

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMLARIN GÜMÜŞ, ÇİNKO
VE BAKIR İYONLARIYLA KATKILANDIRILMASI VE POTANSİYEL
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Umut Caner KUZU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN

AĞUSTOS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMLARIN GÜMÜŞ, ÇİNKO
VE BAKIR İYONLARIYLA KATKILANDIRILMASI VE POTANSİYEL
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Umut Caner KUZU
(506111454)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN

AĞUSTOS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111454 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Umut Caner KUZU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**İyon Değişimi Yöntemiyle Soda Kireç Camların Gümüş, Çinko ve Bakır İyonlarıyla Katkılandırılması ve Potansiyel Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süheyla AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Cevat Fahir ARISOY**
İstanbul Teknik Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **29 Mayıs 2015**

Savunma Tarihi : **14 Temmuz 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tüm yüksek lisans tezi çalışmalarım boyunca gösterdiği destek, ilgi ve anlayış ile yol gösteren, bir akademisyenin ve mühendisin nasıl olması gerektiği konusunda örnek olan, tüm bunların ötesinde öğrencisi olduğum için kendimi şanslı hissetmemi sağlayan insanlığından dolayı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Çalışmalarım boyunca laboratuvarında her ihtiyacım olduğunda desteğini ve tecrübesini benimle paylaşan, bilgi birikimiyle bu tezi tamamlamamda büyük emeği olan değerli çalışma arkadaşım Yük. Met. Müh. Duygu GÜLDİREN'e,

Yüksek lisans sürecimin başından itibaren her ortamda ve konuda desteğini veren, tez çalışmalarım için beni bu çalışma grubuna yönlendiren, sevgili dostum İpek ERDEM'e,

Çalışmalarım süresince yan yana çalıştığım ve tezimde yadsınamaz emeği olan değerli çalışma arkadaşım Serenay DURSUN'a,

Çalışmalar esnasında ihtiyaç duyduğum teknik destek ve tecrübelerini benden esirgemeyen kıymetli İnci KOL'a,

Hayatımda olduğu için kendimi her daim şanslı hissedeceğim ve her anımda bana güç veren sevgili Burcu HASDEMİR'e,

Teşekkürü borç bilirim.

Mayıs 2015

Umut Caner KUZU
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1 Soda Kireç Camlar	5
2.2 Camlarda İyon Değişimi İşlemi	7
2.2.1 İyon değişimi işleminin toz camlarda uygulanması.....	9
2.2.2 İyon salınımı	11
2.3 Antibakteriyel Etki Mekanizmaları.....	13
2.3.1 Metal İyonlarının Antibakteriyel Etkisi	13
2.3.1.1 Gümüş İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri	14
2.3.1.2 Çinko İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri	16
2.3.1.3 Bakır İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri.....	17
2.3.2 Fotokatalitik Etki.....	19
2.3.2.1 Çinko Oksitin Fotokatalitik Özellikleri.....	20
2.3.2.2 Bakır Oksitin Fotokatalitik Özellikleri.....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
3.1 Toz Camların Hazırlanması	23
3.2 İyon Değişim Banyolarının Hazırlanması.....	23
3.3 İyon Değişimi İşleminin Uygulanması	25
3.4 Numunelerin Temizlenmesi	30
3.5 İyon Değişimi Prosesi Uygulanmış Toz Camların İncelenmesi	30
3.5.1 Üretilen toz camların boyutsal analizi	30
3.5.2 İyon değişimi uygulanmış toz camların kimyasal analizi	30
3.5.3 İyon değişimi uygulanmış toz camların iyon salınımlarının belirlenmesi	30
3.5.4 İyon değişimi uygulanmış toz numunelerin faz analizi	30
3.5.5 İyon değişimi uygulanmış toz camların antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi	31
3.5.6 Numunelerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
4.1 İşlem Görmemiş Toz Camlara Ait Sonuçlar	33
4.2 Gümüş Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	34
4.2.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar	34
4.2.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar	35
4.3 Çinko Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	38

4.3.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar.....	38
4.3.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar.....	40
4.4 Bakır Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	43
4.4.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar.....	43
4.4.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar.....	45
4.5 İkili Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	47
5. GENEL SONUÇLAR VE İRDELEME	51
5.1 Gümüş Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	51
5.1.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar	51
5.1.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar.....	52
5.2 Çinko Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	55
5.2.1 Değişen işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar	55
5.2.2 Sabit işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar.....	56
5.3 Bakır Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	59
5.3.1 Değişen işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar	59
5.3.2 Sabit işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar.....	60
5.4 İkili Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar	62
6. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	71

KISALTMALAR

C	: Konsantrasyon
D	: Difüzyon Katsayısı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon Enerjisi
MB	: Metilen Mavisi
t	: Süre
T	: Sıcaklık
T_g	: Cam Geçiş Sıcaklığı
UV	: Mor Ötesi (Ultraviyole) Işık
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Soda kireç camlara ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : Soda kireç camının kimyasal bileşimi.....	6
Çizelge 3.1 : Gümüş içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.	24
Çizelge 3.2 : Çinko içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.	25
Çizelge 3.3 : Bakır içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.	25
Çizelge 3.4 : İkili tuz banyolarına ait bileşim değerleri.....	25
Çizelge 3.5 : Gümüş nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.	27
Çizelge 3.6 : Çinko nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.	28
Çizelge 3.7.: Bakır nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.	29
Çizelge 3.8 : İkili sistemle hazırlanan numunelere ait işlem parametreleri.....	29
Çizelge 4.1 : Corning® 2947 toz cama ait kimyasal analiz sonucu	34
Çizelge 4.2.: 3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen gümüş miktarları.....	34
Çizelge 4.3 : 420 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Ag miktarları (% Ağ.) ...	35
Çizelge 4.4 : 3Ag-420-60dk ve 7Ag-420-60dk numunelerinin antibakteriyel test sonuçları.....	38
Çizelge 4.5 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.	38
Çizelge 4.6 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Zn miktarları (% Ağ.) ..	40
Çizelge 4.7 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.	43
Çizelge 4.8 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Cu miktarları (% Ağ.) ..	45
Çizelge 4.9 : 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı olarak değişen, yapıya geçen Ag, Zn ve Cu miktarları (% Ağ.).	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Soda kireç camının ağ yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 2.2 : İyon değişimi işleminin şematik gösterimi.	8
Şekil 2.3 : İyon değişim sonrası derinliğe bağlı olarak değişen Ag ve Na miktarları	11
Şekil 2.4 : Zamana bağlı iyon salınım miktarları	12
Şekil 2.5 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel etkisinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.6 : Fotokatalitik antibakteriyel etkinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 4.1: Hazırlanan toz camlara ait tane boyutu analizi sonucu	33
Şekil 4.2: İşlem görmemiş Corning® 2947 toz cama ait XRD analizi.....	34
Şekil 4.3: 3Ag banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a) 340 °C, b) 380 °C, c)420°C ve d) 460 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Ag ⁺ iyonu salınım miktarları	35
Şekil 4.4: 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 0,25Ag, b)0,5Ag, c) 1Ag, d) 3Ag, e) 5Ag, f)7Ag ve g) 10Ag banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı gümüş iyonu salınım miktarları	36
Şekil 4.6: 3Ag-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.	37
Şekil 4.5: 420 °C işlem sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi ve 1Ag ile 7Ag banyo bileşimi kullanılarak hazırlanan numunelere ait XRD analizi sonuçları... ..	37
Şekil 4.7: 3Zn banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a) 400 °C, b) 450 °C, c)500 °C, d) 550 °C ve e) 600 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Zn ⁺² iyonu salınım miktarları.... ..	39
Şekil 4.8: 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresiyle hazırlanmış, 400 °C ve 500 °C işlem sıcaklığına sahip numunelere ait XRD analizi	40
Şekil 4.9: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 3Zn, b) 7Zn ve c) 20Zn banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı Zn ⁺² iyonu salınım miktarları.....	41
Şekil 4.10: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 3Zn ve 7Zn banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelere ait XRD.analizi.....	41
Şekil 4.11: 3Zn-500-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.....	42
Şekil 4.12: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak 3Zn, 7Zn ve 20Zn banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelerin fotokatalitik etki test sonuçları	42
Şekil 4.13: 3Cu banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a)350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C, d)500 °C, e) 550 °C ve f) 600 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Cu ⁺² iyonu salınım miktarları.	44
Şekil 4.14: 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresiyle hazırlanmış, 400 °C ve 500 °C işlem sıcaklığına sahip numunelere ait XRD analizi sonuçları.....	45
Şekil 4.15: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 3Cu ve b) 7Cu banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı Cu ⁺² iyonu salınım miktarları.	46

Şekil 4.16: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 3Cu ve 7Cu banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelere ait XRD analizi sonuçları.	46
Şekil 4.17: 3Cu-500-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.	47
Şekil 4.18: 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakikalık işlem süresiyle a) 1Ag3Zn, b) 0,5Ag3Zn, c) 0,25Ag3Zn ve d) 1Ag3Cu, e) 0,5Ag3Cu, f) 0,25Ag3Cu tuz banyosu bileşimleri kullanılarak üretilmiş numunelere ait Ag ⁺ salınım değerleri.	48
Şekil 4.19: 1Ag3Zn-420-60dk ve 1Ag3Cu-420-60dk numunelerine ait XRD analizi sonuçları.	49
Şekil 4.20: 1Ag3Zn-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.	49
Şekil 4.21: 1Ag3Cu-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.	49
Şekil 5.1 : 3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen gümüş miktarları.	51
Şekil 5.2 : 3Ag banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi ve 4 farklı işlem sıcaklığına sahip numunelere ait, zamana bağlı Ag ⁺ iyonu salınım miktarları.	52
Şekil 5.3 : 420 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı yapıya geçen Ag miktarları.	53
Şekil 5.4 : 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait zamana bağlı Ag ⁺ iyonu salınım miktarları.	54
Şekil 5.5 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.	55
Şekil 5.6 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı Zn ⁺² iyonu salınım miktarları.	56
Şekil 5.7 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı yapıya geçen Zn miktarları.	57
Şekil 5.8 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ve 60 dk işlem süresiyle üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı Zn ⁺² iyonu salınım miktarları.	58
Şekil 5.9 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.	59
Şekil 5.10 : 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı Cu ⁺² iyonu salınım miktarları.	60
Şekil 5.11 : 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı yapıya geçen Cu miktarları.	61
Şekil 5.12 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ve 60 dk işlem süresiyle üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı Cu ⁺² iyonu salınım miktarları.	61
Şekil 5.13 : Gümüş ve ikili katkılandırılan toz camların tuz banyosunda bulunan a) 1Ag, b) 0,5Ag ve c)0,25 Ag gümüş miktarları için Ag ⁺ iyonu salınım değerleri.	63

İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMLARIN GÜMÜŞ, ÇİNKO VE BAKIR İYONLARIYLA KATKILANDIRILMASI VE POTANSİYEL ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

İnsanoğlu tarihin ilk dönemlerinden beri hastalıklarla mücadele etmenin farklı yöntemlerini aramış ve üretmiştir. Günümüzde de bu mücadele devam etmekte, insan sağlığının korunması için hem etkili hem de güvenli metotların araştırılması sürmektedir. Özellikle 19. yy.'da mikropların keşfiyle başlayan süreçte, hastalık yapıcı unsurların başında gelen bakterilerin, virüslerin ve mantarların olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Çağımızda en sık başvuru alan yöntemlerden olan antibiyotiklerin ve ağır kimyasalların farklı olumsuz yan etkileri sebebiyle, bilim insanları yeni yöntem arayışlarına yönelmiştir.

Modern antibakteriyel mekanizma araştırmalarında öne çıkan, metal iyonları ile sağlanan antibakteriyel etki temel olarak ortamda bulunan az miktardaki metal iyonunun zararlı mikroorganizmalar üzerindeki tahrip edici etkisi olarak tanımlanmaktadır. Farklı metal iyonlarını içeren saf metal veya alaşımlar, antibakteriyel etki sağlama amacıyla kullanılabilirliği gibi; bu metal iyonlarını içeren cam, seramik veya polimer gibi taşıyıcılar ile de istenen etkinin sağlanması mümkün olmaktadır.

Sahip olduğu serbest iyonlar sebebiyle, soda kireç camları antibakteriyel etki gösteren metal iyonlarının kazandırılması için uygun bir malzemedir. Camların bu özelliği kullanılarak, iyon değişimi yöntemi sayesinde cam içindeki serbest iyonlarının (çoğunlukla Na^+) dış ortamdan sağlanan diğer iyonlarla yer değiştirmesi sağlanabilmektedir. Sıcaklık gibi bir dış itici güç kullanılan bu yöntemde, camlar sıvı halde bulunan ve cam içerisine kazandırılması istenen metal iyonlarını içeren (örn: Ag^+ , Cu^{+2}) banyolar içerisinde belirli sürelerde bekletilirler ve işlem sonucunda cam içindeki iyonlar ile banyo içindeki iyonlar arasındaki difüzyondan kaynaklanan yer değişimi gerçekleşir. İyon değişimi işlemi için hazırlanan banyolar içinse, genellikle yapıya kazandırılacak metalin nitrat veya klorür gibi tuzları kullanılmaktadır. Kontrolü kolay ve pratik bir yöntem olan iyon değişimi yönteminin, mekanik özelliklerin geliştirilmesi ya da renklendirme gibi farklı amaçlarla parça halindeki camlara uygulanması literatürde sıkça rastlanan bir konu olsa da, bu işlemin farklı amaçlarla toz camlara uygulanması üzerine yapılan araştırma ve yayın sayısı oldukça azdır.

