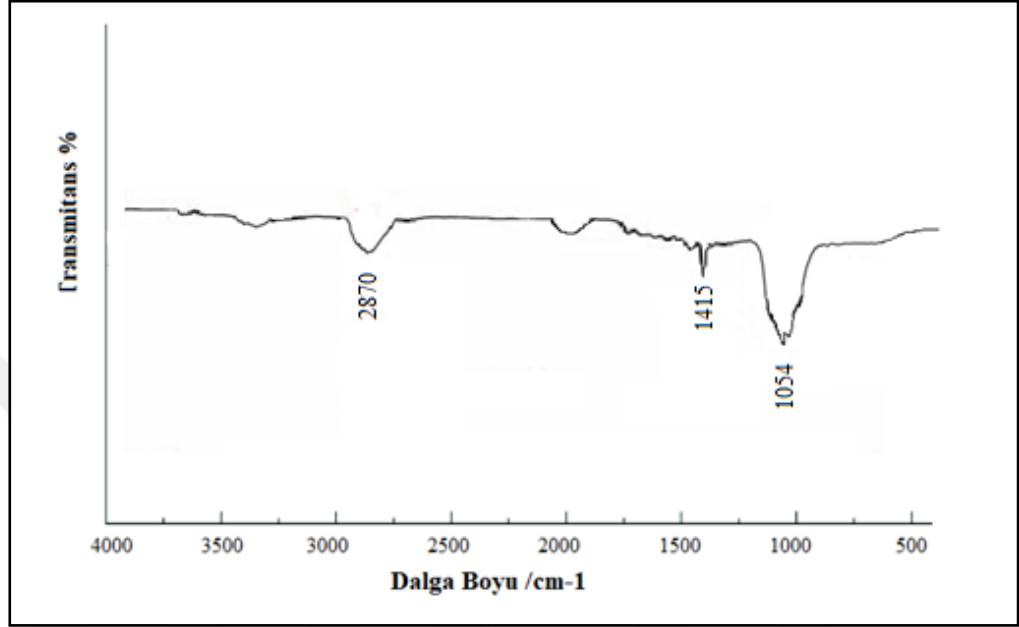


Şekil 3.38 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Econea / PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı

Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde kaplama sonrası elde edilen balık ağının ön işlem görmüş balık ağının belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını gösterdiği tespit edilmiştir. Econea ile kaplanmış balık ağında econea nanopartikülünden ve UHMWPE balık ağlarının ortak girişimi sonucunda yaklaşık 2915 cm^{-1} bandında CH_2 gerilmesi tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra; kaplama yapılmış balık ağında 2233 cm^{-1} 'de econea biyositinin yapısal nitril ($-\text{C} \equiv \text{N}$) fonksiyonel grubu oluşmuştur. $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonlara bağlı hidrojenler ($=\text{C-H}$) nedeniyle gözlenmiştir ve bu durumun econeanın kimyasal yapısından kaynaklı olarak balık ağları üzerinde oluştuğu düşünülmektedir. Kaplanmış balık ağı örneğinde UHMWPE'ye ait bazı piklerin yok olduğu ya da % geçirgenlik değerinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar econea ile 16 tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

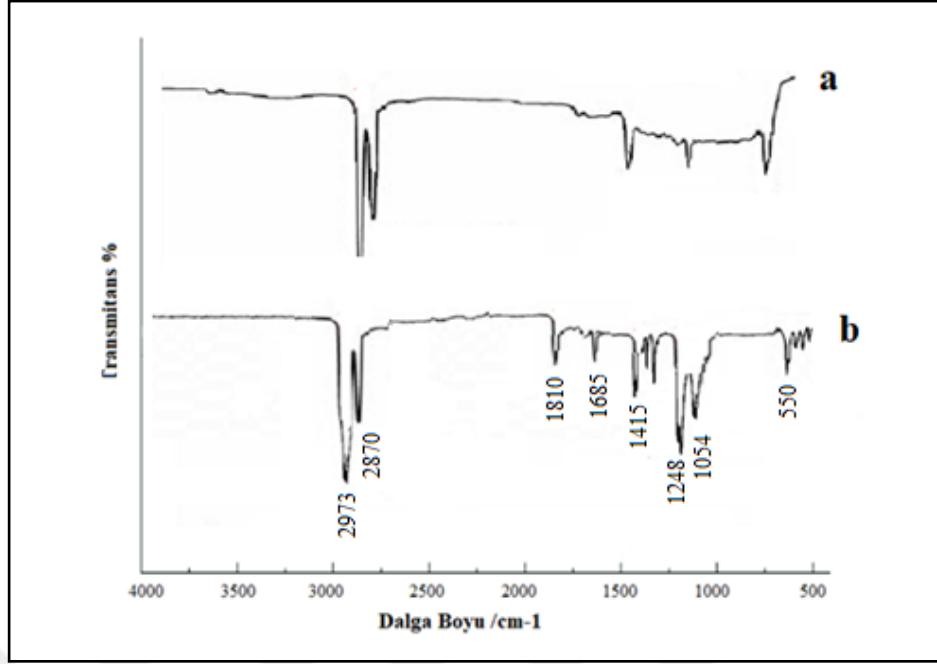
Econeanın 2:1 oranında (EC: Econea) üretildiği mikrokapsüllere ait FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 3.39'da verilmiştir. Econea mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 2870 cm^{-1} 'de C-H bandının ve 1054 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Bu

durum kapsüllerde kullanılan etil selülozdan kaynaklanmaktadır. Kabuk materyali olarak kullanılan etil selülozun karaktersitik pikleri görülmüş ve econea etkin maddesinin varlığından kaynaklı olarak da 1200-1000 cm^{-1} dalga boyunda eter varlığını (R-O-R) gösteren pikler oluşmuştur.



Şekil 3.39 Econea mikrokapsüllerine ait FT-IR grafiği

Ön işlemden geçmiş ve Kapsül / PDDA 16 tabakalı film kaplanan balık ağlarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 3.40’da yer almaktadır.



Şekil 3.40 FT-IR grafiği a) Ön işlem görmüş balık ağı b) Kapsül / PDDA 16 tabaka film kaplı balık ağı

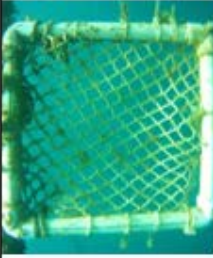
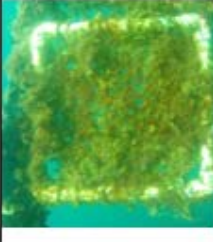
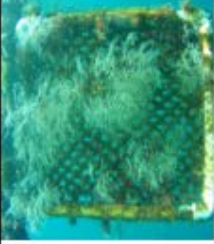
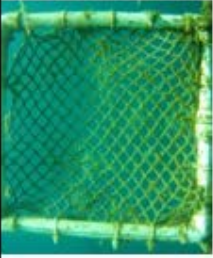
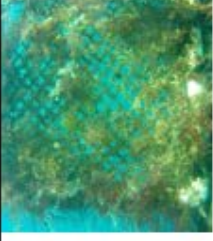
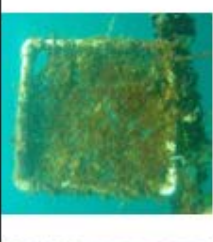
Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde; kaplama sonrası elde edilen balık ağının, ön işlem görmüş balık ağının belirgin FTIR absorpsiyon spektrumlarını gösterdiği tespit edilmiştir. Econeanın 2:1 oranında (EC: Econe) üretildiği mikrokapsüller ile kaplanmış balık ağında econea kapsüllerinden ve UHMWPE balık ağlarının ortak girişimi sonucunda yaklaşık 2870 cm⁻¹ ve 2973 cm⁻¹'de C-H bandının ve 1054 cm⁻¹'de -C-O-C- bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 750-500 cm⁻¹'deki pikler karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir ve bu durumun kapsüllenmemiş econeanın kimyasal yapısından kaynaklı olarak balık ağları üzerinde olduğu düşünülmektedir. Kaplanmış balık ağı örneğinde UHMWPE'ye ait bazı piklerin yok olduğu ya da % geçirgenlik değerinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar econea kapsülleri ile 16 tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

3.4.5 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması

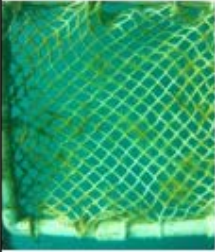
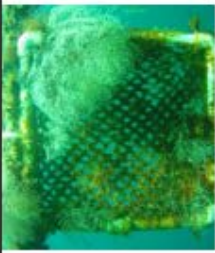
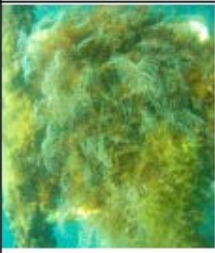
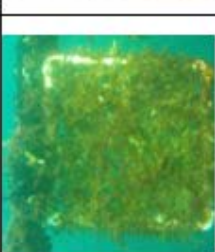
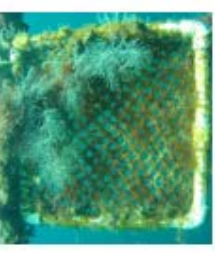
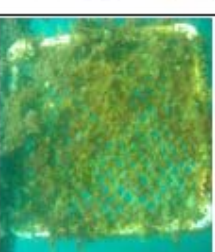
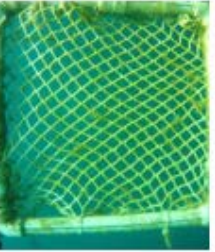
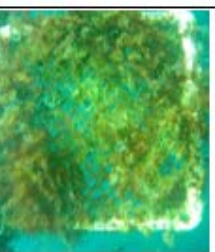
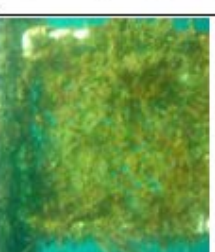
Çok tabakalı kaplama yöntemi ile işlem görmüş balık ağlarının antifouling etkinliklerinin incelenebilmesi için balık ağları hazırlanan çerçevelere gerilerek 6 aylık bir süre boyunca (Haziran-Aralık 2019) denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiş ve AEE Lyfe Titan Aksiyon Kamerası ile periyodik olarak görüntüleri alınmıştır (Tablo 3.12).



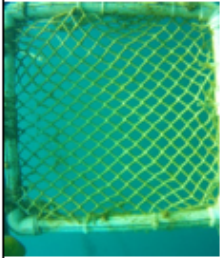
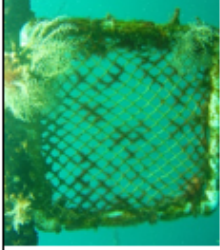
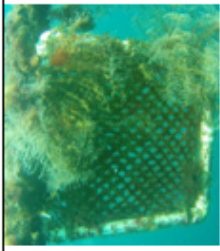
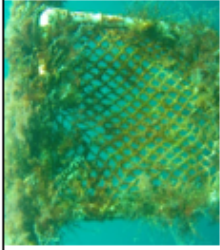
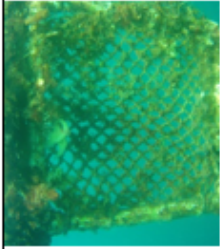
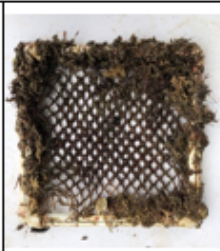
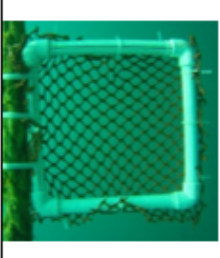
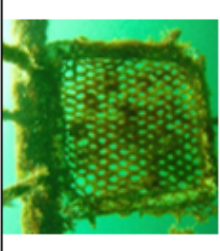
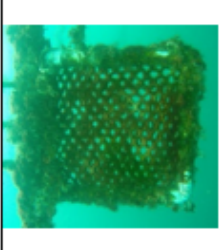
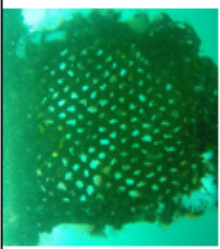
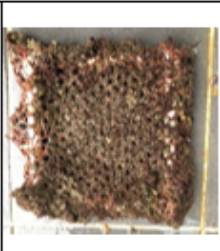
Tablo 3.12 Balık ağlarının saha çalışmasından görüntüleri (Kişisel arşiv, 2019)

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
İşlem Görmemiş						
Ön İşlem LbL1						
CurO / PDDA						

Tablo 3.12 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
Çinko Borat / Çinko Borat						
ZnO / ZnO						
Kapsül / PDDA						

Tablo 3.12 devamı

Balık Ağı	1. Ay	2. Ay	3. Ay	4. Ay	5. Ay	6. Ay
Econea®/P DDA						
Ticari Antifouling g Boya						

Saha çalışmasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, antifouling özelliği bilinen econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarıldığı balık ağlarının gözeneklerinin daha açık olduğu ve bu ağlar üzerinde canlı çoğalmasının en az olduğu gözlemlenmiştir. Bakteri veya protein gibi yüzey yüküne sahip kirletici maddelerin materyal yüzeyine bağlanması elektrostatik yükler ile oluşmaktadır. Zıt yüklü polielektrolitlerin kaplanması ile yüksek oranda hidratlanmış, kendi kendine düzenlenebilen film tabakalarının oluşturulduğu çok tabakalı kaplama yönteminin elde edilen saha çalışmaları sonucunda oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemi ile başarılı bir şekilde balık ağlarına aktarıldığını ve kimyasalın uzun süreli bir etki sağladığını göstermektedir.