Bu tez çalışmasında toz haline getirilmiş soda-kireç camlarına iyon değişim işlemi kullanılarak Ag, Zn ve Cu metallerinin katkılandırılması ve bu işlem sonucu elde edilen camların antibakteriyel potansiyellerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Metal iyonları içeren tuz banyoların hazırlanmasında çalışma kolaylığı ve güvenilirlik göz önüne alınarak, gümüş nitrat (AgNO_3), çinko nitrat ($\text{Zn(NO}_3)_2$) ve bakır (II) nitrat ($\text{Cu(NO}_3)_2$) kullanılmıştır. Bunlara ek olarak tuz banyolarında sodyum nitrat (NaNO_3) da sıvılaştırıcı ve seyreltici olarak kullanılmıştır.

Çalışmada temelinde bir difüzyon olayı olan iyon değişimi işleminin önemli parametreleri göz önüne alınarak, her metal iyonu için farklı işlem süresi, işlem sıcaklığı, tuz banyosu bileşimleri denenmiş ve parametrelerin toz camlara kazandırılan metal miktarı, yapıdaki metal iyonlarının sulu ortama salınım miktarı ve iyon değişimi işlemi sonucu toz camda meydana gelen faz değişimlerine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca gümüş, çinko ve bakırın tekli olarak katkılandırılmasına ek olarak gümüş-çinko ve gümüş-bakır ikili katkılandırmaları da denenmiştir. Bu incelemeler sonucu seçilen numuneler E.coli bakterisine karşı antibakteriyel teste ve ek olarak fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla UV ışık altında metilen mavisi bozunum testine tabi tutulmuşlardır.

Çalışma sonucunda iyon değişimi yöntemi ile Ag^+ katkılandırılmış toz camların, iyon salınımı etkisiyle antibakteriyel etki potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Çinko ve bakır katkılandırılmış camlarda ise, iyon değişimi işlemi sonucu ZnO ve CuO yapıları görülmüştür. ZnO içeren numunelerin iyon salınımı temelli antibakteriyel özellik göstermemiş ancak ZnO'nun sahip olduğu fotokatalitik aktivite sebebiyle UV ışık altında gerçekleştirilen bozunum testlerinde olumlu sonuç vermiştir. CuO içeren numuneler ise çok düşük salınım miktarlarına sahip olduğu için antibakteriyel teste tabi tutulmamıştır.

Literatürde toz camlara uygulanan iyon değişimi ve bu camların antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi üzerine bulunan yayın sayısı son derece azdır. Bu çalışmada incelenen iyon değişimi parametreleri, kullanılan tuz banyoları ve işlem sonrası uygulanan analizler ile toz camların iyon değişimi işlemi sonrası sahip olabilecekleri antibakteriyel özellik potansiyellerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

PREPARATION OF SODA-LIME GLASSES INCORPORATED BY SILVER, ZINC AND COPPER IONS VIA ION EXCHANGE PROCESS AND INVESTIGATION OF ITS POTENTIAL ANTIBACTERIAL PROPERTIES

SUMMARY

Among many factor that threaten human health, microorganisms such as bacteria, viruses and fungi are considered as the most common ones. Throughout history, various methods were developed to negate the deteriorious effects of such organisms. In modern science, developing methods to add features to materials that would hinder vital activities and consequently kill harmful microorganism by different means are also very popular. One of the most focal methods for antibacterial material researches is antibacterial effects of metal ions, based on the ability of various metals which would interact with microorganisms in the medium and affect their vital activies adversely. Although details about the mechanism of this metal ion based antibacterial effect are not yet well known, it has been observed that metal ions present in the environment interfering with the reactions that are critical for metabolism and preventing them for different microorganisms, notably bacteria. It has been stated in different studies that, due to the damage inflicted by metal ions, those organism may lose their abilities to feed, to produce energy, to repopulate which resulted in deterioration of their numbers and eventually completely become absent. Silver ions are centred upon in many studies that uses metal ions' antibacterial effect. Besides silver, different studies suggest that metals such as copper, titanium and zinc also shows this propery. It has been observed that by incorporating such metals into different materials like glasses, ceramics or polymers, those materials can gain desired antibacterial properties. One of the methods that is used in studies that aims to incorporate metal ions into other materials is ion exchange method. Ion exchange method is a procedure that is based on diffusion mechanics, which results in addition of different metal ions into suitable materials. This procedure is initiated by an energy such as heat or electrical field and an exchange of ions occurs between the solution that includes metal ions which are aimed to be incorporated and the material which is submerged into this solution and would recieve those ions. While some of the free ions that are present inside the material are diffused into the solution, ions within the solution are also diffused into the material. This economical method can be used to give materials different properties and easy to be used upon materials with different shapes and sizes.

Although studies that incorporated silver ions into glass powders via ion exchange method were present, especially a lack of knowledge were present for zinc and copper ions. In this study, different ion exchange process parameters were examined by using sources for silver, zinc and copper. Eventually potential antibacterial properties of those glass powders were examined for commercial use.

In this study, soda lime glass powders are subjected to ion exchange method in order to be incorporated with silver, zinc and copper ions. Theses glass powders can be used as additives in production of various goods such as electronics, medical products, kitchen ware, toys, textile, papers and filters. Chosen substrate glass powder for his study is Corning® 2947 soda lime glass which is ball milled and sieved to obtain a somewhat homogenous sized glass powder. As sources of silver, zinc and copper ions nitrate salts of said metals were used in combination with sodium nitrate for salt bath preparation. To observe the effect of different salt baths

on the amount of metal ions incorporated into the glass powder, varied rates were used. Salt metals that includes different percentages by weight (between 1% and 20%) of silver nitrate, zinc nitrate and copper nitrate were prepared in combination with sodium nitrate. Also combinations of silver-zinc and silver-copper salts were used to observe the effect of binary systems. Glass powders and salt baths were combined in stainless steel melting pots and placed in furnaces. To prevent contamination each pot was used specifically for one metal. For silver nitrate baths, ion exchange different process temperatures were used between 340°C and 420 °C, for zinc nitrate and copper nitrate baths, temperatures between 350°C and 600 °C were used. Also to determine the effect of ion exchange process time, different durations (between 30 and 480 minutes) were experimented. After the ion exchange process inside furnaces, in order to separate powder glass and solidified bath mixture a multi stepped procedure was used. Firstly the solidified bath and glass powder mixture was stirred with the addition of distilled water using a magnetic stirrer. The obtained watery mixture was then placed into an ultrasonic cleaner in order to remove any residual salts from glass powders. Finally this mixture was filtered and the solution that contains bath salts is removed. Acquired glass powders were then dried to obtain samples for characterization.

Atomic absorption method was used to determine the amount of metal ions that were incorporated into glass powders prepared with different ion exchange process parameters, which is the preliminary indicator of potential antibacterial properties. For further investigation of this potential, ion release attributes of glass powders were also profiled. Samples of glass powder that were subjected to ion exchange process under different conditions were placed in distilled water and changes in the amount of metal ions released into this medium were observed. X-ray diffraction method was used to determine phases that are present within powder glasses after ion exchange process. After these initial analyses, chosen samples were tested for their antibacterial capacities against E.coli bacteria, using a broth based test method. In addition, some samples were tested for their photocatalysis capacities under UV light using methylene blue degradation measurements.

All samples were successfully incorporated with various amounts of silver, zinc and copper and also shown various amounts of ion release capabilities. Also due to their very small particle size and high surface area, all trials have shown that very short ion exchange process times were adequate for efficient results.

Samples that contain silver were proven to remain amorphous after the ion exchange process and shown good amounts of ion release. 420°C process temperature and 60 minutes of process time were chosen due to these results for further trials during this work. The amount of ions released were in compatible with the amount incorporated into the glass. Antibacterial potentials of silver containing samples appeared to be high and antibacterial tests against E.coli bacteria using chosen samples that contain silver ions also had also given positive results.

Samples that were ion exchanged with zinc and copper were resulted in including oxides of said metals as ZnO and CuO. 500°C process temperature and 60 minutes of process time were chosen for efficiency in regard of results. Eventhough they also exhibited some ion release their amounts were low and antibacterial tests had shown that their antibacterial capacities originating from metal ions were low. However samples that contain ZnO shown good photocatalytic activities under UV light and they were considered to have high antibacterial potential due to their photocatalysis.

Although studies that incorporated silver ions into glass powders via ion exchange method were present, especially a lack of knowledge were present for zinc and copper ions and their potential antibacterial capabilities. In this study, different ion exchange process parameters were examined by using sources for silver, zinc and copper. Eventually potential antibacterial properties of those glass powders were examined for further use.

1. GİRİŞ

Hastalıklar ile mücadele, tarihinin eski dönemlerinden beri, insanoğlunun en önemli gayretlerinden biri olmuştur. İnsan sağlığına zarar veren mikroorganizmaların anlaşılması görece yakın bir zamanda gerçekleşmiş olsa da, eski medeniyetler tecrübe ve gözlem ile kendilerini ve ürünlerini hastalıklardan korumak için çeşitli yöntemler bulmuş ve uygulamışlardır. 19 yy.'da tüm bilim dallarında olduğu gibi tıp ve biyoloji alanında gerçekleşen gelişmeler ile insan sağlığını tehdit eden unsurlar anlaşılmaya başlanmış, bu sayede etkin mücadele yöntemlerinin geliştirilmesi mümkün olmuştur. Günümüzde zararlı mikroorganizmaların insanlar için oluşturduğu tehlike devam etmekte, artan nüfus ile insanların bu mikroorganizmalara konut, sanayi ve tıbbi ortamlarda maruz kalma ihtimalleri yükselmektedir. Toplum sağlığının korunması içinse bu bakteri, virüs ve mantarlar gibi zararlı organizmaların etkisiz hale getirilmesi üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Zararlı mikroorganizmalar ile mücadelede geçtiğimiz yüzyıldan bu yana en sık başvuru alan yöntemlerden olan antibiyotik ve kimyevi uygulamaların sahip olduğu kısıtlama ve dezavantajlar sebebiyle yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Özellikle antibiyotik ilaçların zamanla bu ilaçlara dayanıklı mikrop tür ve nesillerinin ortaya çıkmasına sebep olduğunun belirlenmesi, bilim insanlarını farklı arayışlara itmiştir.

Çağımızda üzerinde durulan antimikrobiyal yöntemlerden biri, mikroplarla veya bulundukları ortam ile temas ettiğinde, bu zararlı mikroorganizmaların üreme, beslenme ve çoğalma gibi temel hayati faaliyetlerini engelleyen, sonuçta ise ortamdaki popülasyonlarını azaltan veya ortadan kaldıran metal iyonlarının kullanımıdır. Bu alanda, antik çağlardan beri varlıklarıyla sağlığa zararlı organizmalar üzerinde engelleyici etkisi olduğu bilinen gümüş, bakır ve çinko gibi metaller öne çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar ortamda bulunan metal iyonlarının, düşük konsantrasyonlarda bile özellikle bakteri türleri üzerinde inhibe edici özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu inhibe edici mekanizma henüz tam olarak açıklanamamış olsa da, mikroorganizmaların hücre zarı, çekirdek ve DNA/RNA'ları ile etkileşime giren metal iyonlarının, hücresel faaliyetleri engellediği veya doğrudan

hücrelerin yapısal bütünlüğünü bozarak mikropların ölümüne yol açtığı düşünülmektedir.

Metal iyonlarının istenen antimikrobiyal etkiyi sağlayacak şekilde ortama salınmasında, bu metallerin saf veya alaşım hallerinin doğrudan kullanılması özellikle tıp alanında olmak üzere, günümüzde görülmektedir ancak bu iyon salınım yönteminin hem salınım kontrolü hem de metaller ile insan vücudu arasında gerçekleşebilecek olumsuz etkiler sebebiyle bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu sorunun önüne geçilmesi için metal iyonlarının farklı yapılar içerisinde, istenen etkiyi gösterecek şekilde antimikrobiyal özellik gösterecek şekilde salınımının sağlanması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Camlar, gerek biyouyumlulukları gerek kimyasal kararlılıkları gerekse de ısı dayanımları ile antibakteriyel uygulamalar için son derece uygun malzemelerdir. Antibakteriyel özellik gösterecek şekilde katkılanırılan camlar tıp, tekstil veya askeri gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Camların fonksiyonel hale getirilmesi için sol-gel kaplama, PVD/CVD veya iyon değişimi gibi yöntemler ile antibakteriyel özellik gösteren bileşimlerle katkılanırılması ya da kaplanması gerekmektedir.

Ag^+ , Zn^{2+} ve Cu^{2+} gibi antibakteriyel özellik gösteren iyonlar; iyon değişimi yöntemi ile camlara katkılanırılabilirler. Difüzyon esaslı bu yöntemde camlar, içerisine kazandırılmak istenen metallerin iyonlarını içeren eriyik tuz banyoları içerisinde bekletilir ve iyonların difüzyonu aracılığı ile cam içerisinde bulunan Na^+ , Li^+ gibi iyonların yerine metal iyonlarının geçmesi sağlanır. Yapıya geçen metal iyonları bakterilerin bulunduğu sıvı ortama veya temas eden bakteriye yine bir difüzyon olan salınım mekanizmasıyla geçerek antibakteriyel etkiyi yaratır. Bu işlem parça halindeki camlara uygulanabildiği gibi toz halindeki camlara da uygulanabilmektedir. İyon değişim ile antibakteriyel özellik kazandırılmış camlar farklı uygulamalarda tek başlarına veya plastik, seramik, metal gibi farklı malzemeler ile birlikte katkı olarak da kullanılabilirler. Bu özelliğe sahip camların, endüstride tekstil, kağıt, mutfak gereçleri, tıbbi cihaz ve implantlar, çocuk-bebek ürünleri, boyalar ve gıda taşımacılığı gibi farklı alanlarda, ürünün ana yapı malzemesine katkı olarak kullanım imkanlarının olabileceği düşünülmektedir.

Modern antimikrobiyal etki yöntemlerinden bir diğeri ise fotokatalitik etki olarak adlandırılan ve TiO_2 , ZnO gibi yarı iletken metal oksitlerin özellikle UV ışık etkisiyle gösterdikleri etkidir. Bu gruba dahil olan malzemelerde metal oksitlerin yarı iletken yapısından ileri gelen fotokatalitik etki ve bu etki sonucu ortaya çıkan OH^- , H_2O_2 gibi reaktif radikallerin hücreler üzerindeki tahrip edici etkisi antibakteriyelliği sağlamaktadır. Fotokatalitik özellik gösteren bu oksitler saf halde kullanılabildiği gibi, cam ya da polimer gibi farklı malzemelere kazandırılarak da kullanılabilmektedir.

İyon değişim yönteminin mekanik dayanım veya renklendirme gibi farklı amaçlar ile parça halindeki camlara uygulanması üzerine literatürde çokça çalışma bulunmasına rağmen, iyon salınımı elde edilmesi amacıyla, iyon değişimi yöntemi ile toz camlara farklı metallerin kazandırılması üzerine yapılan çalışma sayısı son derece azdır. Bu tez çalışmasında toz halindeki soda kireç camlarına uygulanan iyon değişimi yöntemi ile gümüş, çinko ve bakır katkılandırılması yapılmıştır. Bu katkılandırma hem tekli olarak hem de gümüş-çinko ve gümüş-bakır olmak üzere ikili sistemler şeklinde yapılmıştır. İyon değişimi işleminin önemli parametreleri olan işlem sıcaklığı, işlem süresi ve banyo bileşiminin, işlem sonucu elde edilen cama kazandırılan metal miktarına etkileri araştırılmış ayrıca camların iyon değişimi işlemi sonrası sulu ortama yaptıkları iyon salınım özellikleri ve UV ışık altında gösterdikleri fotokatalitik aktiviteleri de incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Soda Kireç Camlar

Soda kireç camları, silika esaslı camlardan olup dünyada en geniş kullanıma sahip olan cam türüdür. Basit mutfak gereçlerinden, konutlara kadar pek çok farklı kullanımı bulunan soda kireç camlarının öne çıkan özellikleri arasında kolay şekillendirilebilirliği, yüksek ışık geçirgenliği, üretim kolaylığı, gösterdiği fiziki ve kimyasal dayanım sayılabilir. Soda kireç camlarına ait genel fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1’de görülebilir (Thomas, 2005).

Çizelge 2.1 : Soda kireç camlara ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler (Thomas,2005).

Özellik	Değer
Yoğunluk	5,32 g/cm ³
Elastisite modülü	74 GPa
Sertlik (Mohs skalası)	6
Cam geçiş sıcaklığı	564 °C
Ergime sıcaklığı	1000 °C

Soda kireç camların yapısında %70’e yakın oranda ana yapıyı oluşturan ve cam yapıcı olarak adlandırılan SiO₂ bulunur. Cam içerisindeki bu silisyum ve oksijen atomları, tetrahedral yapılar halinde ve farklı açılarda birbirlerine bağlanarak camın temel ağ iskeletini oluştururlar.

Soda kireç camlarının SiO₂ dışında, ağ yapısını modifiye edici başlıca iki yardımcı bileşeni bulunur. Bunlardan ilki yaklaşık %13 oranında bulunan Na₂O’dur. Na₂O silika cam yapısı boyunca bulunan güçlü Si-O bağlarının bir kısmını kırarak ağ yapısını modifiye eder. Bu modifikasyon sonucunda bazı oksijen atomlarının köprü hali, yani iki atom ile kovalent bağ yapması durumu ortadan kalkar. Azalan güçlü bağlar sebebiyle camın ergime sıcaklığı ve vizkositesinde düşüş görülür, bu sayede camın işlenebilirliği artar. Ayrıca meydana gelen bu değişiklik ile cam yapısında boşluklar meydana getirmektedir. Soda kireç camlarının bir diğer önemli yardımcı

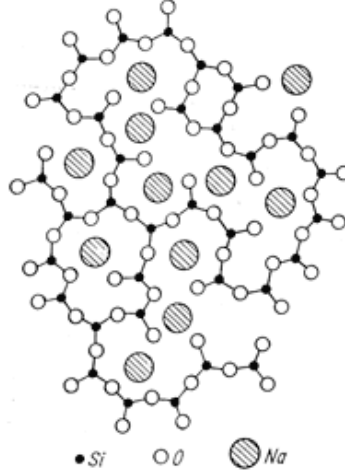
unsuru ise yapıda %8 civarında bulunan CaO yani kireçtir. CaO da aynı Na₂O gibi camın ağ yapısında bozulmalara yol açarak, boşluklara sebep olur. Buna ek olarak camın kimyasal kararlılığını da arttırmaktadır. Bu iki bileşik dışında, MgO, K₂O gibi farklı bileşikler de cam yapısında ağ yapısının modifiye edici olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir.

Soda kireç camlarındaki üçüncü temel unsur ise ara oksit olarak isimlendirilen ve tek başlarına cam oluşturma özelliklerine sahip olmasalar da cam yapıcı oksitler ile beraber cam yapısına katıldıklarında, mevcut cam ağına katılan ve bunu modifiye eden bileşiklerdir. Soda kireç camları ele alındığında Al₂O₃ düşük oranlarda ağ yapısına girerek oksijen bağlarında değişimlere sebep olmaktadır. Soda kireç camlarına ait genel kimyasal bileşim Çizelge 2.2’de görülmektedir (Sugumar ve Kong, 2008; Thomas, 2005).

Çizelge 2.2 : Soda kireç camının kimyasal bileşimi (Thomas, 2005).

Bileşen adı	Miktar (% ağı.)
SiO ₂	73,2
Na ₂ O	13,8
CaO	8,8
MgO	3,8
Al ₂ O ₃	0,1
K ₂ O	0,03
Diğer	0,27

Tüm bu modifikasyonlar sonucunda soda kireç camının ağ yapısında boşluklar meydana gelmekte ve bu boşluklar cam yapısında bulunan Na⁺, K⁺ vb. iyonlar tarafından doldurulmaktadır. Soda kireç camlarının nihai ağ yapısına ait görsel Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 : Soda kireç camının ağ yapısının şematik gösterimi (Melcher, 2004).

Boşluklara yerleşen bu iyonlar, yapının temelini oluşturan son derece kararlı ve sabit olan silisyum ve oksijen atomlarının aksine hareket edebilme özelliğine sahiptirler. Isı veya elektrik alan gibi itici güçlerin etkisiyle bu iyonların yapı içerisinde ve yapı dışına doğru difüzyona uğramaları mümkündür.

Soda kireç camlara, kullanılacakları alanlara uygun olacak şekilde modifikasyonlar yapılabilir. Bu modifikasyonlar ısıl temperleme gibi fiziksel yöntemlerle yapılabileceği gibi, cam yapısına üretim sırasında veya sonradan farklı element, molekül ya da iyonların kazandırılması ile kimyasal olarak da gerçekleştirilebilirler. Bu tez çalışmasının konusu olan iyon değişimi kimyasal bir modifikasyondur ve cam yapısının sağladığı iyon hareketi mekanizmasına dayanmaktadır (Gy, 2008).

2.2 Camlarda İyon Değişimi İşlemi

İyon değişimi işlemi katı bir cisim içerisindeki serbest iyonların, içinde bulunduğu çözeltideki iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanan bir difüzyon işlemidir. Su arıtımı ve metallerin saflaştırılması gibi farklı kullanım alanları da bulunan iyon değişim işleminin camlara istenen özelliklerin kazandırılması amacıyla kullanımı son yıllarda önem kazanan konulardandır. İyon değişimi işlemi camlar dışında kil, toprak, zeolit gibi seramikler veya bazı ön işleme tabi tutulmuş polimerlere de uygulanabilmektedir (Karlsson, 2012; İyüğündoğdu, 2013; Mu, 2010).

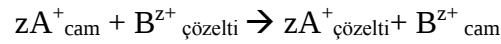
Günümüzde yapılan çalışmalarda iyon değişimi işlemi ile camlarda renk değişimi, optik özelliklerin değiştirilmesi, mekanik özelliklerin geliştirilmesi ve camlara

antibakteriyel özellik kazandırılması gibi farklı sonuçlar elde edilebilmektedir (Mazzoldi vd., 2013; Rawaswamy, 1988).

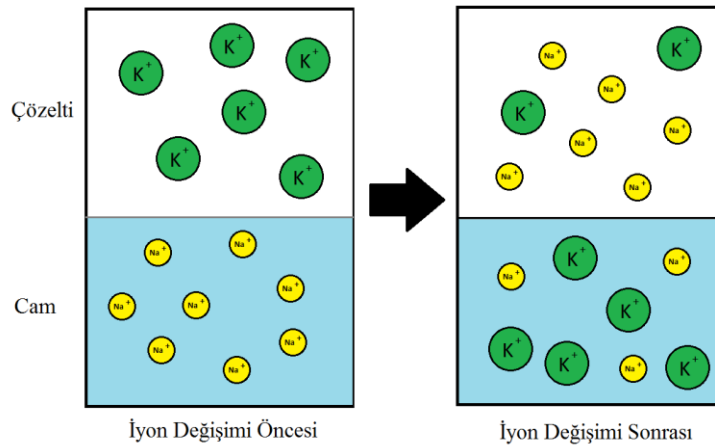
Camlarda iyon değişimi işlemini cazip kılan etmenlerin başında prosesin kolay ve ekonomik uygulanabilir olması, parametre kontrolünün kolay olması ve işlemin farklı boyut ve şekillerdeki camlarda uygulanmaya uygun olması gelmektedir.

Camlarda iyon değişimi işlemi genellikle, işleme tabi tutulacak camların cama kazandırılmak istenen iyonları içeren tuz banyoları içerisinde bekletilmeleriyle gerçekleşmektedir. İyon kaynağı tuz banyoları ise çoğunlukla istenen iyonu içeren metallerin nitratlarıyla oluşturulmaktadır. Nitratlar kullanım kolaylıkları ve güvenli olmaları sebebiyle klorür gibi farklı bileşiklerin önüne çıkmaktadırlar. İyon değişimi işleminde difüzyonun gerçekleşmesi için dışarıdan verilmesi gereken enerjinin kaynağı çoğunlukla ısı olsa da elektrik alan ve radyasyon gibi farklı enerji kaynakları da kullanılabilir. Buna ek olarak zeolit veya kil gibi farklı malzemelere uygulanacak iyon değişim işlemlerinde, malzeme içerisine kazandırılacak iyonu içeren çözeltilerin içerisinde malzemelerin çalkalanması gibi yöntemler de kullanılabilir (Mazzoldi vd., 2013; Honkanen vd., 2006).

İyon değişimi işleminde camda bulunan serbest iyonlar ile tuz çözeltideki iyonlar sistemin yük dengesini koruyacak şekilde yer değiştirirler. Gerçekleşen değişim dengesi:



denklemini ile gösterilebilir (Karlsson, 2012). İyon değişim işlemi ile cam ve ergiyik arasındaki iyonların hareketi şematik olarak Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 : İyon değişimi işleminin şematik gösterimi.

Silikat esaslı camlara uygulanan iyon değişimi işleminde cam içerisinde ergiyik çözeltiye geçen iyon genellikle Na^+ iyonudur. Özellikle Na_2O molar oranı %10'un üzerinde olan camlarda, cam özelliklerinde istenen değişikliklerin elde edilmesi için gereken iyon değişim miktarlarının bu şekilde sağlandığı görülmüştür. Na^+ iyonu dışında, cam içerisinde bulunan K^+ iyonları da iyon değişim işleminde rol alabilmektedir. Özellikle cama Cs^+ gibi büyük boyutlu iyonların kazandırılmasının amaçlandığı durumlarda, potasyum içeriği yüksek camlar tercih edilebilmektedir (Mazzoldi vd., 2013).

İyon değişimi yöntemi ile yapıya kazandırılan metaller, yapı içerisinde işlem parametrelerine bağlı olarak iyon, partikül veya oksit halinde bulunabilirler. İşlem sıcaklığı, kullanılan iyon kaynağı gibi faktörler bu durum üzerinde etkili olmaktadır. Yapıya kazandırılan metallerin bulundukları fazlar ayrıca iyon değişim işlemi sonrası uygulanan ısıtım işlemi gibi farklı faktörlerle de değişebilmektedir (Mu, 2010).

2.2.1 İyon değişimi işleminin toz camlarda uygulanması

İyon değişim işleminin toz halindeki camlarda uygulanması üzerine yapılan çalışmalar henüz sayıca oldukça az olmakla beraber, günümüzde giderek popülerlik kazanmaktadır. Parça halindeki camlarda elde edilmesi amaçlanan mekanik ve optik özelliklerin toz halindeki camlarda elde edilmesi mümkün olmadığından, bu alandaki çalışmalar genellikle camlara antibakteriyel özellik kazandırmak üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla camlara kazandırılan iyonlar arasında, antibakteriyel etkisi tarih boyu bilinen Ag^+ , Cu^{+2} gibi iyonlar öne çıkmaktadır (Fiori vd., 2007).

İyon değişimi işlemi temelinde bir difüzyon olayı olduğundan, işlemi etkileyen parametreler genel difüzyon parametreleri ile benzer olduğundan difüzyonun açıklanmasında kullanılan yaklaşım ve formüller iyon değişimi işlemi için de kullanılabilir (Helfferich ve Plesset, 1957).

Difüzyon bir sistem içerisindeki molekül, atom veya iyonların sahip oldukları hareket kabiliyeti sebebiyle, bir noktadan başka bir noktaya taşınması olarak tanımlanabilir. Bu taşınımın birincil sebebi, aynı türden molekül, atom veya iyonların sistem içerisinde sahip oldukları konsantrasyon farkıdır. Difüzyonla ilgili yasaları açıklamayı amaçlayan Fick'in 19. yy.'da yaptığı çalışmalar sonucu oluşturduğu

Birinci Fick Kanunu (2.1) difüzyon akışının konsantrasyon gradyanına bağlı olduğunu ortaya koymaktadır (Karlsson, 2012).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

Yine Fick'in ortaya koyduğu İkinci Fick Kanunu incelendiğinde ise, ki bu yasa katılar ile sıvılar-gazlar-çözeltiler arasındaki difüzyon için iyi bir açıklama getirmektedir, difüzyon prosesinin geçen süreye ve difüzyonun olduğu derinliğin karesine bağlı olduğunu göstermektedir (2.2).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Buradaki bir diğer değişken de D difüzyon katsayısıdır ($m^2 s^{-1}$). Bu katsayı en genel anlamda molar akışın birim yüzeydeki büyüklüğü olarak tanımlanabilir. Bu katsayı farklı yüzeyler arasında değişiklik göstermektedir. Difüzyon katsayısının sıcaklıkla olan ilişkisi Arrhenius denklemi ile açıklanabilmektedir (2.3).