Daha önce daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılan ve en başarılı sonuçların alındığı 2:1 EC: Econea oranına sahip mikrokapsüllerin çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılması sonucunda istenen antifouling etki elde edilememiştir. Bilindiği gibi çok tabakalı kaplama yöntemi nano boyutta kimyasalların aktarılması için kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasalların nano boyutta olması kaplama işleminin ve adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde yapılmasını sağlamaktadır. Bu aşamada kullanılan mikrokapsül boyutu daha önce belirtilen partikül boyut analizi sonuçlarına göre; yaklaşık olarak 658,2 µm olarak belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin herhangi bir öğütücüde işleme sokulması kabuk materyalinin zarar görmesinden dolayı etkin maddenin salınmasına neden olacağı için mümkün olmamaktadır. Bu nedenle; mikrokapsüllerin sahip olduğu bu boyutun çok tabakalı kaplama yöntemi için uygun olmadığı ve bu nedenle 6 aylık süre sonucunda istenen antifouling etkinliğin elde edilemediği tespit edilmiştir.

Antifouling etkinliklerinin incelenmesi amacıyla çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılan ve saha çalışmaları gerçekleştirilen çinko borat ve çinko oksit kimyasalları incelendiğinde, bu kimyasalların 6 ay sonunda herhangi bir antifouling etkinlik göstermediği tespit edilmiştir. Ticari olarak kullanılan antifouling boyaların temel kimyasalı olan bakır (I) oksit saha çalışmaları sonuçları incelendiğinde, göz

açıklıklarının bir bölümde varlığını sürdürdüğü ancak istenen etkiyi sağlayacak yeterlikte olmadığı tespit edilmiştir.

Sektörde hali hazırda kullanılan ticari antifouling boya aktarılmış balık ağı incelendiğinde ise göz açıklıklarının oranının kullanılan kimyasallara göre iyi olduğu ancak econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarıldığı balık ağlarında olduğu kadar iyi sonuçlar vermediği tespit edilmiştir. Bu durum çok tabakalı kaplama teknolojisinin sektörde bir alternatif yaratabileceğini düşündürmüştür.

Sonuç olarak, genellikle hidrofobik olan ve suda düşük çözünürlüğe sahip olan antifouling özelliğe sahip biyositin (econea), çok tabakalı kaplama yöntemi ile başarılı bir şekilde balık ağlarına aktarıldığı ve saha çalışmaları sonucunda istenen antifouling özelliklerin elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu yöntemle econea aktarılan balık ağları üzerinde çok az miktarda makroorganizma toplanması balık ağlarının daha kolay temizlenmesini de sağlamıştır. Bu durum balık ağlarının daha uzun süre kullanılmasına da olanak sağlayacaktır.

Alan çalışmaları sonucunda, çok tabakalı kaplama yöntemi ile econea aktarılmış balık ağlarının, ticari olarak kullanılan ve bakır (I) oksit içeren boyalara kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Sektöre adapte edilmesi oldukça kolay olan bu yöntem ile çevre dostu bir kimyasal kullanılmıştır ve bu durumun ticari olarak kullanılan boyalara alternatif oluşturabileceği düşünülmüştür.

3.4.6 Balık Ağlarının Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Görüntü Analizlerinin Yapılması ve Ağ Göz Açıklık Oranlarının Hesaplanması

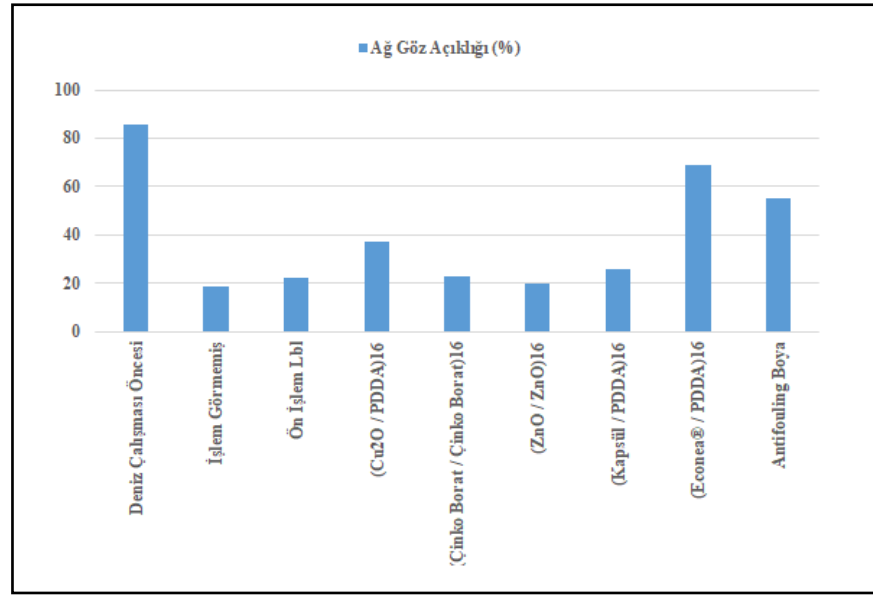
Çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılan kimyasalların antifouling etkinliklerinin incelenebilmesi amacıyla denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Görsel olarak yapılan değerlendirmelerin sayısal olarak da hesaplanabilmesi amacıyla görüntü analizi tekniği kullanılmıştır. Görüntü analizi yöntemi ile 6 ay sonunda elde edilen balık ağlarının görüntüleri üzerinden beyaz pikseller belirlenerek bu piksellerin tamamının toplam piksel sayısına oranı hesaplanmış ve ağ göz açıklığı (%)

hesaplanmıştır. Böylece balık ağlarının göz açıklık yüzdeleri sayısal olarak kıyaslanmış ve en etkin reçete tespit edilmiştir. Ağ göz açıklık yüzdeleri Tablo 3.13'te gösterilmektedir.

Tablo 3.13 Balık ağlarının görüntü analizi yöntemiyle hesaplanan ağ göz açıklık değerleri

Balık Ağı	Ağ Göz Açıklığı (%)
Deniz Çalışması Öncesi	85,93 $\pm$ 1,27
İşlem Görmemiş	18,82 $\pm$ 3,47
Ön İşlem	22,17 $\pm$ 2,54
Bakır (I) oskit / PDDA	36,98 $\pm$ 2,41
Çinko Borat / Çinko Borat	22,95 $\pm$ 2,43
ZnO / ZnO	20,03 $\pm$ 2,19
Kapsül / PDDA	25,89 $\pm$ 2,78
Econea/ PDDA	69,09 $\pm$ 2,10
Antifouling Boya	55,19 $\pm$ 2,24

Görüntü analizi yöntemi ile elde edilen göz açıklığı değerleri incelendiğinde, elde edilen yüzdelerin denizaltı çalışmaları sonucunda elde edilen fotoğraflarla paralel sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ağ göz açıklığı yüzdesi en yüksek olan balık ağının %69,0 oranla econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarıldığı balık ağı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.41 Balık ağlarının ağ göz açıklığı yüzdeleri

Ticari olarak kullanılan antifouling boyaların temel kimyasalı olan bakır (I) oksit aktarılan balık ağlarının ağ göz açıklıkları yaklaşık % 23 olarak belirlenmiştir ve göz açıklıklarının bir bölümünde varlığını sürdürdüğü ancak econea kimyasalının kullanılması ile elde edilen etkinlikte olmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasallar incelendiğinde, ağ gözlerinin neredeyse kapandığı tespit edilmiştir. Ağ göz açıklık yüzdeleri bu kimyasallar için % 18 - 20 civarında kalmıştır. Bu durum balık ağlarında beklenen antifouling etkinliğin sağlanamadığını göstermektedir.

Daldırarak kaplama yöntemi ile de aktarılan ve en iyi sonuçların alındığı 2:1 EC: Econea oranında hazırlanan kapsüllerin çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarıldığı durumda ağ göz açıklıklarının yüksek oranda kapandığı (%25,89 ağ göz açıklığı oranı) tespit edilmiştir. Bunun sonucunda; nano boyutta kimyasalların aktarıldığı bir yöntem olarak karşımıza çıkan çok tabakalı kaplama yönteminin mikron boyutundaki kimyasallar için uygun olmadığı ve beklenen antifouling etkinin elde edilemediği belirlenmiştir.

Ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının göz açıklığının ise %55,19'da kaldığı tespit edilmiştir. Çok tabakalı kaplama yöntemi ile econea aktarılmış balık ağları ile kıyaslandığında çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarılan econeanın çok daha iyi antifouling etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir (%69,09 ağ göz açıklığı). Bu durum çok

tabakalı kaplama yöntemi ile econeanın balık ağlarına aktarıldığı durumun ticari antifouling boyaya alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıktığını düşündürmektedir.

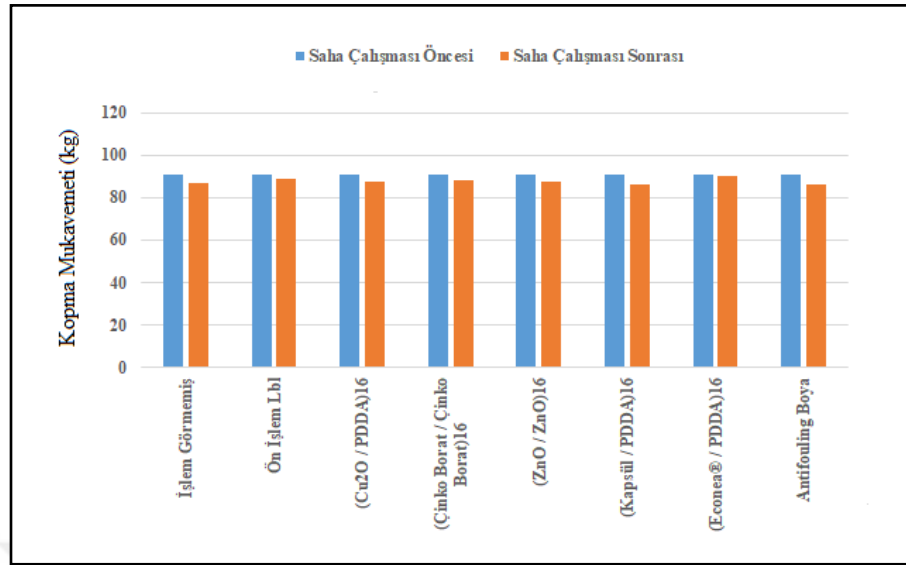
3.4.7 Balık Ağlarının Mukavemet Değişimlerinin İncelenmesi

Saha çalışmaları sonrasında balık ağlarının mukavemet sonuçları Tablo 3.14'te gösterilmektedir. Ağların mukavemet ve uzama değerleri için balık ağlarının 30 farklı yerinden ölçüm alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Tablo 3.14 Balık ağlarının mukavemet ve uzama değerleri

Balık Ağı	Kopma Mukavemeti (kg)	CV %	Uzama (mm)	CV %
Saha Çalışması Öncesi Balık Ağı	90,1 ± 1,5	1,74	31,0 ± 1,0	3,23
İşlem Görmemiş	86,9 ± 1,5	2,21	31,0 ± 1,0	3,31
Ön İşlem	88,6 ± 1,5	1,72	31,0 ± 1,0	3,15
Bakır (I) oskit / PDDA	87,4 ± 1,5	2,22	30,0 ± 1,0	3,03
Çinko Borat / Çinko Borat	88,1 ± 1,5	2,14	31,0 ± 1,0	3,31
ZnO / ZnO	87,6 ± 1,5	1,71	30,0 ± 1,0	3,14
(Kapsül / PDDA	86,4 ± 1,5	1,30	32,0 ± 1,0	3,14
Econea/ PDDA	89,9 ± 2,0	2,22	30,0 ± 1,0	3,33
Antifouling Boya	86,2 ± 2,0	1,25	30,0 ± 1,0	3,33

Balık ağlarının uzun süreli kullanımı açısından en önemli parametrelerden birisi balık ağlarının mukavemetlerini uzun süreli olarak korumalarıdır. Bu nedenle balık çiftliklerinde kullanılan balık ağlarında yüksek mukavemetli lifler kullanılmaktadır. Denizaltında bulunduğu sürece mukavemet kaybına uğramayan balık ağları uzun süreli kullanım olanağı sağlamaları nedeniyle tercih sebebi olmaktadır.



Şekil 3.42 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki mukavemet değişimi

Denizaltı çalışmaları gerçekleştirilen balık ağlarının kopması için gereken yük (kg) ve uzama (mm) sonuçları değerlendirildiğinde, saha çalışması öncesi ve sonrasında büyük değişimler gözlemlenmemiştir (Şekil 3.47). Saha çalışması öncesinde balık ağının kopması için gereken mukavemet yaklaşık 90 kg olarak belirlenmiştir. Saha çalışması sonrasında ise mukavemet değişimi çok büyük olmamakla birlikte en iyi sonuçların antifouling etkinliği en yüksek olan econea kimyasalının balık ağlarına aktarıldığı numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum balık ağlarının üzerinde daha az makroorganizma birikmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Diğer balık ağlarındaki değişimin nedeni ise, deniz ekosistemi içerisinde çözünmüş minerallerin varlığı ve bu koşullarda meydana gelen korozyon koşulları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca bu balık ağlarında daha çok makroorganizma birikmesi yine mukavemet kaybına neden olmuştur.

Balık ağlarının uzama değerleri incelendiğinde, uzama oranlarında kayda değer bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan UHMWPE balık ağlarının yüksek mukavemet ve dayanım gücüne sahip olması nedeniyle uzama yüzdelerindeki değişimin de düşük olduğu düşünülmektedir.

3.4.8 Balık Ağlarının Gramaj Değişimlerinin İncelenmesi

Balık yetiştiriciliğinde bilindiği gibi kullanılan ağların fouling organizmalarca kaplanması ağların ağırlığının artmasına ve balık ağlarının kopmasına neden olabilmektedir. Bu durum yetiştiricilik yapılan çiftlikler için büyük bir dezavantaja neden olmaktadır. Saha çalışmaları öncesinde, sonrasında ve temizleme işlemi sonrasında balık ağlarındaki ağırlık değişimleri Tablo 3.15’te yer almaktadır.

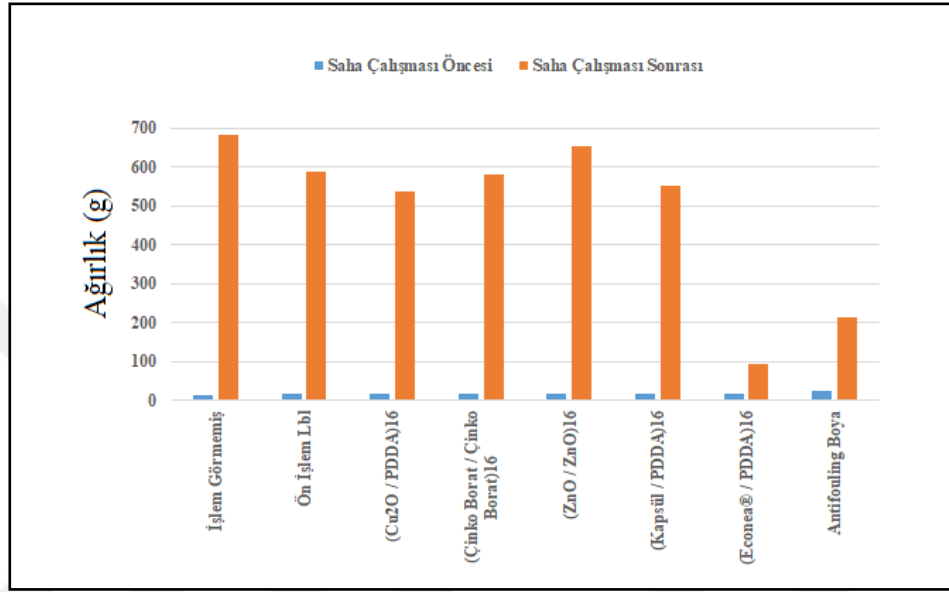
Tablo 3.15 Balık ağlarının saha çalışmaları öncesi ve sonrasında ağırlık ölçümleri

Balık Ağı	Saha Çalışması	Saha Çalışması	Temizleme
	Öncesi (g)	Sonrası (g)	Sonrası (g)
İşlem Görmemiş	16,23 ± 0,41	680,94 ± 29,71	14,03 ± 0,37
Ön İşlem	17,51 ± 0,64	587,31 ± 21,43	16,57 ± 0,45
Bakır (I) oskit / PDDA	17,82 ± 0,61	637,91 ± 20,72	16,97 ± 0,53
Çinko Borat / Çinko Borat	18,83 ± 0,57	579,73 ± 20,71	17,84 ± 0,51
ZnO / ZnO	18,71 ± 0,55	654,14 ± 25,34	17,34 ± 0,42
Kapsül / PDDA	18,01 ± 0,56	550,46 ± 29,78	17,24 ± 0,48
Econea/ PDDA	18,12 ± 0,54	92,41 ± 11,83	17,59 ± 0,35
Antifouling Boya	23,08 ± 0,64	214,35 ± 15,67	21,68 ± 0,58

Tablo 3.15’te görüldüğü gibi balık ağlarına anitfouling özelliğe sahip kimyasalların aktarılması ile beklendiği gibi ağların ağırlıkları bir miktar artmıştır (15 g’den yaklaşık 18-20 g’ye). Özellikle ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının ağırlığının daha çok arttığı gözlemlenmiştir.

Bunun yanı sıra saha çalışmaları öncesi ve 6 aylık dönem sonrasında denizden çıkarılıp su-jet basıncı ile temizlenmiş ağların kullanım performanslarındaki değişimi saptamak için ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Çok tabakalı kaplama yöntemi ile yapılan aktarmaların balık ağlarının gramajını işlem görmemiş balık ağına göre artırdığı ve 6 aylık deneme sonrasında ise balık ağlarının gramajlarında yaklaşık olarak %2’lik bir

azalma gözlemlenmiştir. Ancak bu düşüşün ağların su jeti ile temizlenmesinden ve denizaltı çalışmaları sırasında antifouling özellik kazandırmak amacıyla ağlara aktarılan kimyasalların salım yapmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca biyofouling özellikte makro organizmaların da ağlara zarar vermiş olabileceği ve temizleme sonrası ağırlık kaybına neden olmuş olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 3.43 Saha çalışması öncesi ve sonrası ağlardaki ağırlık değişimi

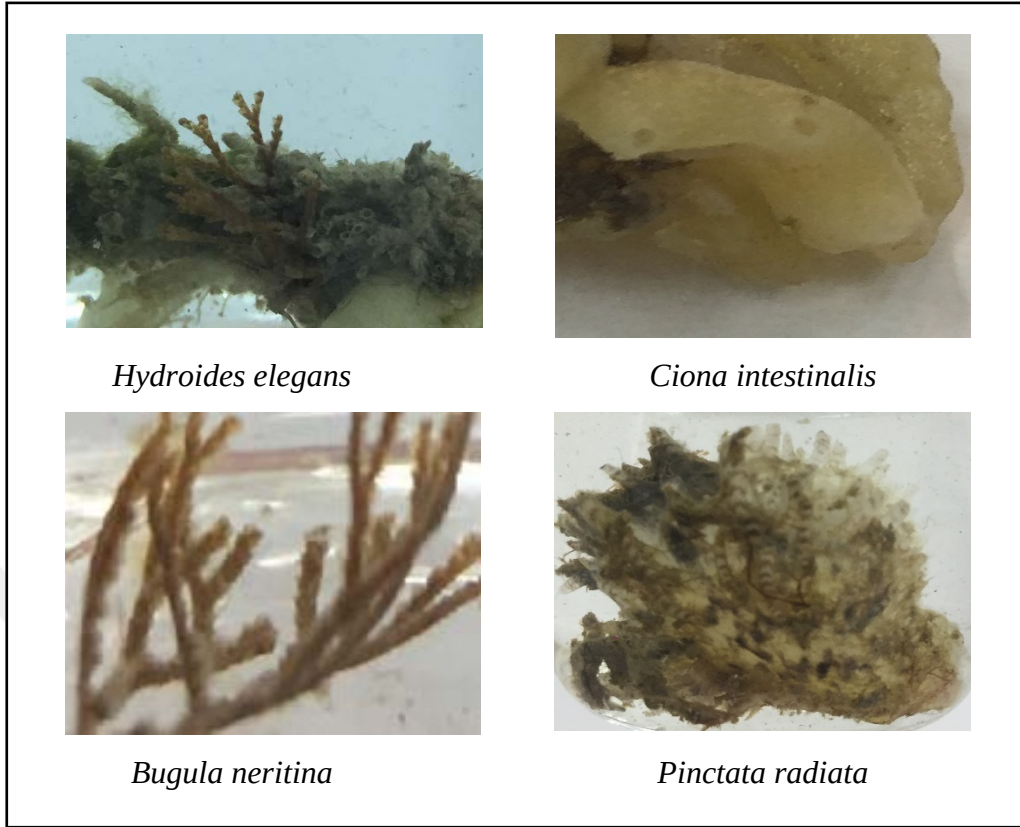
Balık yetiştiriciliğinde kullanılan ağların fouling organizmalarca kaplanması ağların ağırlığının artmasına ve balık ağlarının kopmasına neden olabilmektedir. Yetiştiricilikte kullanılan en önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkan ve mikro ve makro organizmaların birikmesinden kaynaklı balık ağındaki ağırlık artışının gözlemlenmesi amacıyla 6 aylık deneme sonrası ve temizleme öncesinde de balık ağlarının ağırlıkları ölçülmüştür (Şekil 3.48).

Yapılan çalışmalar sonucunda, deneme öncesi ve sonrasındaki ağırlık değişimleri incelendiğinde; antifouling özellik gösteren ve bu nedenle gözeneklerin daha az kapanmış olduğu econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemiyle balık ağlarına aktarıldığı ağlarda ağırlık değişimi daha az olmuştur. Ticari antifouling boyarmadde aktarılmış balık ağlarında da göz açıklığı yüzdesine de paralel olarak ağırlık değişimi diğer kimyasallara göre daha iyi sonuç vermekle birlikte, econeanın aktarıldığı

ağlardan daha büyük bir ağırlık artışına maruz kalmıştır. Bakır (I) oksit kimyasalı aktarılmış balık ağları diğer kimyasallara oranla bir miktar daha az ağırlık değişimi göstermekle birlikte yapılan aktarmaların büyük birçoğunda gözenekler neredeyse tamamen kapandığı ve fouling olayı engellenemediği için ağırlık değişimi yüksektir. Ağ gözeneklerinin yüksek oranda açık olmasını sağlayan econea içeren mikrokapsüllerin antifouling özellik kazandırmada ticari boyarmaddelere bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

3.4.9 Denizaltı Çalışmaları Sonrasında Balık Ağları Üzerinde Biriken Makro Organizmaların Analiz Edilmesi

Denizaltı çalışmaları sonrasında deneme yapılan balık ağları üzerinde tutunan makro fouling organizmalar incelenmiştir. Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kimyasalların aktarıldığı balık ağlarının saha çalışmaları, daldırarak kaplama yöntemi ile kimyasalların aktarıldığı balık ağlarının denemelerinin yapıldığı balık çiftliğinde ve aynı dönemlerde gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle; çok tabakalı kaplama yönteminin değerlendirilmesi için yapılan saha çalışmalarında benzer makro organizmalar tespit edilmiştir. Bu organizmalara ait resimler Şekil 3.49'da gösterilmektedir.