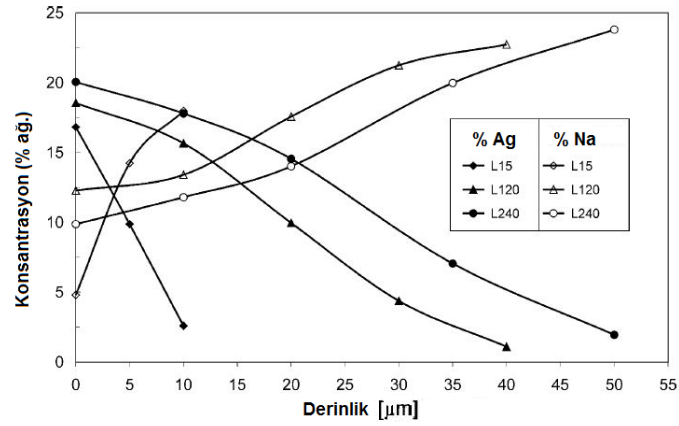
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Burada E difüzyonunu aktivasyon enerjisini göstermektedir ve üstel fonksiyon da D katsayısının T sıcaklık derecesinin değişimiyle hızla değişebileceğini göstermektedir (Atkins ve de Paula, 2006).

Yapılan çalışmalar da iyon değişim işlemi sonucunda cam içerisine kazandırılan iyon miktarının işlemin gerçekleştiği sıcaklık, işlemin süresi, camın ve banyonun bileşimi gibi parametrelere bağlı olduğunu göstermiştir. (Fiori vd., 2007)

Toz camlara uygulanan iyon değişimini yöneten difüzyon mekanizması ele alındığında, toz camların sahip olduğu geniş yüzey alanı ve düşük parça boyutu önem kazanmaktadır. Bu boyutsal özellikler sebebiyle, cam içerisine difüze olan iyon miktarlarının incelenmesinde, büyük boyutlu camlardan farklı olarak derinliğe bağlı konsantrasyon değişimlerinden çok, iyon banyosu bileşiminin ve iyon değişimi sıcaklığının etkileri üzerinde durulmaktadır. (Mendes vd., 2012) Literatürden alınan Şekil 2.3'teki grafik incelendiğinde, difüzyon süreci için önemli bir kalınlığa (1mm) sahip silika temelli bir cama uygulanan Ag^+/Na^+ iyon değişimi işlemi sonrası, camda derinliğe bağlı olarak değişen gümüş ve sodyum konsantrasyonları görülmektedir. Grafikteki gümüş iyonlarının difüze olduğu derinlikler göz önüne alındığında, $50\mu m$

gibi düşük tane boyutuna sahip toz camlarda, geniş yüzey alanı etkisiyle yüksek verimliliğe sahip iyon değişimi işlemleri beklenebilir (Di Nuzio vd., 2013).



Şekil 2.3 : İyon değişimi sonrası derinliğe bağlı olarak değişen Ag ve Na miktarları (Di Nuzio, 2013).

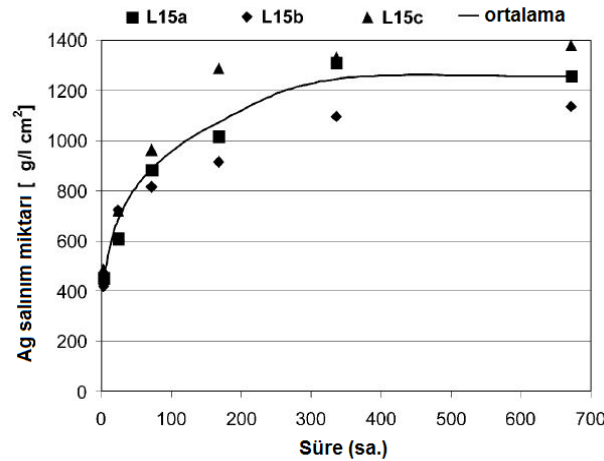
2.2.2 İyon salınımı

İyon değişimi yöntemi ile yapısına iyon, partikül veya oksit halinde metaller kazandırılan camlar sulu ortamlarda bekletildiklerinde, ortama yapılarında bulunan metalleri iyon salınımı ile verirler. Özellikle antibakteriyel etki için bu salınım mekanizması son derece önemlidir. Bu salınım suda çözünmeyen bir matris içerisindeki iyonların, sulu ortama geçmesi şeklinde veya suda çözünen matrisle beraber yapıdaki iyonların suya geçişi şeklinde olabilir (Fechner ve Zimmer, 2007; Di Nuzio vd. 2013).

İyon salınım etkisiyle antibakteriyel etkinin incelendiği çalışmalarda, yapılan salınımın özellikle hızı ve miktarının üzerinde durulmuştur. Özellikle gümüş gibi yüksek antibakteriyel özelliğe sahip metallerin iyonlarının, mikroorganizmaların öldürülmesi için gereken miktardan fazla ve hızlı salınımı istenmeyen bir özelliktir. Fazla salınımın iki dezavantajı bulunmaktadır. İlk dezavantaj, iyon değişimi işlemi sonrası yapısında belirli miktarda metal kazandırılmış malzemenin yüksek salınım hızı sebebiyle kısa sürede sahip olduğu iyonları kaybetmesi, dolayısıyla antibakteriyel özelliğini çabuk kaybetmesidir. İkinci dezavantaj ise özellikle canlı içi uygulamalarda hızlı salınım sebebiyle kısa sürelerde ulaşılan yüksek iyon miktarının insan vücudu için sitotoksik etkiye sebep olmasıdır. Bu sebeple yapılan iyon salınımı hızı ve miktarının, ortamda bulunan sağlığa zararlı mikroorganizmaların etkisiz hale

getirilmesine yetecek miktarda, kontrollü olarak yapılması arzu edilir (Kaali vd., 2011; Mikulewicz vd., 2011) .

İyon salınım hızını belirleyen faktörlerin başında, iyon salınımı yapacak matris ile bu matrisin bulunduğu ortam arasındaki iyon konsantrasyonu farkı gelmektedir. İyon salınımı, iyon değişimi işlemi sonrası gerçekleşen bir ters difüzyon işlemi olduğundan, difüzyonun temel kurallarına tabidir. Yapıda bulunan iyon miktarının başlangıçta yüksek olmasının, salınımın hızlı bir şekilde başlamasına sebep olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür. Salınım süresi boyunca, hem matris ve sulu ortam arasındaki konsantrasyon farkının azalması hem de matriste bulunan iyon miktarının azalması sebebiyle, salınım hızında düşüş meydana gelmektedir. İyon değişimi yöntemi kullanılarak gümüş iyonu ile katkılanırılan farklı numunelerin zamana bağlı iyon salınım miktarlarını gösteren grafik Şekil 2.4'te görülmektedir. Grafikte farklı başlangıç koşullarına sahip olan 3 numunenin de benzer iyon salınım hızı özellikleri sergilediği görülmektedir (Hahn vd., 2011; Di Nuzio vd., 2013) .



Şekil 2.4 : Zamana bağlı iyon salınım miktarları (Di Nuzio, 2013).

İyon salınım hızının kontrolü yapıda farklı iyonların veya yapıların bulunması ile gerçekleştirilebilmektedir. Farklı difüzyon hızlarına ya da boyutlara sahip iyonların aynı anda yapıda bulunmasının, salınım hızını yavaşlattığını işaret eden çalışmalar bulunmaktadır (Kaali vd., 2011).

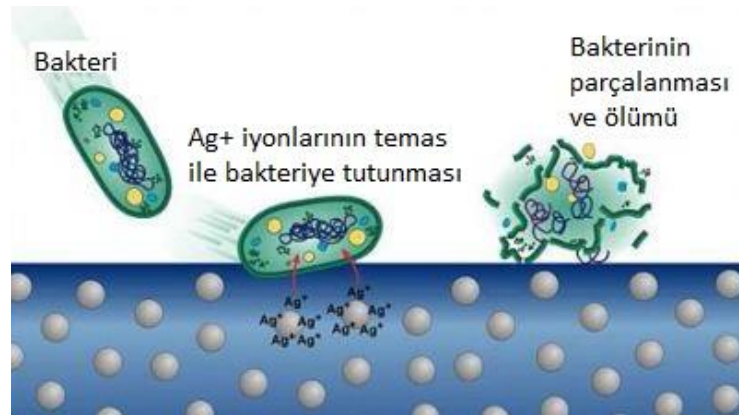
Antibakteriyel iyon salınımının bu iyonları içeren bir camdan sağlanmasının, doğrudan metalik bir iyon kaynağından yapılmasına karşı bazı avantajları olduğu düşünülmektedir. Bu avantajlar arasında daha düşük maliyetli antibakteriyel etkili ürün elde edilebilmesi ve iyon salınımının kontrollü hızlarda sağlanması sayılabilir.

2.3 Antibakteriyel Etki Mekanizmaları

2.3.1 Metal İyonlarının Antibakteriyel Etkisi

Farklı metal iyonlarının sahip olduğu antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkiler eski çağlardan beri bilinmektedir. Roma gibi antik medeniyetlerde uzun süreler boyu saklanacak suların depolanacağı kapların içinin gümüşle sırlandığında, yosun veya küf gibi zararlı organizmaların oluşmadığı, böylelikle de suyun saklama ömrünün uzadığı bilinmektedir (Nageli, 1893; Mazzoldi vd., 2013).

Günümüzde farklı metal iyonlarının gösterdiği antibakteriyel etki üzerine çalışmalar popülerliğini korumakta ve bu mekanizmanın ayrıntılarının anlaşılması üzerine incelemeler devam etmektedir. Oligodinamik etki olarak da adlandırılan ve ortamda az miktarda bulunan metal iyonlarının mikroorganizmalar üzerindeki inhibe edici etkisini gösteren mekanizmanın işleyişi hakkında kesin bir kanı oluşmamış olsa da yapılan gözlemlerle yaklaşık bir fikir birliğine varılmıştır.



Şekil 2.5 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel etkisinin şematik gösterimi.

Yapılan çalışmalardan toplanan veriler, metal iyonlarının ortamdaki mikroorganizmaların hücre duvarlarından geçerek hücrenin yaşamsal faaliyetleri için önemli olan enzimlerin yapısına bağlandığını ve bu şekilde hücrenin ölümüne yol açtıklarını göstermektedir. Örneğin Ag^+ iyonlarının hücre içi enzimlerin tiyol gruplarına bağlanarak, gümüş sülfidler oluşturmakta ve bu şekilde hücreleri inhibe ettiği tespit edilmiştir (Shresta vd., 2009).

Metal iyonlarının antibakteriyel etkisinden yararlanan ürünlerin başında tıbbi cihaz ve implantlar gelmektedir. Özellikle ortodonti alanında kullanılan ve farklı alaşımlardan oluşan implantlar, hasarlı kemik dokusunun tedavisinde kullanılan biyocam temelli ürünler bu özellikten faydalananarak, tedavi süresince oluşabilecek

enfeksiyonların önlenmesini amaçlamaktadırlar. Tüm bu uygulamalarda tabii ki antimikrobiyal özellik ile insan sağlığını tehdit edecek sitotoksik etkiler arasındaki dengenin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2.3.1.1 Gümüş İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri

Gümüş bilinen en eski antibakteriyel malzemelerden biridir. Antik çağlardan beri farklı gümüş bileşimleri çeşitli hastalıkların tedavisinde, yiyecek ve içeceklerin korunmasında kullanılmıştır. Gümüş bu bilinen etkisi sebebiyle, antibakteriyel çalışmalarda en sık kullanılan metaldir. Kendi başına olduğu gibi farklı malzemeler içerisine gümüş katkılanması ile antibakteriyel malzemeler elde edilmektedir.

Camlara gümüşlerin katkılanması için farklı yöntemler ile çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntemlerden ilki gümüşün iyon değişimi yöntemi ile cam içerisine Ag^+ iyonu olarak katkılanmasıdır. Farklı çalışmalarda gümüş içerikli $AgNO_3$ gibi tuzların kullanılması ile cam içerisindeki katyonların Ag^+ iyonu ile yer değiştirdiği bu camlarda antibakteriyel özellikler incelenmiştir. Cam yapılara Ag^+ iyonu ile antibakteriyel özellik kazandırma yöntemlerinden bir diğeri ise cam harmanına doğrudan gümüş içerikli bileşiklerin eklenmesidir. Çalışmalarda gümüş oksitler ile cam yapısına Ag^+ iyonları eklenmekte ve bu iyonların antibakteriyel özellikleri incelenmektedir.

Verne ve diğ. tarafından 2008 yılında gerçekleştirilen çalışmada, biyoaktif bir cam seramik malzemeye iyon değişim prosesi ile Ag^+ iyonu katkılanmış, proses sonrası malzemenin antibakteriyel aktivitesi, biyoyumluluğu ve biyoaktivitesindeki değişim incelenmiştir. İyon değişimi işlemiyle, $AgNO_3$ tuz banyosunda bekletilen toz haldeki malzeme içerisinde bulunan Na^+ iyonları yerine, banyodaki Ag^+ iyonlarının gelmesi sağlanmıştır. İyon değişimi sonrası malzemeye uygulanan testlerde, Ag^+ iyonu katkısının malzemenin biyoyumluluğunu değiştirmedeği ve Ag^+ iyonu salınımının yalnızca antibakteriyel özellik kazandırdığı görülmüştür (Verne vd., 2008).