Şekil 3.44 Saha çalışması sonrası balık ağlarından alınan makro organizma örnekleri (Kişisel arşiv, 2019)

Yukarıda yer alan fotoğraflarda görüldüğü üzere denizaltı çalışmaları sonrasında balık ağları üzerinde *Bryozoa* ordosuna ait *Bugula neritina*, Akdeniz ekosistemi için önemli olan *Tunicate* grubuna ait *Ciona İntestinalis* gözlenmiştir. Balık ağları üzerinde deniztavşanı yumurtalarına sıkça rastlanmıştır. Bu türlerin *Lobiger serradifalci*, *Oxynoe olivacea* olabileceği düşünülmektedir ve Akdeniz ekosistemi için oldukça yaygın olduğu bilinmektedir. Bunların yanı sıra yine oldukça sık olarak karşımıza çıkan fouling organizmalardan *Hydroides elegans* ve *Bivalvia* ordosuna ait *Pinctata radiata* (inci istiridyesi) olduğu tespit edilmiştir. Bu organizmalar ekosistemde büyük bir öneme sahiptirler. Ancak özellikle kafes sistemlerinde balık ağlarının gözeneklerini kapatarak sisteme ve üretime büyük zarar vermektedirler.

3.5 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Etkinliklerinin Kıyaslanması

Balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması amacıyla kullanılan kimyasalların daldırarak kaplama ve çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılması işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler ticari antifouling boyalar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; antifouling özellikli bir biyosit olan econeanın kapsüllenerek daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılmasında ve kapsüllenmeden çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılmasında oldukça iyi sonuçlar alınmıştır. Özellikle denizaltı çalışmaları ve bu çalışmalar sonrasında yapılan ağ göz açıklığı analizleri; her iki yöntemde de elde edilen sonuçların ticari olarak sektörde hâlihazırda kullanılan antifouling boyadan daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Yöntemler kendi içerisinde kıyaslandığında ise, yine saha çalışmaları ve ağ göz açıklığı analizlerinden de anlaşılabileceği gibi econea biyositi kapsüllenerek ve daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarıldığında daha iyi sonuçlar vermekle birlikte bu farkın çok büyük olmadığı tespit edilmiştir. Ticari antifouling boya kullanılan ağda ağ göz açıklığı yaklaşık %55-56 dır ve bu oran, çok tabakalı kaplama yöntemi ile econeanın aktarıldığı balık ağlarında %69'a ve 2:1 EC: Econea oranında üretilen ve poliüretan binder ile daldırarak kaplama yöntemine göre aktarılan balık ağlarında %73'e çıkmaktadır.

Bu sonuçlar; her iki yöntemin de sektörde kullanılan daldırma yöntemiyle benzerlik göstermesi ve ticari boyalara göre daha iyi sonuçlar vermesi nedeniyle sektörde hâlihazırda kullanılan aktarma yöntemine bir alternatif oluşturabileceklerini düşündürmektedir.

3.6 Balık Ağlarına Antifouling Özellik Kazandırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemlerin Maliyetlerinin Kıyaslanması

Balık yetiştiriciliği sektörü dünyada ve Türkiye’de oldukça yaygın olarak kullanılan, kurulum ve ağ temizleme maliyeti oldukça yüksek olan bir sektör olarak karşımıza çıkmaktadır. Tahmini bir hesaplama ve sektörden alınan veriler ışığında ortalama olarak 8 kafese sahip bir balık çiftliği kurmak için sadece boyanmamış balık ağı fiyatının 950.000 TL civarında (yaklaşık 150.000 \$) olduğu tespit edilmiştir.

Yetiştiricilikte karşılaşılan ve önlenmesi büyük bir önem arz eden biyofouling olayı yetiştiricilik sistemlerine büyük zararlar vermekte, para ve iş kaybına neden olmaktadır. Örneğin gemilerde biyofouling olayından kaynaklanan problemleri önlemek için yılda yaklaşık 7.5 milyon dolar bir maliyete ihtiyaç duyulurken % 40’lık yakıt artışı söz konusu olmaktadır (Champ, 2000).

Yetiştiricilik sektöründe biyofouling olayını önlemek amacıyla en yaygın kullanılan yöntem daha önce de belirtildiği gibi antifouling özellikli boyalar ile kafes ağlarının boyanmasıdır. Türkiye’de halen kullanılmakta olan toplam boya miktarı yaklaşık 20 milyon ton olarak karşımıza çıkmaktadır. Kullanılan antifouling boyaların büyük bir çoğunluğu Norveç, İrlanda, İngiltere, Hollanda, Belçika, İspanya ve Portekiz gibi Avrupa ülkelerinden temin edilmektedir. Bu boyaların fiyatların 10 \$/kg ile 50 \$/kg arasında değişiklik göstermektedir.

Bir balık çiftliğindeki bir kafes için kullanılan boyanın miktarı yaklaşık 600 kg/ağ’dır. Daha önce sadece balık ağı maliyetinin belirtildiği, 8 kafese sahip çiftlik göz önünde bulundurulursa 10 \$/kg tutarındaki bir boyanın kullanılması durumunda bile bu çiftlik için 6 aylık antifouling boya ihtiyacının 312.000 TL (yaklaşık 50.000 \$) olduğu ortaya çıkmaktadır. Sadece İzmir bölgesinde yer alan balık çiftlikleri göz önünde bulundurulduğunda, 200 tonluk bir boya ihtiyacı olduğu görülmektedir. Bu durumda yine sadece İzmir’de yer alan çiftliklerin 1 yıllık boya maliyetinin yaklaşık 13.000.000 TL (yaklaşık 2.000.000 \$) olduğu görülmektedir. Bu tutarlar göz önünde bulundurulduğunda, ağlara antifouling özellik kazandırılmasında boya maliyetlerinin

düşürülmesi ya da çevre dostu, alternatif yöntemlerin araştırılması önem arz etmektedir.

Balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması amacıyla tez kapsamında kullanılan kimyasalların maliyet analizleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan yöntemlerden birisi olan ve en iyi sonucu aldığımız mikrokapsül teknolojisi ile enerji ve kimyasal sarfıyatı büyük oranda azalmakta ve istenen özelliklerin kalıcılıkları artmaktadır. Bu kapsamda, üretmiş olduğumuz ve en iyi sonuçları elde ettiğimiz 2:1 EC: Econea kapsüllerinin maliyeti hesaplandığında kullanılan antifouling boyalardan daha düşük bir fiyata ve yaklaşık 8 \$/kg'ye üretilbileceği görülmüştür. Kullanılan bir diğer yöntem olan ve econea ile oldukça iyi sonuçların elde edildiği çok tabakalı kaplama yöntemi de uygulaması oldukça kolay, kapsamlı bir cihaz gerektirmeyen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemde en iyi sonuçların belirlendiği econea/PDDA formülasyonunda kullanılan kimyasallar göz önünde bulundurularak maliyet hesaplaması yapıldığında bu tutarın yaklaşık 6,5-7 \$/kg olduğu tespit edilmiştir. Kimyasalların üretim maliyetlerinin düşmesi bu alanda oldukça büyük yatırımlar yapılan yetiştiricilik sektörü için büyük bir avantaj sağlayacaktır.

Tez kapsamında kullanılan ve iyi sonuçlar elde edilen yöntemlerin maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda, her iki teknoloji ile elde edilen kimyasalların ticari olarak kullanılan antifouling boyaların en ucuz olanı ile kıyaslandığında bile daha düşük bir maliyette üretilbileceği görülmüştür. Mikrokapsül ve çok tabakalı kaplama teknolojisi ile üretilen miktarlar laboratuvar ölçeğinde kullanıldığı için birim fiyatlar daha yüksek olmaktadır. Ancak üretimin ton mertebesinde yapılması halinde bu birim fiyatın daha da düşeceği öngörülmektedir. Ayrıca kullanılan kimyasalların çevre dostu olması, sonunu kendi ellerimizle getirdiğimiz dünyanın kurtulması için büyük bir adım olacaktır.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tezi kapsamında, yüksek yoğunluklu polietilen (UHMWPE) esaslı balık ağlarına iki farklı yöntemle antifouling özellik kazandırılmıştır. Bunlardan ilkinde antifouling özellikli bir madde olan econea, püskürterek kurutma yöntemine göre mikrokapsül formuna getirilerek balık ağlarına daldırarak kaplama yöntemine göre applike edilmiştir. Kapsül formuna getirilen econeanın yanı sıra çinko oksit, çinko borat ve su iticilik bitim işlemi kimyasalları da daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılmıştır. Ayrıca bu kapsamda farklı binderler (su bazlı akrilik ve su bazlı poliüretan) denenmiş ve bu binderlerin etkinlikleri de araştırılmıştır. İkinci yöntemde ise antifouling özellik sağlayan maddelerin (nano çinko oksit, nano çinko borat, econea, kapsül formunda econea) aplikasyonunda bir nanokaplama yöntemi olan çok tabakalı kaplama yöntemi kullanılmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen etkiler ticari boyaların etkin maddesi olan bakır (I) oksit ve sektörde hâlihazırda kullanılan ticari bir antifouling boya ile karşılaştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında öncelikle çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiş olan UHMWPE balık ağlarının gramaj ve göz açıklığı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. UHMWPE ağlarının ise 275,80 g/m² ağırlıkta ve 15 mm göz açıklığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sektörde yaygın olarak kullanılan düğümsüz ağ tercih edilmiştir.

Antifouling özelliğe sahip kimyasalların farklı yöntemlerle balık ağlarına aktarılmasından önce bu özelliğe sahip olduğu bilinen econea biyosidinin kapsüllenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda; püskürterek kurutma yöntemine göre 2:1, 4:1 ve 8:1 Etil selüloz (EC): Econea (w/w) oranlarında kapsül üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kapsüllerin optimizasyon çalışmalarının yürütülmesi için etkin madde tayini, verim hesaplamaları, partikül boyut analizi, SEM görüntülerinin alınması, FT-IR analizi, DSC analizi ve kompleksleşmiş etkin madde tayini yapılmıştır. Kapsül verimlerinin % 15,0 ila 65,3 (w/w) arasında değiştiği ve en yüksek verime (%65,3) sahip kapsülün 2: 1 (w/w) orana sahip olan mikrokapsüller olduğu tespit edilmiştir. Etkin madde tayini sonucunda; kapsül içerisindeki etkin maddenin

konsantrasyonu arttıkça bu dalga boyunda vermiş olduğu absorbands değeri ve dolayısıyla konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Bu durumda, etkin maddenin kapsülasyonunun başarı ile gerçekleştiği düşünülmüştür. Farklı oranlarda üretilen kapsüllerin parçacık boyutu analizi değerlendirildiğinde, üretilen 4: 1 (w/w) kapsüllerin parçacık boyutunun 3,753 μm ve yüksek oranda homojenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri neticesinde, elde edilen kapsüllerin küresel formda olduğu belirlenmiştir. Ancak bazı kapsüllerin merkezinde kapsül üretim yöntemi olarak kullanılan püskürterek kurutma yöntemindeki sıcak hava odası ve ani çözücü buharlaşması nedeniyle bazı çökmeler tespit edilmiştir. FT-IR analizleri ile yapısal değerlendirmeleri yapılan etkin madde, etil selüloz (kabuk materyali) ve üretilen kapsüller incelendiğinde kapsüllerin tamamında kabuk materyalinde de görülen yaklaşık 2870 cm^{-1} ve 2973 cm^{-1} dalga boyunda C-H bandı tespit edilmiştir. Econeaya ait bazı piklerin (2233 cm^{-1} 'de görülen ve econea biyositinin yapısal nitril ($-\text{C} \equiv \text{N}$) fonksiyonel grubu olan) ise econea etkin maddesi kapsüllendiği ve kabuk materyali olarak etil selüloz ile kaplandığı için geçirgenliğinin azaldığı ya da yok olduğu tespit edilmiştir. DSC analizleri ve kompleksleşme oranı incelendiğinde en yüksek kompleksleşme oranının %100 ile 2:1 EC: Econea içeren kapsüllerde olduğu tespit edilmiştir. 4:1 oranında üretilen kapsüllerin de %98,78 kompleksleşme yüzdesi ile kompleksleşme oranının yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan tüm analizler neticesinde 2:1 EC: Econea (w/w) kapsülleri optimum kapsül olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, partikül boyut dağılımının homojen olması ve kompleksleşme yüzdesinin yüksek olması nedeniyle 4: 1 oranlı kapsüllerin de denizaltı çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması için kullanılan kimyasalların balık ağlarına aktarılmasında kullanılan ilk yöntem daldırarak kaplama yöntemi olmuştur. Bu kapsamda; çinko oksit, çinko borat, econea, bakır (I) oksit, florokarbon içeren su iticilik bitim işlemi kimyasalı ve elde edilen 2:1 ve 4:1 oranındaki econea kapsülleri balık ağlarına daldırarak kaplama yöntemi ile aktarılmıştır. Kapsüllerin balık ağlarına aktarılmasında su bazlı akrilik ve poliüretan binder kullanılmıştır. Kullanılan binderlerin antifouling etkinliğe bir katkısı olup olmadığının incelenmesi için bu kimyasallar da ayrı olarak balık ağlarına aktarılmıştır.

Kullanılan tüm kimyasallar sektörde kullanılan ticari bir antifouling boya ile kıyaslanmıştır. Hazırlanan balık ağlarının antifouling performansının ve deniz ortamındaki etkinliğinin incelenmesi amacıyla ağlar çerçevelere gerilerek 6 ay süre ile Balıklıova’da bulunan bir balık çiftliğinde 5 m’lik bir derinlikte denizaltına yerleştirilmiş ve AEE Lyfe Titan Aksiyon Kamerası ile periyodik olarak denizaltı görüntüleri alınmıştır. Saha çalışmasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, 2:1 (kabuk materyal: etkin madde) oranında üretilen ve poliüretan binder ile mikrokapsüllerin aktarıldığı balık ağlarının gözeneklerinin daha açık olduğu ve bu ağlar üzerinde canlı çoğalmasının en az olduğu gözlemlenmiştir. Su bazlı akrilik ve poliüretan binderlerin antifouling bir etki sağlayamadığı tespit edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasallarda herhangi bir antifouling etkinlik belirlenememiş ve ağ göz açıklıkları kapanmıştır. Sektörde hali hazırda kullanılan ticari antifouling boya aktarılmış balık ağı incelendiğinde ise, göz açıklıkları oranının kullanılan kimyasallara göre iyi olduğu ancak poliüretan ile kapsüllerin aktarıldığı balık ağları kadar iyi sonuçlar vermediği tespit edilmiştir.

Saha çalışmaları sonrasında elde edilen fotoğraflar üzerinden yapılan görüntü analizi sonucunda ağ göz açıklığı yüzdesi en yüksek olan balık ağının %72,63 oranla 2:1 (kabuk materyal: etkin madde) oranında üretilen ve poliüretan binder ile kapsüllerin aktarıldığı balık ağı olduğu belirlenmiştir. Ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının göz açıklığının ise %55,89’da kaldığı tespit edilmiştir. Ağların mekanik özellikleri deniz denemeleri öncesi ve sonrası ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Saha çalışmaları öncesi ve sonrasında yapılan mukavemet ve uzama analizlerinde çok büyük bir mukavemet kaybı (%3-4 oranında mukavemet kaybı) gözlemlenmemiştir. Bu kaybın ağlar üzerindeki makroorganizma birikmesi ve denizdeki korozyon durumdan kaynaklandığı düşünülmüştür. Daldırarak kaplama yöntemi ile yapılan aktarmaların balık ağlarının gramajını işlem görmemiş balık ağına göre artırdığı ve 6 aylık deneme sonrasında balık ağlarının gramajlarında yaklaşık olarak %2’lik bir azalma gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen saha çalışması sonrasında, balık ağları üzerinde oluşan makro fouling organizmalardan numune alınmış ve organizmaların türleri tespit edilmiştir. Tespit edilen organizmaların Akdeniz ekosisteminde oldukça yaygın olarak görülen türlerden olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında kullanılan bir diğer aktarma yöntemi çok tabakalı kaplama yöntemi olmuştur. Daldırarak kaplama yönteminde de kullanılan çinko borat, çinko oksit, bakır (I) oksit, econea kapsülü ve econea kimyasallarının çok tabakalı kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarılması işlemi gerçekleştirilmiş ve ticari antifouling boyarmadde ile kıyaslanmıştır. Econea kapsülü olarak daha önce denemeleri gerçekleştirilmiş ve en iyi sonuçların elde edildiği 2:1 EC: Econea kapsülleri tercih edilmiştir. Çok tabakalı kaplama işleminde, ön işlem olarak balık ağları polietilenimi (PEI) ile işleme tabi tutulmuştur. Çok tabakalı kaplama işleminde ise gerekli noktalarda katyonik tabaka oluşturulabilmesi için Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDDA) çözeltisi kullanılmıştır.

Çok tabakalı kaplama yöntemi için gerekli olan işlem parametreleri literatür çalışmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Kaplama işlemleri, standart laboratuvar koşullarında (20°C ve % 65 bağıl nem) gerçekleştirilmiştir. Bütün kaplamalarda, uzun süreli bir antifouling etkinlik beklendiği için 16 tabaka ve 5 dakika bekleme süresi kullanılmıştır. Kaplamalar arasında 2 dakikalık ara durulamalar yapılmıştır. Kullanılan nanopartiküllerin elektrostatik etkileşimler ile kendiliğinden düzenlenebilmesi amacıyla hangi pH değerlerinde katyonik veya anyonik özellik göstereceği belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan nanopartiküllerin ve mikrokapsülün zeta potansiyel ölçümleri ile izoelektrik noktaları belirlenmiştir. Bu kapsamda; 10 g/l'lik konsantrasyonda nanopartiküller ile çalışılmıştır. Bütün kaplama işlemleri sonrasında 80°C'de kurutma ve 130°C'de fiksaj işlemi uygulanmıştır.

Yapılan analizler neticesinde kullanılan kimyasallar Bakır (I) oksit/PDDA, Çinko Borat / Çinko Borat, ZnO / ZnO, Kapsül/PDDA, econea/PDDA olacak şekilde toplam 16 tabakalı olarak UHMWPE balık ağları üzerine kaplanmıştır. Bu kaplama yapıların oluşumundan emin olmak adına SEM analizi ve FTIR-ATR spektrum analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra; EDS analizleri ile elementel kompozisyonları belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm balık ağları üzerinde aktarılan kimyasalların partikülleri belirgin halde gözlenmiştir. ZnO içeren balık ağlarının FTIR-ATR grafikleri incelendiğinde, 550 cm⁻¹ civarında çinko içeriğinden dolayı oluşmuş olan bir Metal-Oksijen (M-O) absorpsiyon piki belirlenmiştir ve bu pikler çok

tabakalı yapıdaki çinko içeriğini kanıtlamıştır. EDS analizine göre ise ZnO 16 tabaka film kaplanan balık ağının çinko içeriği % 45,95 olarak bulunmuştur. Bakır (I) oskit/PDDA içeren balık ağlarının FTIR-ATR grafikleri incelendiğinde, bakır (I) oskit ile kaplanmış balık ağında bakır (I) oskit nanopartikülünden kaynaklı olarak 3427 cm^{-1} 'de ise --OH gerilmesi oluşmuştur. EDS analizine göre ise bakır (I) oskit /PDDA 16 tabaka film kaplanan balık ağının bakır içeriği % 58,34 olarak bulunmuştur. Çinko borat içeren ve 16 katmanlı kaplama işlemi yapılan balık ağlarının FTIR-ATR grafiği incelendiğinde; balık ağında çinko borat nanopartikülünden kaynaklı olarak 3458 cm^{-1} 'de oluşan bir --OH gerilmesi tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra; kaplama yapılmış balık ağında çinko borat nanopartikülünde bulunan ve 1382 cm^{-1} 'deki Bor - O'nun asimetrik gerilmesinden kaynaklı oluşmuş bir pik tespit edilmiştir. EDS analizine göre ise çinko borat 16 tabaka film kaplanan balık ağının çinko içeriği % 35,73, bor içeriği ise % 28,54 olarak bulunmuştur. Antifouling özelliğe sahip olduğu bilinen ve econeanın aktarıldığı balık ağlarının FTIR diyagramları incelendiğinde ise; kaplama yapılmış balık ağında 2233 cm^{-1} 'de econea biyositinin yapısal nitril ($\text{--C} \equiv \text{N}$) fonksiyonel grubu oluşmuştur. EDS analizine göre ise econea kimyasalının temel yapısı olan tralopyril incelenmiş ve econea 16 tabaka film kaplanan balık ağının tralopyril içeriği % 24,91 olarak bulunmuştur. Econea kapsüllerinin aktarıldığı balık ağlarına ait FTIR spektrumlarına göre; kapsüllerin kabuk materyali olan etil selüloza ait pikler tespit edilmiştir. Econea kapsüllerinden ve UHMWPE balık ağlarının ortak girişimi sonucunda yaklaşık 2870 cm^{-1} ve 2973 cm^{-1} 'de C-H bandının ve 1054 cm^{-1} 'de --C--O--C-- bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmiştir. EDS analizine göre ise econea kapsülleri 16 tabaka film kaplanan balık ağının etil selülozdan kaynaklı karbon içeriği tespit edilmekle birlikte, kapsüllenemeyen Econea kaynaklı olarak % 3,21'lik bir çinko içeriği ve % 2,23'lük tralopyril içeriği tespit edilmiştir.

Çok tabakalı kaplama yöntemi ile yapılan aktarmaların sonrasında saha çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saha çalışmaları sonrasında elde edilen fotoğraflar üzerinden yapılan görüntü analizi sonucunda ağ göz açıklığı yüzdesi en yüksek olan balık ağının %69,09 oranla econea kimyasalının çok tabakalı kaplama yöntemi ile aktarıldığı balık ağı olduğu belirlenmiştir. Ticari antifouling boya aktarılmış balık ağının göz açıklığının ise %55,19'da kaldığı tespit edilmiştir. Ağların mekanik özellikleri deniz

denemeleri öncesi ve sonrası ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Saha çalışmaları öncesi ve sonrasında yapılan mukavemet ve uzama analizlerinde çok büyük bir mukavemet kaybı (%3-4 oranında mukavemet kaybı) gözlemlenmemiştir. Bu durumun ağlar üzerindeki makroorganizma birikmesi ve denizdeki korozyon durumdan kaynaklandığı düşünülmüştür. Çok tabakalı kaplama yöntemi ile yapılan aktarmaların balık ağlarının gramajını işlem görmemiş balık ağına göre artırdığı ve 6 aylık deneme sonrasında balık ağlarının gramajlarında yaklaşık olarak %2'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen saha çalışması sonrasında, balık ağları üzerinde oluşan makro fouling organizmalardan tekrar numune alınmış ve organizmaların türleri tespit edilmiştir. Tespit edilen organizmaların daldırarak kaplama yöntemi ile yapılan saha çalışmaları sonrasında elde edilen makro organizmalarla benzer olarak Akdeniz ekosisteminde oldukça yaygın olarak görülen türlerden olduğu belirlenmiştir.

Daldırarak kaplama yöntemi ve çok tabakalı kaplama yöntemi kendi içerisinde kıyaslandığında econea biyosidinin kapsüllenerek ve daldırarak kaplama yöntemi ile balık ağlarına aktarıldığı durumda daha iyi sonuçlar elde edilmekle birlikte bu farkın çok büyük olmadığı tespit edilmiştir. Ticari bir antifouling boyada ağ göz açıklığı yaklaşık %55-56 iken bu oran, çok tabakalı kaplama yöntemi ile econeanın aktarıldığı balık ağlarında %69'a ve 2:1 EC: Econea oranında üretilen ve poliüretan binder ile daldırarak kaplama yöntemine göre aktarılan mikrokapsüllerde ise %73'e çıkmıştır.

Biyofouling olayı, yetiştiricilik sistemlerinde, denizden soğutma suyu alan borularda, petrol platformlarında, gemilerin karinasında ve insan eliyle farklı pek çok amaç için denizel ortama bırakılmış sistemlerde büyük zararlar vererek para ve iş kaybına neden olmaktadır. Yetiştiricilik sistemlerinde istenmeyen ve temizleme işlemleri çok yüksek maliyetlere neden olan biyofouling olayının engellenmesi amacıyla etkili ve düşük maliyetli sistemler önem kazanmıştır.

Su canlıları yetiştiriciliğinde 1970'lerden itibaren üretim gitgide artmış ve dünyanın en hızlı büyüyen gıda üretim sektörü haline gelmiştir. Aynı zamanda, yetiştiriciliğin (denizlerden avlanan balıkları da içeren) toplam su ürünleri üretimindeki payı yükselmiş ve günümüzde tükettiğimiz balığın neredeyse yarısı yetiştiricilikten

gelmeye başlamıştır. Oldukça yüksek yatırım maliyetlerine sahip olan ve uzun süreli antifouling etki beklenen yetiştiricilik sektörü yüksek bir ihracat potansiyeline sahiptir. Tarım ve Orman Bakanlığı Mart 2019 tarihli raporuna göre 2017 yılında içsu balık yetiştiriciliği 276.502 ton olarak bildirilmiştir (Tarım Orman Bk. Su Ürünleri İstatistikleri, 2019).