Fiori ve diğ. tarafından gerçekleştirilen 2009 tarihli çalışmada, toz haldeki silika camlara Ag^+ iyonlarının iyon değişimi yöntemi ile katkılanması incelenmiştir. Çalışmada sabit sıcaklık ve süre parametreleriyle tuz banyosundaki $AgNO_3$ konsantrasyonunun camların antibakteriyel özellik kazanmasına etkisi incelenmiştir. $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O-Na_2O$ sistemi temel alınarak üretilen ve daha sonra öğütülerek toz

haline getirilen camlar üzerinde iyon değişimi işlemi uygulanmıştır. Sabit NaNO_3 miktarına sahip tuz banyolarında, AgNO_3 miktarı belirli oranlarda arttırılarak, 430 °C’de 4 saat süre ile iyon değişim prosesi uygulanmıştır. Yapılan analizler, banyodaki AgNO_3 konsantrasyonunun artması ile camın antibakteriyel etkisinin de arttığını ancak bu artışın tuz banyosundaki ağırlıkça %6 AgNO_3 konsantrasyonu üzerindeki değerlerde durma eğilimi gösterdiğini göstermiştir (Fiori vd., 2009).

Mendes ve diğ. tarafından 2012 yılında gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, yine $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ sistemi ile üretilen toz haldeki camların antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Bu çalışmada hem tuz banyosundaki AgNO_3 konsantrasyonunun hem de toz haldeki camların tane boyutunun etkisi üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmanın analizleri sonucunda da, iyonik ortamdaki AgNO_3 konsantrasyonunun iyon değişimi işlemi sonucu camların içerisinde bulunan Ag^+ iyonu miktarını ve dolayısıyla antibakteriyel aktiviteyi belirleyen temel parametre olduğu görülmüştür. Toz haldeki camların tane boyutunun ise antibakteriyel aktivite üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Mendes vd., 2012).

Di Nuzio ve diğ. tarafından 2003 yılında yayınlanan çalışmada, $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ sistemiyle üretilmiş biyoaktif camlara AgNO_3 kullanılarak iyon değişimi yöntemiyle gümüş iyonu katkılandırılması yapılmış ve elde edilen numunelerin iyon salınımları incelenmiştir. Çalışmada farklı molar oranlarla hazırlanan AgNO_3 ve NaNO_3 içerikli tuz banyoları, 380 oC sabit işlem sıcaklığı ve 15 ile 240 dakika arasında değişen farklı işlem süreleri denenmiştir. Çalışmanın sonuçlarında tuz banyosundaki gümüş miktarının ve işlem süresinin artmasıyla yapıya geçen gümüşün metalik faza geçtiği belirtilmiştir. Ayrıca düşük AgNO_3 içeriği ve kısa işlem süresiyle hazırlanan numuneler dahil olmak üzere tüm numunelerin gümüş iyonu salınım özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Di Nuzio vd., 2003).

Cam yapısına harmandan Ag^+ iyonu kazandırılması ve elde edilen antibakteriyel özellikler hakkındaki 2007 tarihli US 7,192,602 B2 numaralı patentte, cam yapısına harmandan kazandırılan ağırlıkça %0,1-2 oranındaki gümüşün cama toksik etkiye yol açmadan antibakteriyel özellik kazandırdığı bilgisi verilmiştir. Aynı patent çalışmasında Cu, Ge ve Zn gibi farklı metal katkılarının da antibakteriyel etkiye katkı yaptığı belirtilmiştir (Fechner ve Zimmer, 2007).

2008 tarihli Xu ve diğ. ait çalışmada ise hazırlanan borosilikat cam harmanına ağırlıkça % 0,5- 3 aralığında değişen Ag_2O dahil edilerek, elde edilen camın antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Çalışmada üretilen camdan suya salınan Ag^+ iyonu miktarlarıyla ilişkili olarak, camların antibakteriyel özellik gösterdikleri belirtilmiştir (Xu vd., 2008).

2.3.1.2 Çinko İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri

Çinko hem iyon hem de oksit haliyle farklı bakteri ve mantar türlerine karşı antibakteriyel / antifungal özellik gösterdiği bilinen ve bu konuda üzerinde sıklıkla çalışan metallerden biridir. Yapılan incelemeler çinkonun etkileşime girdiği mikroorganizmaların hücre zarı ve DNA'sı üzerinde yıkıcı etkisi olduğunu göstermektedir. Çinkonun antibakteriyel etkisinin özellikle gram pozitif bakterilerin üzerinde etkin olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır. Çinkonun cam veya seramik gibi malzemelere farklı yöntemlerle dahil edilmesi ve sonucunda elde edilen antibakteriyel özelliklerin incelenmesi üzerine çalışmalar halen devam etmektedir.

İyigündoğdu ve diğ. ait 2013 tarihli çalışmada zeolit mineraline iyon değişimi yöntemi ile gümüş ve çinko iyonları kazandırılmış ve elde edilen malzemenin 3 farklı bakteri ve 2 farklı mantar türüne karşı etkili olduğu belirtilmiştir. $ZnCl_2$ kullanılarak çinko kazandırılmış numunelerin özellikle mantar türlerine (A. Niger, P. Expansum) karşı etkili olduğu görülmüştür. Çalışmada elde edilen çinko katkılı zeolitlerin boya gibi yüzey ürünlerine eklenmesi ile bu ürünlerin de antifungal özellik gösterdiği belirtilmiştir (İyigündoğdu vd., 2013).

2007 tarihli US 7,192,602 B2 numaralı patentte, cam yapısına harmandan eklenen ağırlıkça %0-8 ZnO 'nun cama antibakteriyel özellik kazandırdığı belirtilmiştir. Patentte sunulan cam bileşimlerinde ayrıca Ag, Cu ve Ce katkısının da antibakteriyel etkiye yol açtığı belirtilmiştir (Fechner ve Zimmer, 2007).

Pasquet ve diğ. tarafından yapılan 2014 tarihli çalışmada, ZnO bileşiğinin parçalanması sonucu ortaya çıkan Zn^{+2} iyonunun 5 farklı bakteri türü üzerinde gösterdiği antibakteriyel etki incelenmiştir. Çalışmada, hazırlanan ZnO süspansiyonlarında bulunan ZnO partiküllerinin zamanla çözünerek, ortama Zn^{+2} iyonu salınımı yaptığı ve bu salınım sonucunda antibakteriyel davranış görüldüğü belirtilmiştir. Solüsyon içerisindeki ZnO miktarının artması ile salınan çinko iyonu

miktarının da arttığı ve bunun da antibakteriyel özelliğin etkisi güçlendirdiği belirtilmiştir (Pasquet vd., 2014).

Padmavathy ve diğ. tarafından yapılan 2008 tarihli çalışmada, yine ZnO nano partiküllerin antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Hidroliz yöntemi ile üretilen farklı tane boyutuna sahip ZnO partiküllerinin antibakteriyel özellik gösterdikleri, tane boyutunun küçülmesi ve yüzey alanının artması ile bu özelliklerin arttığı belirtilmiştir. Çalışmada, özellikle nano boyutlu tanelerin kayda değer antibakteriyel özellikleri olduğu görülmüştür (Padmavathy, 2008).

Atmaca ve diğ. tarafından yayınlanan 1997 tarihli çalışmada, Zn^{+2} kaynağı olarak çinko asetat kullanılmış ve ortama salınan iyonların *S. aureus*, *S. epidermidis* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda özellikle *P. aeruginosa* karşısında etkinin yüksek olduğu, diğer bakteri türlerine karşı da antibakteriyel özelliğin görüldüğü belirtilmiştir. Çalışmada gözlenen etkinin, çinko iyonlarının bakteri hücre duvarlarına tutunarak, hücre bölünme süresini uzattığı önerisi yapılmıştır (Atmaca vd., 1997).

Malachova ve diğ. tarafından yapılan 2010 tarihli çalışmada $ZnSO_4$ kullanılarak içerisine çinko iyonları kazandırılmış montmorilonit minerallerinin antibakteriyel ve antifungal etkileri incelenmiştir. Çalışma içerisinde sonuçlar gümüş ve bakır iyonları ile de kıyaslanmıştır. Çalışma sonuçlarında, çinko iyonu ile katkılanmış minerallerin *E. coli* bakterisi üzerindeki antibakteriyel etkisinin var olduğu ancak özellikle gümüşe kıyasla bu etkinin düşük olduğu belirtilmiştir. Öte yandan *P. cinnabarinus* ve *P. ostreatus* türü mantarlar üzerinde çinkonun etkisinde kayda değer bir artış görülmüştür. (Malachova vd., 2010)

2.3.1.3 Bakır İyonlarının Antibakteriyel Özellikleri

Bakır ve alaşımlarının antimikrobiyel özellikleri eski çağlardan beri bilinmekte ve pratik uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin fiçılarda veya gemi gövdelerinde küfü önlemek için yüzeylere bakır plakaların yerleştirildiği tarihsel kayıtlardan bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda bakır ve alaşımlarının iyon salınımı ile veya doğrudan bakır iyonu içeren deneysel çalışmalar ile bakırın antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Cubillo ve diğ. tarafından yapılan 2006 tarihli çalışmada 2 ila 5 nm boyutundaki bakır nano partiküllerinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı olan etkisi

incelenmiştir. Sepiolit içerisine katkılanırılan bakır nano partiküllerinin bu bakteriler üzerinde yüksek etki gösterdiği belirtilmiştir (Cubillo vd., 2006).

Theivasanthi ve Alagar tarafından yapılan 2011 çalışmada ise yine bakır nano partiküllerinin farklı gram pozitif ve negatif bakteriler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada üretilen partiküllerin boyutu ve antibakteriyel özellik ilişkisi üzerinde durulmuştur. Yayınlanan sonuçlarda, yüzey alanının toplam hacime olan oranı arttıkça anti bakteriyel özelliklerde ciddi bir artış olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada bakırın farklı bakteri türlerinin hepsinde belirli derecelerde antibakteriyel etki gösterdiği belirtilmiştir (Theivasanthi ve Alagar, 2011).

Liu ve diğ. tarafından yapılan 2014 tarihli çalışmada Ti-Cu alaşımı içerisindeki bakır miktarının artması ile malzemenin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı gösterdiği antibakteriyel özellikler incelenmiştir. Çalışmada alaşım içerisindeki bakır miktarının arttırılmasıyla beraber salınan bakır iyonu miktarının da arttığı, ağırlıkça %5'in üzerine çıkarılmasıyla da güçlü antibakteriyel davranış sergilediği belirtilmiştir (Liu vd., 2014).

Ananth ve diğ. tarafından yapılan 2014 tarihli çalışmada farklı yöntemlerle sentezlenen ve farklı boyut ve şekle sahip CuO nano partiküllerin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonuçlarında CuO partiküllerinin ortama yaptığı bakır iyonu salınımı sayesinde farklı bakteri türlerine karşı etkili olduğu, bu etkinin tane boyutu ve yüzey alanı artışıyla beraber kuvvetlendiği belirtilmiştir. CuO'nun özellikle *E. coli* ve *S. iniae* türü bakterilere karşı etkili olduğu görülmüştür (Ananth vd, 2014).

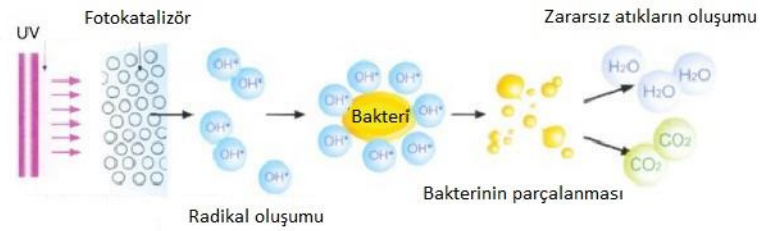
Goh ve diğ. tarafından 2014 yılında yayınlanan çalışmada, sol-jel yöntemi ile üretilen ve içerisinde farklı miktarlarda bakır bulunan biyocamların antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Çalışmada elde edilen camlar içerisinde bakırın, serbest iyon halinde bulunduğu görülmüştür. Özellikle molar olarak %10 üzerinde bakır ile katkılanırılan camların yavaş ancak uzun süreli bir iyon salınımı profili gösterdiği belirtilmiştir (Goh vd., 2014).

Kaali ve diğ. tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada ise gümüş, çinko ve bakır iyonları tekli, ikili ve üçlü şekilde zeolit içerisine iyon değişimi yöntemi ile katkılanırılmış ve elde edilen malzemenin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. *C. tropicalis*, MRSA ve *P. aeruginosa* üzerinde yapılan antimikrobiyal testler

sonucunda, ikili veya üçlü sistemlerde antibakteriyel etki şiddetini belirleyen asıl unsurun gümüş iyonları olduğu görülmüştür. Özellikle çinko ve bakır iyonlarının tek başına kullanıldığı numunelerde antibakteriyel etki oldukça düşükken, gümüş katkısıyla antibakteriyel etkide ciddi bir artış görülmüştür. Bu çalışma sonuçlarına dayanarak, pahalı olan gümüşün çinko ve bakır ile ikili olarak kullanılarak daha ekonomik ancak etkili antibakteriyel malzemelerin üretilmesinin olası olduğu çıkarımı yapılabilmektedir (Kaali vd., 2011) .

2.3.2 Fotokatalitik Etki

Fotokatalitik etki, son zamanlarda popülaritesi artan bir konu olup ışık etkisi altında TiO_2 ve ZnO gibi bazı yarı iletken malzemelerin göstermiş olduğu özelliktir. Temel olarak üzerine gelen fotonların enerjisi ile malzemenin değerlik bandında bulunan elektronların, iletkenlik bandına geçmesine dayanır. Bu geçiş sonucunda serbest kalan elektronların ve bu elektronların arkalarında bıraktığı pozitif yüklü boşlukların, ortamdaki su ve O_2 gibi bileşiklerle bir araya gelerek organik moleküller için son derece zararlı olan süperoksit radikali (O_2^-), hidrojen peroksit (H_2O_2), ve hidroksil radikali ($\text{OH}^\cdot$) gibi reaktiflerin ortaya çıkması ile fotokatalitik etki gerçekleşir. Açığa çıkan bu radikaller ortamdaki canlı mikroorganizmalar veya kirlilik yaratan organik moleküller ile etkileşime girer bunları parçalar (Kılıçoğlu, 2009; Diesen, 2013) .