Balık ağlarına antifouling özellik kazandırılması amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Farklı kimyasal maddeler, mekanik ya da akustik yöntemler kullanılarak biyofouling olayını kontrol etmek mümkündür. Balık ağları için fouling organizmaların önlenmesi genel olarak doğru malzeme seçimi ve antifouling boya kullanımı ile sağlanmaktadır. Ancak bu amaçla kullanılan boyaların bazı toksik özellikleri boyaların kullanımı ile ilgili sorunlara neden olmaktadır. Günümüzde balık ağlarında kullanılan kaplama teknolojisi temel biyosit olarak bakır (I) oksitin kullanımına dayanmaktadır. Bakır (I) oksit etkili bir çözüm sunmakla birlikte çevre ekosistemi üzerinde ciddi hasarlar bırakmaktadır. Balık ağlarından salınan bakır iyonlarının fouling organizmaları üzerindeki etkileri yanı sıra aynı zamanda sedimentte birikim yaparak dip yapısındaki flora ve fauna üzerinde de negatif etki yaratmaktadır. Çevre bilincinin her geçen gün daha çok artması, ekolojik kimyasalların kullanımının günümüzde önemini arttırması ve sucul ekosistemlerde sürdürülebilir akuakültür çalışmaları için mutlaka çevre dostu formülasyonların geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.

Tez çalışmasında daldırarak kaplama yönteminin ve çok tabakalı kaplama yönteminin balık ağlarına antifouling özellik kazandırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla farklı kimyasalların antifouling etkinlikleri incelenmiştir. Bu çalışmada daha az kimyasal madde kullanarak deniz ekosistemini daha az kirletmek ve daha uzun sürede ağ gözeneklerinin kapanmasını sağlamak amacıyla kapsülasyon teknolojisinden de yararlanılmıştır. Ayrıca mikrokapsülasyon teknolojisinin uzun etki süresi, kolay ve uygulanabilir üretim olanağı ve düşük üretim maliyeti özellikleri ile yetiştiricilik alanında kendisine yer bulacağı düşünülmektedir. Kullanılan yöntemlerden birisi olan daldırarak kaplama yöntemi tekstilde de oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemin hâlihazırda

kullanılan konvansiyonel daldırma kaplama yöntemiyle yapılan boyama işlemine oldukça benzemesi nedeniyle sektöre hızla adapte olabileceği düşünülmüştür.

Deniz biyolojik kirliliği, materyalin morfolojisi, pürüzlülüğü, yüzey yükü ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerinden oldukça etkilenmektedir. Elektrostatik etkiler deniz kirlenmesinin başlamasında özellikle çok önemli bir rol oynamaktadır. Bakteri veya protein gibi yüzey yüküne sahip kirlenici maddelerin materyal yüzeyine bağlanması elektrostatik yükler ile oluşmaktadır. Bu nedenle kullanılan materyal yüzeylerinin yüklerinin değiştirilmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar, bu önerilere alternatif olarak zıt yüklü polielektrolitlerin kaplanması ile yüksek oranda hidratlanmış, kendi-kendine düzenlenebilen film tabakalarının oluşturulduğu çok tabakalı kaplama yönteminin etkin olduğunu göstermiştir. Çok tabakalı kaplama yönteminin özel bir cihaz ya da donanım ihtiyacı duymaması, su esaslı bir yöntem oluşu nedeniyle; çok tabakalı kaplama yöntemi maliyeti düşük ve çevreye duyarlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca oldukça kolay hazırlanabilmesi, farklı kombinasyonların denenebilmesi ve sadece aktarılmak istenen kimyasal grubun sulu çözeltisinin kullanılması, ekstra bir yardımcı kimyasal grubun kullanımına ihtiyaç duyulmaması yöntemin kullanılabilirliğini arttırarak büyük bir avantaj sağlamaktadır. Yöntemin daldırarak kaplama yönteminde de olduğu gibi hâlihazırda kullanılan konvansiyonel daldırma kaplama yöntemiyle yapılan antifouling boyama işlemine oldukça benzemesi nedeniyle sektöre hızla adapte olabileceği düşünülmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan mikrokapsülasyon ve çok tabakalı kaplama teknolojileri alternatif yöntemlerle karşılaştırıldığında çevre dostu olmaları, hem üretim hem de düşük maliyet ve kullanım kolaylıklarına sahip olması açısından çok önemli avantajlara sahiptir. Çalışma kapsamında elde edilen verilere göre; üretilen çevre dostu yapıların sektörde kullanılmakta olan ve toksik özellikli bakır (I) oksit içeren boyarmaddelerin ikamesi olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen ürünlerin bu alanda ticarileşme potansiyelinin yüksek olacağı, Avrupa pazarında daha büyük bir yere sahip olunacağı ve hâlihazırda kullanılan konvansiyonel daldırma yöntemlerine alternatif olabileceği tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abarzua, S. ve Jakubowsky, S. (1995). Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. *Marine Ecology Progress Series*, 123, 301–312.
- Abbott, A., Abel, P.D., Arnold, D.W. ve Milne, A. (2000). Cost-benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach. *Science of the Total Environment*, 258 (1), 5–19.
- Aggarwal, A. K., Dayal, A. ve Kumar, N. (1998). Microencapsulation processes and applications in textile processing. *Colourage*, 15-24.
- Aldred, N. ve Clare, A.S. (2008). The adhesive strategies of cyprids and development of barnacle-resistant marine coatings. *Biofouling*, 24 (5), 351-363.
- Al-Fori, M., Dobretsov, S., Myint, M. T. Z. ve Dutta, J. (2014). Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 30 (7), 871-882.
- Almeida, E., Diamantino, T. C. ve Sousa, O. (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59, 2.
- Alyuruk, H., Döner, E., Karabay, Z. ve Çavaş, L. (2010). Antifouling performances and acute toxicities of eco-friendly biocides. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 38, 277-286.
- Aracil, M. A. B., Monllor, P., Capablanca, L., Gisbert, J., Diaz, P. ve Montava, I. (2015). A comparison between padding and bath exhaustion to apply microcapsules onto cotton. *Cellulose*, 22, 2117–2127

- Ashraf, P. M. ve Edwin, L. (2016). Nano copper oxide incorporated polyethylene glycol hydrogel: an efficient antifouling coating for cage fishing net. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 115, 39-48.
- Ashraf, P. M., Sasikala, K. G., Thomas, S. N. ve Edwin, L.(2020). Biofouling resistant polyethylene cage aquaculture nettings: a new approach using polyaniline and nano copper oxide. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 875-882.
- Bakır (I) oksit. *Copper (I) oxide*. (b.t). 8 Nisan 2020, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8488659.html>.
- Balazs, A. C., Emrick, T. ve Russell, T. P. (2006). Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. *Science*, 314 (5802), 1107-1110.
- Banerjee, I., Pangule, R. C. ve Kane, R. S. (2011). Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria and marine organisms. *Advanced Materials*, 23, 690–718.
- Beech, I. B., Mauricio, P., Coutinho, C. ve Zinkevich, V. (2002). The role of biofilm matrix in the fouling process. *Abstracts of the 11th Congress on Marine Corrosion and Fouling*, San Diego, Amerika, 6.
- Bertrand P., Jonas A., Laschewsky, A. ve Legras S. (2000). Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, Structure and Properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 319-348.
- Bloecher, N. ve Floerl, O. (2020). Efficacy testing of novel antifouling coatings for pen nets in aquaculture: how good are alternatives to traditional copper coatings. *Aquaculture*, 519, 734936.

- Bowen, J., Pettitt, M. E., Kendall, K., Leggett, G. J., Preece, J. A., Callow, M. E. ve Callow, J. A. (2007). The influence of surface lubricity on the adhesion of *navicula perminuta* and *ulva linza* to alkanethiol self-assembled monolayers. *Journal of the Royal Society Interface*, 4 (14), 473–477.
- Bozja, J., Sherrill, J., Michielsen, S. ve Stojiljkovic, I. (2003). Porphyrin-based, light-activated antimicrobial materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2297-2303.
- Braithwaite, R. A., Carrascosa M. C. C. ve McEvoy, L. A. (2007). Biofouling of salmon cage netting and the efficacy of a typical copper-based antifoulant. *Aquaculture*, 262, 219–226.
- Büyükateş, Y., Çelikkol, B., Yiğit, M., DeCew, J. ve Bulut, M. (2017). Environmental monitoring around an offshore fish farm with copper alloy mesh pens in the northern aegean sea. *American Journal Environmental Protection*, 6, 50-61.
- Cagda Kandemir, E., Alyuruk, H. ve Cavas, L. (2012), Fouling organisms on the rebars and protection by antifouling paint. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59 (5), 215-219.
- Callow, M. E. ve Fletcher, R.L. (1994). The influence of low surface energy materials on bioadhesion — a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 34 (3), 333–348.
- Callow, J. A. ve Callow, M. E. (2006). *Biological Adhesives*. (Edt: Smith, A.M., Callow, J.A.), Almany: Springer.
- Cardia, F. ve Lovatelli, A. (2015). Aquaculture operations in floating hdpe cages: a field handbook. *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper Publishing*, 593, 152.

- Carlton, J. T. ve Ruckelshaus, M. H. (1997). *Nonindigenous marine invertebrates and algae. Strangers in Paradise*, Washington: Island Press.
- Champ, M.A. ve Seligman, P.F. (1996). *Organotin: Environmental Fate and Effects*. İngiltere: Chapman & Hall.
- Champ, M.A. (2000). A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *Science of the Total Environment*, 258 (1), 21–71.
- Champ, M.A. (2001). *Published in the Proceedings of the 24th UJNR (US/Japan) Marine Facilities*. Panel Meeting in Hawaii.
- Cheah, S. H. ve Chuah, T. E. (1983). The rate of encrustation of biofouling organism on experimental floating net-cages in tropical coastal waters. *Proceeings of Symposium on Coastal Aquaculture*, 2, 677-683.
- Chen, W. ve McCarthy, T. J. (1997). Layer-by-Layer Deposition: A tool for polymer surface modification. *Macromolecules*, 30, 78-86.
- Cheung, J. H., Stockton, W. B. ve Rubner, M. F. (1997). Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. *Macromolecules*, 30 (9), 2712-2716.
- Cooney, J.J. ve Tang, R.J. (1999). Quantifying effects of antifouling paints on microbial biofilm formation. *Methods in Enzymology*, 310, 637–645.
- Cooper, K. L. (1999). *Electrostatic self-assembly of linear and nonlinear optical thin films*. Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Enstitüsü ve State Üniversitesi, Virginia.
- Croisier, F. ve Jerome, C. (2013). Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*, 49 (4), 780-792.

Çimen, E. (2007). *Mikrokapsülleme yöntemiyle dokuma kumaşlara yeni özellikler katma olanakları*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Çinko borat. Zinc borate. (b.t.). 8 Nisan 2020,
https://www.chemsrc.com/en/cas/12767-90-7_1420177.html.

Çinko oksit. Zinc oxide. (b.t.). 8 Nisan 2020,
<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/z/zinc-oxide.html>.

Dame, R. (2012). *Ecology of marine bivalves: an ecosystem approach*. Amerika: CRC Press.

Davidson, S.K. ve M.G. Haygood. (1999). Identification of sibling species of the bryozoan *Bugula neritina* that produce different anticancer bryostatins and harbor distinct strains of the bacterial symbiont "*candidatus endobugula sertula*". *Biological Bulletin*, 196 (3), 273-280.

Decher G. (1997). Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277, 1232-1237.

Decher G. ve Schlenoff J. (2006). *Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials*. Almanya: Wiley-VCH.

de Kruif, C. G., Weinbreck, F. ve Vries, R. (2004). Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9 (5), 340-349.

Desai, K. G. H. ve Park, H. J. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23 (7), 1361-1394.

Doğan, A., ve Vedrana, N. (2008). On the occurrence of *Pinctada radiata* (mollusca: bivalvia: pteriidae), an alien species in croatian waters. *Acta Adriatica*, 49 (2), 155–158.

Dubey, R., Shami, T. C. ve Rao, K. U. B. (2009). Microencapsulation technology and applications. *Defence Science Journal*, 59 (1), 82-95.

Dyna 300 DP, Balık ağı mukavemet cihazı, (b.t.). 8 Nisan 2020, <https://www.buraschiitalia.com/index.php/products/net-testing-equipments/dyna-300-dp>.