Şekil 2.6 : Fotokatalitik antibakteriyel etkinin şematik gösterimi (Zola, 2013).

İnsan sağlığı için son derece güvenli olan bu mekanizma sayesinde antibakteriyel veya kendi kendini temizleyen malzemelerin geliştirilmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca bu etkide malzemeler katalizör gibi davranarak, reaksiyon sonucunda eski hallerini koruyabilirler ve bu da elde edilen malzemenin uzun süreli kullanıma sahip olmasına yardımcı olmaktadır. Fotokatalitik etkinin kendini gösterebilmesi için genellikle UV gibi yüksek enerjili ışık kaynakları gerekmektedir. Günümüzde bu

etkiyi görünür ışık altında da gösterecek malzemelerin geliştirilmesi, popüler bir araştırma konusudur.

Fotokatalitik etkinin incelendiği çalışmalarda genellikle UV ışık etkisi altındaki malzemenin metilen mavisi (MB) gibi bir organik bileşiği parçalama kabiliyeti incelenmekte ve bu parçalamanın hızı ve miktarı üzerinden yorumlar yapılmaktadır. Bu tezde kullanılan soda kireç camları gibi serbest iyon içeren ortamların ise MB gibi moleküller ile herhangi bir dış etki olmadan da etkileşime girdiği bilinmektedir. 1969 yılında Hang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, kil minerallerinin sahip olduğu iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla, bu mineraller MB ile etkileşime sokulmuştur. Çalışmada iyon değişimi prosesine benzer bir mekanizma ile, mineraller MB'yi absorbe etmiş ve ortamdaki renklenmenin azaldığı görülmüştür (Bhuyan vd., 2015) .

2.3.2.1 Çinko Oksit'in Fotokatalitik Özellikleri

Bu tezin kapsamında da olan çinkonun, ZnO bileşiği sayesinde fotokatalitik özellik gösterdiği bilinmektedir. Literatürde ZnO'nun fotokatalitik aktivite sayesinde sahip olduğu antibakteriyel veya kendini temizleme özellikleri incelenmiştir.

Bhuyan ve diğ. tarafından 2015 yılında yayınlanan çalışmada, biyosentez yöntemleri ile elde edilen nano boyuttaki ve küresel formdaki ZnO partiküllerinin antibakteriyel ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada elde edilen ZnO'nun özellikle gram pozitif bakterilere karşı üremeyi engelleyici özelliğinin olduğu görülmüştür. Buna ek olarak UV ışık altında metilen mavisi (MB) ile yapılan fotokatalitik karakterizasyonda, elde edilen ZnO'nun fotokatalitik aktivite göstererek ortamdaki MB'yi parçaladığı belirtilmiştir. Bu çalışma ZnO'nun hem Zn^{+2} salınımı ile antibakteriyel özellik hem de fotokatalitik aktivite sergileyebileceğini göstermesi açısından oldukça dikkat çekicidir (Bhuyan vd., 2015).

Ali ve diğ. tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, farklı boyut ve şekillere sahip ZnO partikülleri sentezlenmiş ve bu partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda beklenildiği gibi yüzey alanı geniş ve düzenli ZnO yapılarının fotokatalitik aktivitelerinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür (Ali, 2010) .

2.3.2.2 Bakır Oksitin Fotokatalitik Özellikleri

Bir yarı iletken olan CuO'nun fotokatalitik özellikleri hakkında yapılan çalışma sayısı ZnO veya TiO₂ gibi popüler malzemelere göre oldukça az olmakla beraber, CuO'nun da fotokatalitik özelliğe sahip olduğunu gösteren yayınlar bulunmaktadır.

Ameta ve diğ. tarafından yapılan 2010 tarihli çalışmada, CuO ve NiO sahip oldukları fotokatalitik özellikler bakımından karşılaştırılmıştır. Çalışmada fotokatalitik aktivitenin belirleyicisi olarak, malzemelerin UV ışık etkisi altında "Rose Bengal" olarak adlandırılan boyayıcı maddeyi parçalama hızları kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarında CuO'nun NiO'ya göre daha yüksek fotokatalitik etki gösterdiği belirtilmiştir (Ameta vd., 2010) .

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, toz haline getirilmiş soda kireç camlarına farklı işlem sıcaklıkları, işlem süreleri ve farklı bileşime sahip ergimiş tuz banyoları kullanılarak gümüş, çinko ve bakır iyonları katkılanmıştır. İyon değişimi işlemi sonucu cam içerisine kazandırılmış metal miktarının belirlenmesi amacıyla gerekli analizler yapılmış, camların potansiyel antibakteriyel özellikte olduklarının belirlenmesi amacıyla sulu ortamda iyon salınımları incelenmiştir.

Üretilen numuneler arasından seçilenlere, E.coli cinsi bakteriler üzerinde antibakteriyel testler yapılmıştır. Son olarak ise elde edilen numunelerin arasından seçilenlere bir diğer antibakteriyel etki mekanizması olan fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla metilen mavisiyle bozunum testleri yapılmıştır.

3.1 Toz Camların Hazırlanması

İyon değişimi işleminin uygulanacağı toz camlar Corning® 2947 marka soda kireç camlardan elde edilmiş olup, başlangıçta 7,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm boyutlarına sahip camlara önce kaba kırma işlemi uygulanmış, daha sonra bu parçalar bilyeli öğütücü ile 300 rpm hızda 20 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrası elde edilen cam tozu, önce 300µm daha sonra ise 75µm'lik eleklerden geçirilmiştir. Çalışma boyunca her denemede 15 g toz haline getirilmiş cam kullanılmıştır.

3.2 İyon Değişim Banyolarının Hazırlanması

Toz halindeki camların içerisine iyon değişim yöntemi ile katkılancılacak Ag^+ , Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için bu iyonları içeren tuz banyoları hazırlanmıştır. Hazırlanan tuz banyolarında ilgili metalin nitratları tercih edilmiştir. Nitratlar, literatürdeki çalışmalarda belirtilen kolay çalışılabilirlik ve güvenilirlik özelliklerinden dolayı seçilmiştir.

Tuz banyolarında, gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat ($AgNO_3$) (Alfa Aesar, >%99,9), çinko kaynağı olarak çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Alfa Aesar, %99) ve

bakır kaynağı olarak ise bakır (II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich, %99) kullanılmıştır. Tüm iyon türleri için iyon kaynağı kimyasallar, sodyum nitrat (NaNO_3) (Alfa Aesar, %99) ile karıştırılarak farklı konsantrasyonlara sahip tuz banyoları hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm tuz banyoları toplam ağırlıkları 45 g olacak şekilde ayarlanmıştır.

İyon değişim banyolarının hazırlanmasında nitratlar önce hassas terazide tartılmış daha sonra homojen bir karışım elde etmek amacıyla agat havanlarda karıştırılmışlardır.

Bu tez çalışması kapsamında toz camlara gümüş, çinko ve bakır iyonları hem tekli olarak hem de gümüş-çinko ve gümüş-bakır olmak üzere ikili olarak katkılanmışlardır.

Gümüş, bakır ve çinko iyonlarının tekli olarak katkılandırıldığı numuneler için tuz banyosunda, ilgili metalin nitratının ağırlıkça %1, %3, %5, %7 ve %10 olarak bulunduğu banyolar hazırlanmıştır. Bunlara ek olarak yüksek antibakteriyel özellik gösterdiği bilinen gümüş ile katkılanılan numunelerde ağırlıkça %0,5 ve %0,25 oranında gümüş nitrat içeren tuz banyoları; çinko katkılı numunelerde ise artan metal nitrat miktarının etkisinin gözlenmesi amacıyla %20 oranında çinko nitrat içeren tuz banyosu da denenmiştir.

Tekli katkılendirme amacıyla hazırlanmış numelere ait tuz banyosu bileşimleri gümüş için Çizelge 3.1, çinko için Çizelge 3.2 ve bakır için Çizelge 3.3'te görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Gümüş içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.

Numune adı	AgNO_3 (g)	NaNO_3 (g)
0,25Ag	0,11	44,89
0,5Ag	0,22	44,78
1Ag	0,45	44,55
3Ag	1,35	43,65
5Ag	2,25	42,75
7Ag	3,15	41,85
10Ag	4,50	40,50

Çizelge 3.2 : Çinko içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.

Numune adı	Zn(NO ₃) ₂ (g)	NaNO ₃ (g)
1Zn	0,45	44,55
3Zn	1,35	43,65
5Zn	2,25	42,75
7Zn	3,15	41,85
10Zn	4,5	40,5
20Zn	9	36

Çizelge 3.3 : Bakır içerikli tuz banyolarına ait bileşim değerleri.

Numune adı	Cu(NO ₃) ₂ (g)	NaNO ₃ (g)
1Cu	0,45	44,55
3Cu	1,35	43,65
5Cu	2,25	42,75
7Cu	3,15	41,85
10cu	4,5	40,5

Gümüş-çinko ve gümüş-bakır olmak üzere ikili katkılandırma için hazırlanan tuz banyolarında ağırlıkça %0,25, %0,5 ve %1 olarak değişen oranlarda gümüş nitratin yanında sabit %3 oranında çinko nitrat veya bakır nitrat kullanılmıştır. İkili katkılandırma için kullanılan tuz banyolarının bileşimleri Çizelge 3.4’te görülmektedir.

Çizelge 3.4 : İkili tuz banyolarına ait bileşim değerleri.

Numune adı	AgNO ₃ (g)	Zn(NO ₃) ₂ (g)	Cu(NO ₃) ₂ (g)	NaNO ₃ (g)
0,25Ag3Zn	0,11	1,35	-	43,54
0,5Ag3Zn	0,22	1,35	-	43,43
1Ag3Zn	0,45	1,35	-	43,20
0,25Ag3Cu	0,11	-	1,35	43,54
0,5Ag3Cu	0,22	-	1,35	43,43
1Ag3Cu	0,45	-	1,35	43,20

3.3 İyon Değişimi İşleminin Uygulanması

İyon değişimi işleminin uygulanması için önceki aşamada toz haline getirilmiş camlar, paslanmaz çelik potalar içerisine alınmış ve üzerlerine hazırlanan iyon

değişim banyosu karışımları eklenmiştir. İyon değişimi işlemleri Protherm marka fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

İyon değişim işleminin üç önemli parametresi olan banyo bileşimi, işlem süresi ve işlem sıcaklığının etkilerinin incelenebilmesi için farklı kombinasyonlarla numune üretimi yapılmıştır.

Hazırlanan tuz banyoları, cam numuneler ile birlikte paslanmaz çelik potalara yerleştirilmiş ve camlar cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, değişen sürelerde fırında bekletilerek iyon değişim prosesine tabi tutulmuştur

İyon değişim prosesine tabi tutulan numuneler, prosesin uygulandığı cama ait kısaltma, kullanılan metal nitrat, proses sıcaklığı ve süresi yanyana yazılarak isimlendirilmiştir. Uygulanan iyon değişim proses parametreleri ve kullanılan kısaltmalar Çizelge 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de verilmiştir.

Gümüş ile katkılandırılacak numunelerde banyo bileşiminin etkisinin görülmesi için, bir önceki bölümde bahsedilen farklı banyo bileşimleri sıcaklık ve süre parametreleri sabit tutularak denenmiştir. İşlem süresinin etkisinin görülmesi için; 1Ag, 3Ag, 5Ag, 7Ag ve 10Ag bileşimine sahip tuz banyolarıyla yapılan denemelerde işlem sıcaklığı 420 °C’de sabit olmak üzere 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakikalık işlem süreleri kullanılmıştır. İşlem sıcaklığının etkilerinin incelenebilmesi içinse, 3Ag tuz banyosu bileşimi ve 60 dakikalık işlem süresi sabit tutularak 340, 380, 420 ve 460 °C’lik işlem sıcaklıklarıyla numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Gümüş nitrat kullanılarak üretilen farklı numunelere ait parametreler Çizelge 3.5’te görülmektedir.

Çizelge 3.5 : Gümüş nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.

Banyo Bileşimi	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dk)	Numune Adı
0,25Ag	420	60	0,25Ag-420-60dk
0,5Ag	420	60	0,5Ag-420-60dk
1Ag	420	30	1Ag-420-30dk
		60	1Ag-420-60dk
		120	1Ag-420-120dk
		240	1Ag-420-240dk
		360	1Ag-420-360dk
		480	1Ag-420-480dk
3Ag	420	30	3Ag-420-30dk
		60	3Ag-420-60dk
		120	3Ag-420-120dk
		240	3Ag-420-240dk
		360	3Ag-420-360dk
		480	3Ag-420-480dk
	340	60	3Ag-340-60dk
	380		3Ag-380-60dk
	460		3Ag-460-60dk
5Ag	420	30	5Ag-420-30dk
		60	5Ag-420-60dk
		120	5Ag-420-120dk
		240	5Ag-420-240dk
		360	5Ag-420-360dk
		480	5Ag-420-480dk
7Ag	420	30	7Ag-420-30dk
		60	7Ag-420-60dk
		120	7Ag-420-120dk
		240	7Ag-420-240dk
		360	7Ag-420-360dk
		480	7Ag-420-480dk
10Ag	420	30	10Ag-420-30dk
		60	10Ag-420-60dk
		120	10Ag-420-120dk
		240	10Ag-420-240dk
		360	10Ag-420-360dk
		480	10Ag-420-480dk

Çinko ile katkılandırılacak numunelerde banyo bileşiminin etkisinin görülmesi için, bir önceki bölümde bahsedilen farklı banyo bileşimleri sıcaklık ve süre parametreleri sabit tutularak denenmiştir. İşlem süresinin etkisinin görülmesi için; 1Zn, 3Zn, 5Zn, 7Zn ve 10Zn bileşimine sahip tuz banyolarıyla yapılan denemelerde işlem sıcaklığı 500 °C’de sabit olmak üzere 60 ve 240 dakikalık işlem süreleri kullanılmıştır. İşlem sıcaklığının etkilerinin incelenebilmesi içinse, 3Zn tuz banyosu bileşimi ve 60 dakikalık işlem süresi sabit tutularak 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C’lik işlem sıcaklıklarıyla numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Çinko nitrat kullanılarak üretilen farklı numunelere ait parametreler Çizelge 3.6’da görülmektedir.

Çizelge 3.6 : Çinko nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.

Banyo Bileşimi	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dk)	Numune Adı
1Zn	500	60	1Zn-500-60dk
		240	1Zn-500-240dk
3Zn	500	60	3Zn-500-60dk
		240	3Zn-500-240dk
	350	60	3Zn-350-60dk
	400		3Zn-400-60dk
	450		3Zn-450-60dk
	550		3Zn-550-60dk
	600		3Zn-600-60dk
5Zn	500	60	5Zn-500-60dk
		240	5Zn-500-240dk
7Zn	500	60	7Zn-500-60dk
		240	7Zn-500-240dk
10Zn	500	60	10Zn-500-60dk
		240	10Zn-500-240dk
20Zn	500	60	20Zn-500-60dk

Bakır ile katkılandırılacak numunelerde banyo bileşiminin etkisinin görülmesi için, bir önceki bölümde bahsedilen farklı banyo bileşimleri sıcaklık ve süre parametreleri sabit tutularak denenmiştir. İşlem süresinin etkisinin görülmesi için; 1Cu, 3Cu, 5Cu, 7Cu ve 10Cu bileşimine sahip tuz banyolarıyla yapılan denemelerde işlem sıcaklığı 500°C’de sabit olmak üzere 60 ve 240 dakikalık işlem süreleri kullanılmıştır. İşlem sıcaklığının etkilerinin incelenebilmesi içinse, 3Cu tuz banyosu bileşimi ve 60 dakikalık işlem süresi sabit tutularak 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C’lik işlem

sıcaklıklarıyla numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır nitrat kullanılarak üretilen farklı numunelere ait parametreler Çizelge 3.7’de görülmektedir.

Çizelge 3.7 : Bakır nitrat ile hazırlanan iyon değişimi numunelerine ait işlem parametreleri.

Banyo Bileşimi	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dk)	Numune Adı
1Cu	500	60	1Cu-500-60dk
		240	1Cu-500-240dk
3Cu	500	60	3Cu-500-60dk
		240	3Cu-500-240dk
	350	60	3Cu-350-60dk
	400		3Cu-400-60dk
	450		3Cu-450-60dk
	550		3Cu-550-60dk
	600		3Cu-600-60dk
5Cu	500	60	5Cu-500-60dk
		240	5Cu-500-240dk
7Cu	500	60	7Cu-500-60dk
		240	7Cu-500-240dk
10Cu	500	60	10Cu-500-60dk
		240	10Cu-500-240dk

İkili olarak gümüş-çinko ve gümüş-bakır ile katkılandırılacak numunelerde sıcaklık 420 °C, süre 60 dakika olacak şekilde sabit tutularak sadece banyo bileşiminin etkileri incelenmiştir. Banyo bileşimlerinde gümüş miktarı için 3 farklı değer kullanılmış, çinko ve bakır miktarları ise sabit tutulmuştur. İkili katkılandırma için hazırlanan numunelere ait parametreler Çizelge 3.8’de görülmektedir.

Çizelge 3.8 : İkili sistemle hazırlanan numunelere ait işlem parametreleri.

Banyo Bileşimi	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dk)	Numune Adı
0,25Ag3Zn	420	60	0,25Ag3Zn-420-60dk
0,5Ag3Zn			0,5Ag3Zn-420-60dk
1Ag3Zn			1Ag3Zn-420-60dk
0,25Ag3Cu			0,25Ag3Cu-420-60dk
0,5Ag3Cu			0,5Ag3Cu-420-60dk
1Ag3Cu			1Ag3Cu-420-60dk

3.4 Numunelerin Temizlenmesi

İyon değişimi işlemi sonrasında elde edilen karışım, toz camların üzerinde kalması muhtemel olan tuzların tamamen temizlenebilmesi için ultrasonik karıştırıcıya alınmıştır. 90 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda temizlenen toz camların, tuz çözeltisinden ayrılması için son olarak filtre kağıdı kullanılmıştır. Filtre üzerinde toplanan toz camlar, son olarak etüvde kurutularak karakterizasyona hazır hale getirilmiştir.

3.5 İyon Değişimi Prosesi Uygulanmış Toz Camların İncelenmesi

3.5.1 Üretilen toz camların boyutsal analizi

Parça halindeki Corning® 2947 camların işlenmesi ile elde edilen toz camların boyutsal analizi lazer difraksiyon cihazı ile yapılmıştır.

3.5.2 İyon değişimi uygulanmış toz camların kimyasal analizi

İyon değişimi işlemi sonrası toz halindeki camlar içerisine kazandırılan metal iyonu miktarının belirlenmesi için, numunelere kimyasal analiz yapılmıştır. Analizde numuneler önce uygun bir çözücü içerisinde çözündürülmüş, ardından Perkin-Elmer Analyst 800 model cihaz kullanılarak, atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi kullanılmıştır.

3.5.3 İyon değişimi uygulanmış toz camların iyon salınımlarının belirlenmesi

İyon değişimi işlemi sonrası elde edilen toz camların antibakteriyel özellik gösterebilmesi için gerekli olan iyon salınımlarının belirlenmesi için, cam tozlarının sulu ortamda metal iyonu salınımları incelenmiştir. Bu amaçla seçilen toz camlardan 1 g alınarak, teflon beherlerde 80 ml saf su içerisinde bekletilmiş ve suda tespit edilen metal iyonu miktarının zamana bağlı değişimi atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi ile incelenmiştir.

3.5.4 İyon değişimi uygulanmış toz numunelerin faz analizi

İyon değişimi işlemine tabi tutulmuş numunelerin faz analizleri X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi ile yapılmıştır. Analiz Bruker™ AXSD8 Advanced XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40kV ve 40mA'da, $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen kristal fazlar;

pik pozisyonları ve şiddetlerinin, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçları incelenerek, toz cam yapısına kazandırılan gümüş, çinko ve bakırın yapı içerisinde oluşturdıkları yapılar belirlenmiştir.

3.5.5 İyon değişimi uygulanmış toz camların antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi

Çalışmada üretilen numuneler arasından iyon salınım değerlerine bakılarak potansiyel antibakteriyel özellik göstermesi beklenen numunelerden seçilenler antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi için teste tabi tutulmuştur. Seçilen numunelere sıvı besiyeri kullanılarak antibakteriyel test uygulanmıştır.

Her birinde 0,5 g cam tozu, 9 ml LB besi yeri ve 1 ml-10⁵ hücre konsantrasyonda bakteri hücresi bulunacak şekilde tüm numuneler için üçer set tekrar yapılmıştır. Bu tekrar setlerinden 1'er ml sıfıncı saat analizinde kullanılmak üzere seri dilüsyon yapmak için ayrılırken geri kalan cam tozu, besi yeri ve hücre karışımı 37°C'de 24 saatlik, karıştırılmalı inkübasyona bırakılmıştır.

Sıfıncı saat analizi için her bir numune ve onun tekrar seti derhal 1/1'den 1/1000'e kadar seyreltilmiş; tüm numunelerin tekrar setleri ve onların dilüsyon serileri LB agara dökme plak yöntemi ile ekilmiştir. Ekimi yapılan LB agar 37°C'de 24 saatlik inkübasyona bırakılmıştır.

24. saat analizi için 37°C'de karıştırılmalı inkübasyona bırakılan cam tozu, besi yeri ve hücre karışımından aynı 0. saat analizinde olduğu gibi her bir numune ve tekrarı için seri dilüsyon yapılmış, tüm numunelerin tekrar setleri ve onların dilüsyon serileri LB Agara dökme plak yöntemi ile ekilmiştir ve 37°C'de 24 saatlik inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyonlar sonunda her bir plaktaki koloni miktarı sayılmış ve bunlara bağlı ml'deki koloni oluşturan birim sayısı (kob/ml) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{kob/ml} = (\text{plaktaki koloni sayısı} \times \text{dilüsyon faktörü}) / \text{ekimi yapılan hacim}$$

3.5.6 Numunelerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi

Tez çalışmasında üretilen numuneler arasından seçilenler, fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla metilen mavisi (MB) bozunumu testine tabi tutulmuştur. Test

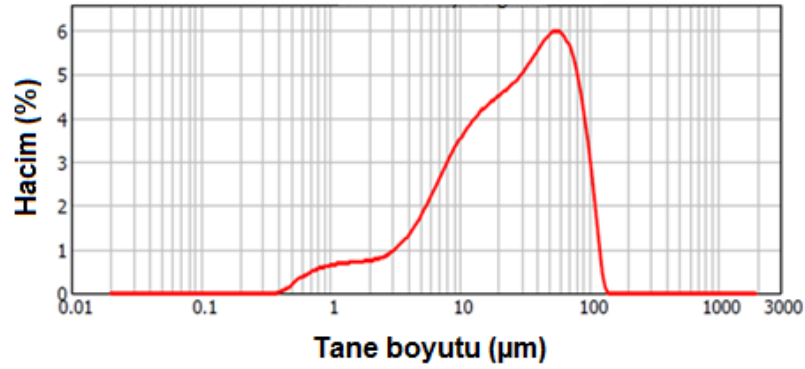
için 20µmol/l konsantrasyon elde edilecek şekilde saf su içerisinde metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, >%97, Sigma Aldrich) özeltisi hazırlanmıştır. Petri kapları içerisinde 0,05 g toz cam ve 10 ml MB özeltisi karıştırılmıştır. Hazırlanan bu numuneler mor ötesi (UVC=254 nm, Osram 15 W) ve karanlık ortamlarda bekletilmiştir. Başlangıçta ve 1'er saatlik aralıklarla numunelerden MB özeltisi örneklere alınmış, alınan örneklere UV-Vis spektrofotometre cihazında 664 nm'lik dalga boyundaki ışık için absorbsiyon değerleri ölçölmöştür. Elde edilen absorbsiyon değerleri, çözelti içerisinde bulunan MB ile doğru orantılı olduğundan bu analiz ile fotokatalitik aktiviteye sahip numuneler belirlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

İyon değişim yöntemiyle farklı koşullarda gümüş, bakır ve çinko katkılanırılan soda kireç camlarına ait sonuçlar gümüş, çinko, bakır ve ikili katkılı numunelere ait olmak üzere ayrı başlıklar altında aşağıda verilmektedir.

4.1 İşlem Görmemiş Toz Camlara Ait Sonuçlar

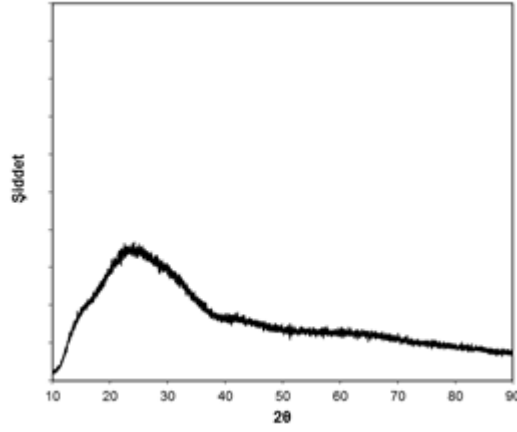
Corning® 2947 soda kireç camından üretilen toz camların lazer difraksiyon cihazı ile yapılan boyutsal analizi sonuçları incelendiğinde tozların ağırlıklı ortalama olarak 34,33 μm boyutunda olduğu belirlenmiştir. Analize ait sonuç grafiği Şekil 4.1’de görölmektedir.



Şekil 4.1: Hazırlanan toz camlara ait tane boyutu analizi sonucu.

İyon değişimi işlemi uygulanmamış toz cama ait referans XRD analizi sonucu Şekil 4.2’de görölmektedir.

İşlem görmemiş toz cama uygulanan DTA analizi sonucunda, cam geçiş sıcaklığının (T_g) 549 $^{\circ}\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2: İşlem görmemiş Corning® 2947 toz cama ait XRD analizi.

İyon değişimi işleminin uygulanacağı Corning® 2947 toz cama ait kimyasal bileşim analizi sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Corning® 2947 toz cama ait kimyasal analiz sonucu

Bileşik	% Ağırlık
SiO ₂	70,56
Na ₂ O	14,54
CaO	8,93
MgO	3,41
K ₂ O	0,87
Al ₂ O ₃	0,59

4.2 Gümüş Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

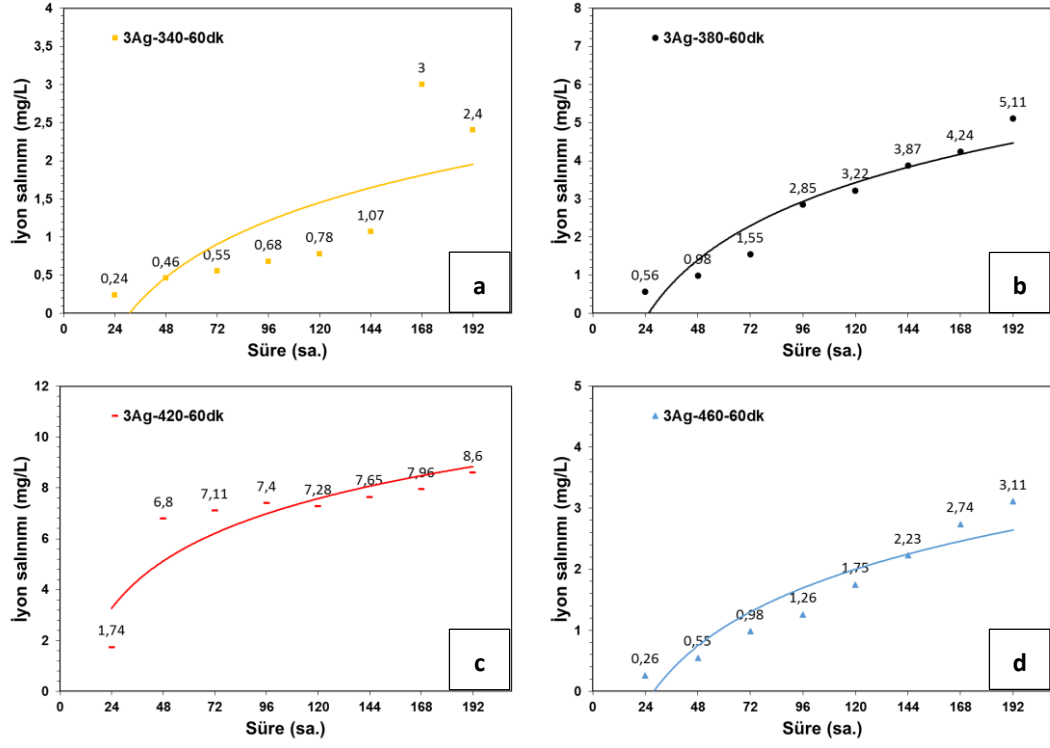
4.2.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

İyon değişimi süresi 60 dakika ve banyo bileşimi 3Ag olacak şekilde; 340, 380, 420 ve 460 °C iyon değişimi işlemi sıcaklığına sahip numunelere ait yapıya geçen gümüş miktarları Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2 : 3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen gümüş miktarları.