Dias, F. T. G., Souza, R. R. ve Lucas, E. F. (2015). Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. *Fuel*, 140, 711-716.

Dikel, S. (2005). *Kafes balıkçılığı*. Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, Türkiye.

Dimitrova, M., Affolter, C., Meyer, F., Nguyen, I., Richard, D. G., Schuster, C., Bartenschlager, R., Voegel, J., Ogier, J. ve Baumert, T. F. (2008). Sustained delivery of siRNAs targeting viral infection by cell-degradable multilayered polyelectrolyte films. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105 (42), 16320-16325.

Dinu, C. Z., Zhu, G., Bale, S. S., Anand, G., Reeder, P. J., Sanford, K., Whited, G., Kane, R. S. ve Dordick, J. S. (2010). Enzyme-based nanoscale composites for use as active decontamination surfaces. *Advanced Functional Materials*, 20, 392.

Downs, R.A., Dean, J. R., Downer, A. ve Perry J. J. (2017). Determination of the biocide econea in artificial seawater by solid phase extraction and high performance liquid chromatography mass spectrometry. *Separations*, 4 (34), 1-7.

Dubost, N. , Masson, G. ve Mareteau, J. (1996). Temperature freshwater fouling on floating net cages: method of evaluation, model and composition. *Aquaculture*, 143, 303-318.

Dustebek, J., Kandemir Cavas, C., Nitodas, S. F. ve Cavas, L. (2016). Effects of carbon nanotubes on the mechanical strength of self-polishing antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 98, 18-27.

Earley, P. J., Swope, B. L., Colvin, M. A., Rosen, G., Wang, P., Carilli, J. ve Rivera-Duarte, I. (2020). Estimates of environmental loading from copper alloy materials. *Biofouling*, 36 (3), 276-291.

Econea. Metal-free antifouling agent for use in coatings for marine ship hulls & structures. (b.t.). 7 Nisan 2020, <https://www.chempoint.com/products/janssen-pmp/janssen-pmp-microbial-control/Econea/Econea>.

Edwards, C. D., Pawluk, K. A. ve Cross, S. F. (2014). The effectiveness of several commercial antifouling treatments at reducing biofouling on finfish aquaculture cages in british columbia. *Aquaculture Research*, 1-11.

Emel Balık, Ağ kafes antifouling boyama, (b.t.). 22 Nisan 2020, <http://emelbalik.com/tr/sayfa/hizmetlerimiz/36/ag-kafes-antifouling-boyama>.

Erdoğan, Ü.H. (2012). Yüksek mukavemetli lifler ve iplikler. *TSE Standard Ekonomik ve Teknik Dergi*, 51 (602), 57-65.

Erkan, G. (2008). *Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu.* Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

FAO 2018 istatistikleri. The state of food security and nutrition in the world 2018. (b.t.). 5 Nisan 2020, <http://www.fao.org/3/i9553en/i9553en.pdf>.

- Fay, F., Linossier, I., Legendre, G. ve Vallée-Réhel, K. (2008). Micro-encapsulation and antifouling coatings: development of poly(lactic acid) microspheres containing bioactive molecules. *Biodegradable Polymers from Renewable Resources*, 272 (1), 45-51.
- Fendler, J. H. (1998). Preparation and utilization of self-assembled ultrathin films composed of polyelectrolytes, nanoparticles and nanoplatelets. *Croatica Chemica ACTA*, 71 (4), 1127-1137.
- Feng, S. J., Wang, Q., Gao, Y., Huang, Y. G. ve Qing, F. L. (2009). Synthesis and characterization of a novel amphiphilic copolymer capable as anti-biofouling coating material. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (4), 2071-2078.
- Flemming, H. C., Griebe, T. ve Schaule, G. (1996). Water quality international '96 part 3: modelling of activated sludge processes; microorganisms in activated sludge and biofilm processes; anareobic biological treatment; biofouling. *Water Science & Technology*, 34 (5), 517–524.
- Fukuda, J., Khademhosseini, A., Yeh, J., Eng, G., Cheng, J., Farokhzad, O. C. ve Langer, R. (2006). Micropatterned cell co-cultures using layer-by-layer deposition of extracellular matrix components. *Biomaterials*, 27 (8), 1479-1486.
- Gansel, L. C., Plew, D. R., Endresen, P. C., Olsen, A. I., Misimi, E., Guenther, J. ve Jensen, Ø. (2015). Drag of clean and fouled net panels—measurements and parameterization of fouling. *PloS one*, 10 (7), e0131051.
- Gerigk, U., Schneider, U. ve Stewen, U. (1998). Antifouling action of polyisoprene-based coatings by inhibition of photosynthesis in microalgae. *ACS National Meeting Book of Abstracts*, 38 (1), 91–94.
- Ghobashy, A. F. A. ve El Komy, M. M. (1980). Fouling in the southern region of the Suez canal. *Aquatic Ecology*, 14 (3), 179-185.

- Ghosh, S. K. (2006). *Functional coatings and microencapsulation: a general perspective*. Functional coatings by polymer microencapsulation içinde (1-28) Weinheim: Wiley.
- Glinel, K., Jonas, A. M., Jouenne, T., Leprince, J., Galas, L. ve Huck, W. T. S. (2009). Antibacterial and antifouling polymer brushes incorporating antimicrobial peptide. *Bioconjugate Chemistry*, 20 (1), 71-77.
- Gonzalez, R. (2018). *Digital image processing 4th edition*. New York: Pearson.
- Google Maps, Balıklıova, Karaburun, (b.t.). 20 Temmuz 2020, <https://www.google.com.tr/maps/search/körfez/+küme/+evleri/+near+Mordoğan+Mordoğan+Mahallesi,+Karaburunİzmir/@38.4653792,26.5931305,2335>
- Gordon, D. *World list of bryozoa. world register of marine species*, (b.t.). 10 Nisan 2020, <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=111158>.
- Greenwood, N. N. ve Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements, 2nd edition*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Gudipati, C. S., Finlay, J. A., Callow, J. A., Callow, M. E. ve Wooley, K. L. (2005). The antifouling and fouling-release performance of hyperbranched fluoropolymer (HBFP)-poly(ethylene glycol) (PEG) composite coatings evaluated by adsorption of biomacromolecules and the green fouling alga *Ulva*. *Langmuir*, 21 (7), 3044-3053.
- Heuser, M. ve Cardenas, G. (2014). Chitosan-copper paint types as antifouling. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59 (2), 2415-2419.
- Hodson, S. L. ve Burke, C. (1994). Microfouling of salmon-cage netting: a preliminary investigation. *Biofouling*, 8, 93-105.

- Hodson, S. L., Lewis, T. E. ve Burke, C.M. (1997). Biofouling of fish-cage netting: the efficacy and problems of in situ cleaning. *Aquaculture*, 152, 77–90.
- Holme, I. (2003). *Waterproof and water repellent textiles and clothing: introduction to waterproof and water repellent textiles*. İngiltere: Woodhead Publishing.
- Hong, K. ve Park, S. (1999a). Melamine resine microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 58 (2), 128131.
- Hong, K. ve Park, S. (1999b). Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. *Reactive and Functional Polymers*, 42 (3), 193-200.
- Hua F. ve Lvov Y. M. (2007). *The new frontiers of organic and composite nanotechnology*. New York: Elsevier.
- Huang, C. C. (2000). Engineering risk analysis for submerged cage net system in taiwan. In *Cage Aquaculture in Asia: Proceedings of the First International Symposium on Cage Aquaculture in Asia* (ed. IC. Liao ve C. K. Lin), 133-140.
- Huang, J., Lin, W., Huang, R., Lin, C. Ve Wu, J. (2010). Marine biofouling inhibition by polyurethane conductive coatings used for fishing net. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (1), 111–117.
- Hucknall, A., Rangarajan, S. ve Chilkoti, A. (2009). In pursuit of zero: polymer brushes that resist the adsorption of proteins. *Advance Materials*, 21, 2441.
- Iler, R. (1966). Multilayers of colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, 569–594.

- Imajima, M. (1976). Serpulinae (annelida: polychaeta) from japan. 1. the genus hydroides. *Bulletin National Science Museum, Series A (Zoology)*, 2, 229-248.
- Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J. C., Schaaf P. ve Decher G. (2005). Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir*, 21, 7558-7567.
- Jerabek, A. S., Wall, K. R. ve Stallings, C.D. (2016). A practical application of reduced-copper antifouling paint in marine biological research. *PeerJ*, 4, 1-15.
- Joshi, R. G., Goel, A., Mannari, V. M., Finlay, J. A., Callow, M. E. ve Callow, J. A. (2009). Evaluating fouling-resistance and fouling-release performance of smart polyurethane surfaces: an outlook for efficient and environmentally benign marine coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 3693.
- Joshi, M., Wazed Ali, S. ve Purwar, R. (2009). Ecofriendly antimicrobial finishings of textiles using bioactive agents based on natural products. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34, 295-304.
- Kalantzi, I., Zeri, C., Catsiki, V. A., Tsangaris, C. ve Strogyloudi, E. (2016). Assessment of the use of copper alloy aquaculture nets: potential impacts on the marine environment and on the farmed fish. *Aquaculture*, 465, 209-222.
- Kalaycı, E., Avinç, O.O. ve Yavaş, A. (2016). Yüksek performanslı polietilen (HPPE) lifleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 13-34.
- Kamtsikakis, A., Kavetsou, E., Chronaki, K., Kiosidou, E., Pavlatou, E., Karana, A., Papaspyrides, C., Detsi, A., Karantonis, A. ve Vouyiouka, S. (2017). Encapsulation of antifouling organic biocides in poly(lactic acid) nanoparticles. *Bioengineering*, 4, 81.

- Khademhosseini, A., Suh, K. Y., Yang, J. M., Eng, G., Yeh, J., Levenberg, S. ve Langer, R. (2004). Layer-by-layer deposition of hyaluronic acid and poly-L-lysine for patterned cell co-cultures. *Biomaterials*, 25 (17), 3583-3592.
- Kiil, S., Weinell, C.E., Pedersen, M.S. ve Dam-Johansen, K. (2002). Mathematical modelling of a self-polishing antifouling paint exposed to seawater: a parameter study. *Chemical Engineering Research and Design*, 80, 45–52.
- Kiil, S., Weinell, C. E., Pedersen, M. S., Dam-Johansen, K. ve Arias Codolar, S. (2002). Dynamic simulations of a selfpolishing antifouling paint exposed to seawater. *Journal of Coatings Technology and Research*, 74 (929), 45–54.
- Kiil, S., Weinell, C. E., Pedersen, M. S. ve Dam-Johansen, K. (2001). Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (18), 3906–3920.
- Kim, S. H., Ahn, C. H., Park, S. Y., Shin, C. J. ve Suh, H. J. (2006). Electrostaic layer-by-layer self-assembly of anionic squarylium and cationic polyelectrolyte. *Dyes and Pigments*, 69, 108-110.
- Knezevic, Z., Gosak, D., Hraste, M. ve Jalsenjako, I. (1998). Fluid-bed microencapsulation of ascorbic acid. *Journal of Microencapsulation*, 15 (2), 237-252.
- Koç, M., Sakin, M. ve Kaymak-Ertekin, F. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 77-86.
- Krishnan, S., Ayothi, R., Hexemer, A., Finlay, J. A., Sohn, K. E., Perry, R., Ober, C. K., Kramer, E. J., Callow, M. E., Callow, J. A. ve Fischer, D. A. (2006). Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains. *Langmuir*, 22, 5075.

- Kristensen, J. B., Olsen, S. M., Laursen, B. S., Kragh, K. M., Poulsen, C. H., Besenbacher, F. ve Meyer, R. L. (2010). Enzymatic generation of hydrogen peroxide shows promising antifouling effect. *Biofouling*, 26 (2), 141-153.
- Lawson, M. C., Shoemaker, R., Hoth, K. B., Bowman, C. N. ve Anseth, K.S. (2009). Polymerizable vancomycin derivatives for bactericidal biomaterial surface modification: structure-function evaluation. *Biomacromolecules*, 10, 2221.
- Lee, D., Rubner, M. F. ve Cohen, R. E. (2006). All-nanoparticle thin-film coatings. *Nano Letters*, 6 (10), 2305-2312.
- Mackie, J. A., Keough, M. J. ve Christidis, L. (2006). Invasion patterns inferred from cytochrome oxidase 1 sequences in three Bryozoans, *Bugula neritina*, *Watersipora subtorquata*, and *Watersipora arcuata*. *Marine Biology*, 149, 285–295
- Martins, I. M., Rodrigues, S. N., Barreiro, M. F. ve Rodrigues, A. E. (2011). Polylactide-based thyme oil microcapsules production: evaluation of surfactants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 898–904.
- Mathiowitz, E., Chickering, D., Jong, Y. S. ve Jacop, J.S. (2000). *Process for preparing microparticles through phase inversion phenomena*. US Pat. No. 6143211A.
- Matsunaga, T., Nakayama, T., Wake, H., Takahashi, M., Okochi, M. ve Nakamura, N. (1998). Prevention of marine biofouling using a conductive paint electrode. *Biotechnology and Bioengineering*, 59 (3), 374-378.
- McGovern, T. M. ve Hellberg, M. E. (2003). Cryptic species, cryptic endosymbionts, and geographical variation in chemical defences in the bryozoan *Bugula neritina*. *Molecular Ecology*. 12, 1207-1215.

- Mert, N., Topcam, G. ve Çavaş, L. (2014). Rp-hplc optimization of econea by using artificial neural networks and its antifouling performance on the Turkish coastline. *Progress in Organic Coatings*, 77, 627–635.
- Molino, P. J. ve Wetherbee, R. (2008). The biology of biofouling diatoms and their role in the development of microbial slimes. *Biofouling*, 24 (5), 365-379.
- Mukhopadhyay, S., Layek, G. C. ve Samad, A. (2005). Study of mhd boundary layer flow over a heated stretching sheet with variable viscosity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (21-22), 4460-4466.
- Murosakia, T., Noguchia, T., Hashimotob, K., Kakugoa, A., Kurokawaa, T., Saitoa, J., Chena, Y. M., Furukawaa, H. ve Gongaa, J. P. (2009). Antifouling properties of tough gels against barnacles in a long-term marine environment experiment. *Biofouling*, 25 (7), 657–666.
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (1-2) 55-62.
- Noh, Y., Na, S. ve Kim, S. (2013). Inverted polymer solar cells including zno electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117, 139-144.
- Olsen, S. M., Pedersen, L. T., Laursen, M. H., Kiil, S. ve Dam-Johansen, K. (2007). Enzyme-based antifouling coatings: a review. *Biofouling*, 23 (5), 369-383.
- Olsen, S. M., Pedersen, L. T., Dam-Johansen, K., Kristensen, J. B. ve Kiil, S. (2010). Replacement of traditional seawater-soluble pigments by starch and hydrolytic enzymes in polishing antifouling coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (3), 355–363.

Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Öztürk, Y. (2007). *Antifouling boya ile boyanmış ve boyanmamış balık ağlarındaki fouling topluluklarının gelişimi üzerine bir çalışma*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Prakash, I., Muralidharan, P., Nallamuthu, N., Venkateswarlu, M. ve Satyanarayana, N. (2007). Preparation and characterization of nanocrystallite size cuprous oxide. *Materials Research Bulletin*, 42, 1619-1624.

Phillippi, A. L., O'Connor, N. J., Lewis, A. F. ve Kim, Y. K. (2001). Surface flocking as a possible anti-biofoulant. *Aquaculture*, 195, 225-238.

Pickard, G.L. ve Emery, W.J. (1982). *Descriptive physical oceanography: an introduction*. Oxford: Pergamon Press.

Qian, P-Y. , D. Rittschof, and Sreedhar, B. (2000). Macrofouling in unidirectional flow: miniature pipes as experimental models for studying the interactions of flow and surface characteristics on the attachment of barnacle, bryozoan and polychate larvae. *Marine Ecology Progress Series*, 207, 109-121.

Rahaman, M.N. (2007). *Ceramic processing*. Amerika: CRC Press.

Rajaei, M., Farahmand, H., Poorbagher, H., Mortazavi, M. S. ve Farhadi, A. (2015). Sympatric morphological and genetic differentiation of the pearl oyster *pinctada radiata* (bivalvia: pterioida) in the northern persian gulf. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 95 (3), 537–543.

Rascio, V.J.D. (2000). Antifouling coatings: where do we go from here. *Corrosion Reviews*, 18 (2), 133–154.

- Rascio, V. J. D., Giúdice, C. A. ve B. del Amo. (1988). Research and development of soluble matrix antifouling paints for ships, offshore platforms, and power stations — A review. *Corrosion Reviews*, 8 (1), 87–153.
- Reise, K., Gollasch, S. Ve Wolff, W.J. (1999). Introduced marine species of the north sea coasts. *Helgoländer Meeresunters*, 52, 219–234.
- Ruggiero, C. (2006). *Thin film techniques: the layer-by-layer self assembly technique*. 1st Thin Films & Nanofabrication Workshop-Cenova.
- Satoh, N. (2003). The ascidian tadpole larva: comparative molecular development and genomics. *Nature Reviews Genetics*, 4 (4), 285–295.
- Sawada, H., Morita, M. ve Iwano, M. (2014). Self/non-self recognition mechanisms in sexual reproduction: new insight into the self-incompatibility system shared by flowering plants and hermaphroditic animals. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 450 (3), 1142–1148.
- Schmitt, C. ve Turgeon, S. L. (2011). Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 167 (1-2), 63-70.
- Schwan, I., Brasil, A., Neves, D. ve Dias, G. M. (2016). The invasive worm *Hydroides elegans* (polychaeta – serpulidae) in southeastern brazil and its potential to dominate hard substrata. *Marine Biology Research*, 12 (1), 96–103.
- Sen, K., Erdoğan, U. H. ve Cavas, L. (2020). Prevention of biofouling on aquaculture nets with eco-friendly antifouling paint formulation. *Coloration Technology*, <https://doi.org/10.1111/cote.12454>.
- Shenhar, R., Norsten, T. B. ve Rotello V. M. (2004). *Introduction to nanoscale science and technology*. Almany: Springer.

- Silva, E. R., Ferreira, O. ve Bordado, J. C. (2015). New strategy to prevent adhesion of biofouling to coatings. *Special issue on WCARP-V*, 51, 239-240.
- Silva, E. R., Ferreira, O., Rijo, P., Bordado, J. C. ve Calhorda, M. J. (2018). Antifouling eco-filters for water bio-contamination. *Proceedings*, 2 (5), 181.
- Singh, M. N., Hemant, K. S., Ram, M. ve Shivakumar, H. G. (2010). Microencapsulation: a promising technique for controlled drug delivery. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 5 (2), 65–77.
- Song, Z., Yin, J., Luo, K., Zheng, Y., Yang, Y., Li, Q., Yan, S. ve Chen, X. (2009). Layer-by-layer buildup of poly(l-glutamic acid)/chitosan film for biologically active coating. *Macromolecular Bioscience*, 9 (3), 268-278.
- Soyaldın, B. ve Tokaç, A. (2008). Türkiye balık ağı fabrikaları ve teknolojileri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 25 (1), 95–99.
- Steinberg, P. D., Schneider, R. ve Kjelleberg, S. (1997). Chemical defenses of seaweeds against microbial colonization. *Biodegradation*, 8 (3), 211–220.
- Su ürünleri istatistikleri. Tarım ve orman bakanlığı - su ürünleri istatistikleri 2019.*
(b.t.). 2 Nisan 2020,
<https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BSGM.pdf>.
- Svane, I. B., Cheshire, A. ve Barnett, J. (2006). Test of an antifouling treatment on tuna fish-cages in boston bay, port lincoln, South Australia. *Biofouling*, 22 (3-4), 209-219.
- Swain, G. (1998). *Proceedings of the international symposium on sea water drag reduction*. Newport: The Naval Undersea Warfare Center.

- Swain, G. ve Shinjo, N. (2014). Comparing biofouling control treatments for use on aquaculture nets. *International Journal of Molecular Sciences*, 15 (12), 22142–22154.
- Tan, C. K., Nowak, B. F. ve Hodson, S. L. (2002). Biofouling as a reservoir of *Neoparamoeba pemaquidensis* the causative agent of amoebic gill disease in Atlantic salmon. *Aquaculture*, 210, 49-58.
- Taneri, F. (2004). *Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı*. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, İzmir.
- Tasso, M., Pettitt, M. E., Cordeiro, A. L., Callow, M. E., Callow, J. A. ve Werner, C. (2009). Antifouling potential of subtilisin immobilized onto maleic anhydride copolymer thin films. *Biofouling*, 25 (6), 505-516.
- Tektaş E., Mergen A. (2003). Çinko borat üretimi ön fizibilite etüdü. Türkiye: Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- Türkiye Ev Tekstili Sanayicileri ve İş Adamları Derneği TETSIAD, 2018 Yılı Değerlendirmesi ve 2019 Yılı Öngörülleri*, (b.t.). 16 Nisan 2020, <http://www.tetsiad.org/files/raporlar/Ekonomik%20Değerlendirmeler%202018-2019.pdf>.
- Thies, C. (1996). *A survey of microencapsulation processes*. S. Benita, (Ed.), Microencapsulation Methods and Industrial Applications içinde (1-21). New York: Elsevier.
- Tokaç, A. (2011). *Ağ yapımı ve donam tekniği. balıkçılık II*. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi.

Uğur, Ş. S. (2010), *Çok tabakalı kaplama yöntemi ile tekstil materyallerinin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Uğur, Ş. S., Sarıışık, M., Aktaş, H., Uçar, Ç. ve Erden, E. (2010). Modifying of cotton fabric surface with nano-zno multilayer films by layer-by-layer deposition Method. *Nanoscale Reserach Letters*, 5, 1204–1210.

Uğur, Ş. S., Sarıışık, M. ve Aktaş, H. (2010). The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics. *Nanotechnology*, 21, 325603.

Uğur, Ş. S., Sarıışık, M. ve Aktaş, H. (2011). Nano-Al₂O₃ multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method. *Materials Research Bulletin*, 46, 1202–1206.

UHMWPE, *What is ultra hiih molecular weight polyethylene? (uhmwpe)*, (b.t.). 10 Nisan 2020, <http://www.fluorocarbon.co.uk/news-and-events/post/18/what-is-ultra-high-molecular-weight-polyethylene-uhmwpe>.

Umezawa, T., Hasegawa, Y., Novita, I. S., Suzuki, J., Morozumi, T., Nogata, Y., Yoshimura, E. ve Matsuda, F. (2017). Design, synthesis, and antifouling activity of glucosamine-based isocyanides. *Marine Drugs*, 15 (7), 203.

Vijayan, N., Lema, K. A., Nedved, B. T. ve Hadfield, M. G. (2019). Microbiomes of the polychaete Hydroides elegans (Polychaeta: Serpulidae) across its life-history stages. *Marine Biology*, 166 (2), 19.

Villiers, M., Otto, D. P., Strydom, S. J. ve Lvov, Y. M. (2011). Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (lbl) self-assembly. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63 (9), 701-715.

- Wirpsza Z. (1993). *Polyurethane, chemistry, technology and applications*. England, UK: Ellis Harwood.
- Wisniewski, N. ve Reichert, M. (2000). Methods for reducing biosensor membrane biofouling. *Colloids and Surfaces B*, 18 (3), 197.
- Yang, C., Liang, G. L., Xu, K. M., Gao, P. ve Xu, B. (2009). Bactericidal functionalization of wrinkle-free fabrics via covalently bonding $\text{tio}_2@\text{ag}$ nanoconjugates. *Journal of Materials Science*, 44 (7), 1894-1901.
- Yebra, D. M., Kiil, S. ve Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50 (2), 75-104.
- Yebra, D. M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. ve Weinell, C. (2005). Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: rosin-based systems. *Progress in Organic Coatings*, 53, 256-275.
- Yiğit, M., Bulut, M., Dwyer, R., Yilmaz, S., Ergun, S., Kizilkaya, B., Ozalp, B., Yigit, Ü., Büyükkateş, Y., Celikkol, B. ve Maita, M. (2020). Health risks associated with trace metals in gilthead seabream (*sparus aurata*) from copper alloy and antifouling-coated polymer nets. *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences*, 36 (1), 95-101
- Zhang, Y. C., Tang, J. Y., Wang, G. L., Zhang, M. ve Hu, X. Y. (2006). Facile synthesis of submicron Cu_2O and CuO crystallites from a solid metalorganic molecular precursor. *Journal of Crystal Growth*, 294, 278-282.
- Zhao, X., Zhang, Q., Hao, Y., Li, Y. Fang, Y. ve Chen, D. (2010). Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly. *Macromolecules*, 43 (22), 9411-9416.

Zheng, Y., Fu, L., Wang, A. ve Cai, W. (2015). Electrochemical detection of quinoline yellow in soft drinks based on layer-by-layer fabricated multi-walled carbon nanotube. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 3530 – 3538.