Numune Adı	Ag (% Ağ.)
3Ag-340-60dk	4,64
3Ag-480-60dk	4,79
3Ag-420-60dk	5,17
3Ag-460-60dk	5,11

Ağırlıkça %3 AgNO_3 içeren tuz banyoları ve 60 dakikalık işlem süresi kullanılarak, 4 farklı sıcaklıkta üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3: 3Ag banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a) 340 °C, b) 380 °C, c) 420 °C ve d) 460 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Ag^+ iyonu salınım miktarları.

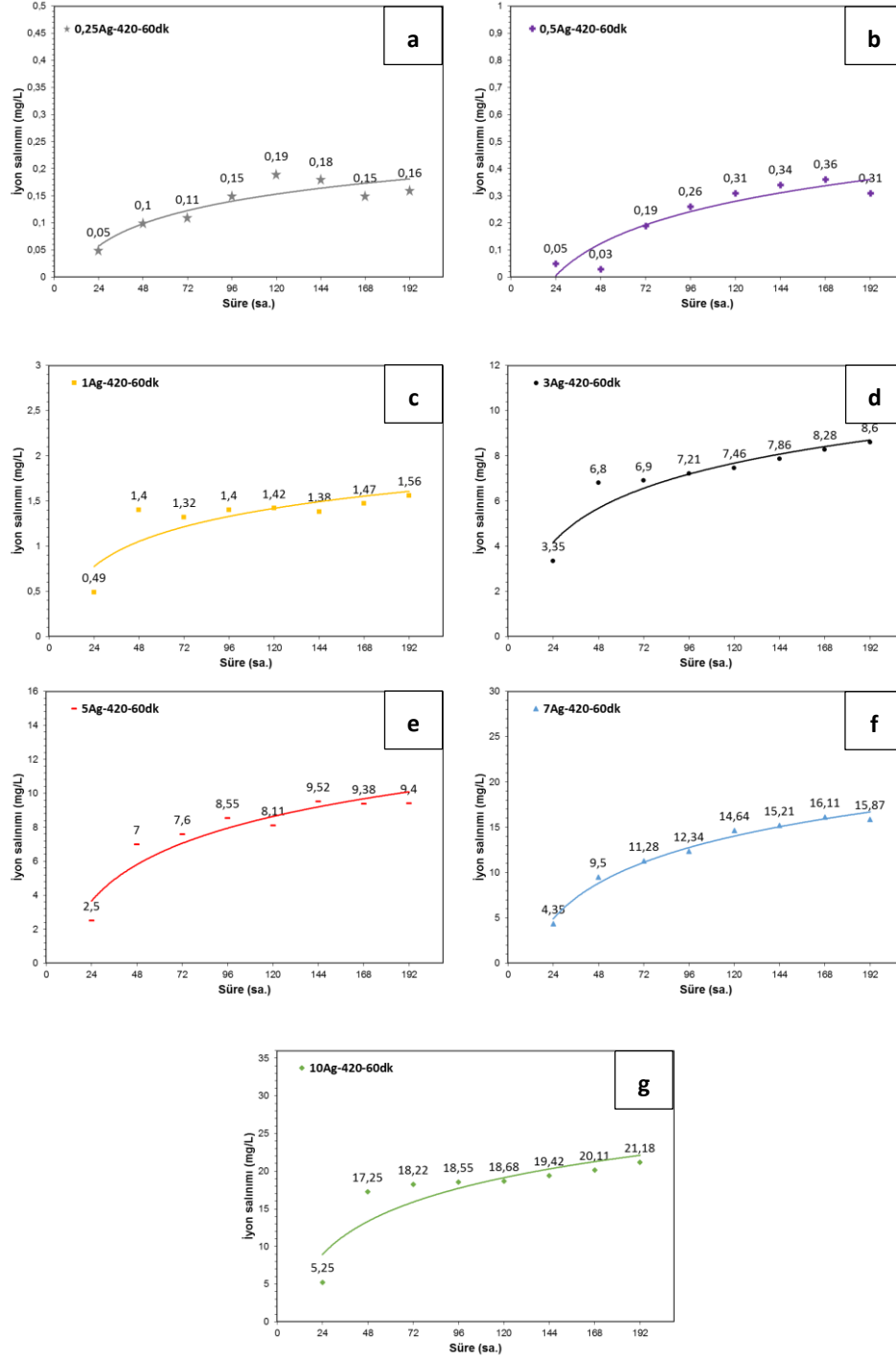
4.2.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

420 °C’lik sabit işlem sıcaklığı ile üretilmiş numunelere ait, banyoda bulunan AgNO_3 miktarı ve süreye bağlı, yapıya geçen Ag miktarları Çizelge 4.3’de görülmektedir.

Çizelge 4.3 : 420 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Ag miktarları (% Ağ.)

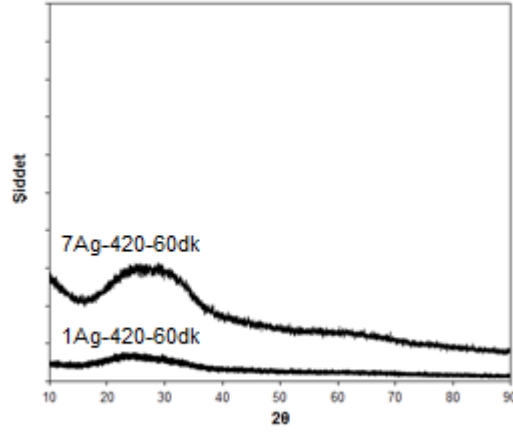
	İşlem süresi (dk)					
	30	60	120	240	360	480
0,25Ag	-	0,50	-	-	-	-
0,5Ag	-	0,90	-	-	-	-
1Ag	1,07	1,85	1,67	1,89	1,77	1,88
3Ag	4,15	4,98	5,37	5,10	5,30	5,30
5Ag	6,31	7,21	8,01	8,44	8,65	8,47
7Ag	8,62	10,02	10,34	10,42	10,12	10,38
10Ag	12,78	14,42	14,45	14,22	14,34	14,55

420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 7 farklı tuz banyosu bileşimi ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.4'te görülmektedir.



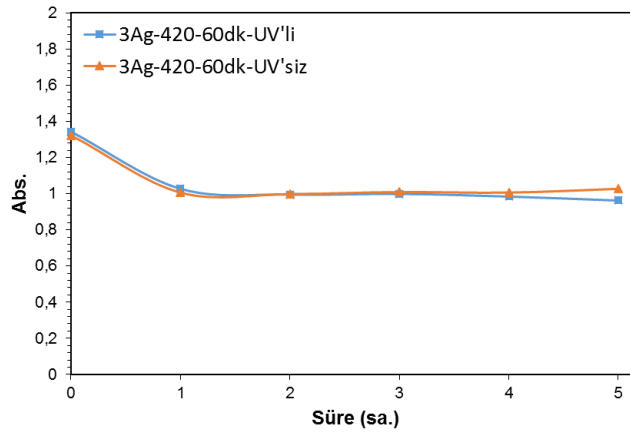
Şekil 4.4: 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 0,25Ag, b) 0,5Ag, c) 1Ag, d) 3Ag, e) 5Ag, f) 7Ag ve g) 10Ag banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı gümüş iyonu salınım miktarları.

420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak hazırlanan numunelerden 1Ag ve 7Ag banyo bileşimi ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.4'te görülmektedir. İki numunenin de amorf yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5: 420 °C işlem sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi ve 1Ag ile 7Ag banyo bileşimi kullanılarak hazırlanan numunelere ait XRD analizi sonuçları.

3Ag-420-60dk koşulları ile gümüş katkılanmış numuneye ait UV fotoaktivite testi sonuçları Şekil 4.6'da görülmektedir. Analizde aynı numunenin UV ışık altında ve karanlıkta, MB çözeltisinin 664 nm dalga boyuna sahip ışıktaki absorpsiyon değerlerinde sebep olduğu değişimler kıyaslanmıştır.



Şekil 4.6: 3Ag-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.

İyon salınım miktarları göz önüne alınarak seçilen 3Ag-420-60dk ve 7Ag-420-60dk numunelerine ait, E. coli bakterisi üzerinde yapılan antibakteriyel test sonucu, işlem görmemiş referans numune ile kıyaslamalı olarak Çizelge 4.4'te verilmiştir. Testte

numunelerin 0-24 saat süre aralığında ortamda bulunan bakteri popülasyonu üzerindeki etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.4 : 3Ag-420-60dk ve 7Ag-420-60dk numunelerinin antibakteriyel test sonuçları.

	Bakteri Türü: E. coli		
	Referans	3Ag-420-60dk	7Ag-420-60dk
Mikroorganizma Sayımı (kob/mL) ('0'. saatte)	$1,7 \times 10^5$	1.2×10^4	1×10^4
Mikroorganizma Sayımı (kob/mL) ('24'. saatte)	SKÇ*	0	0

*SKÇ: sayılamayacak kadar çok

4.3 Çinko Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

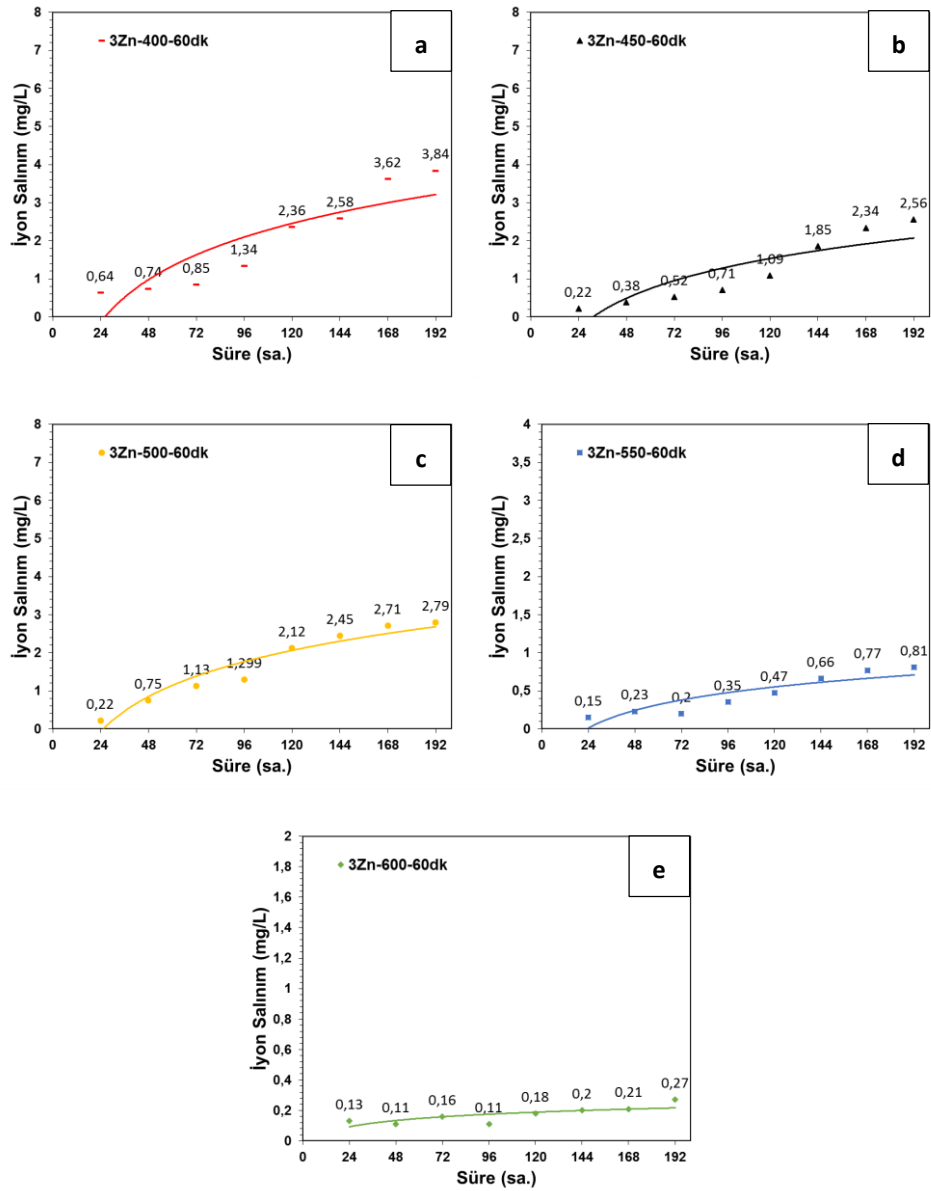
4.3.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

İyon değişimi işlemi süresi 60 dakika ve tuz banyosu içeriği ağırlıkça %3 $Zn(NO_3)_2$ (3Zn) olacak şekilde; 350, 400, 450, 500, 500 ve 600 °C iyon değişimi işlemi sıcaklığı ile üretilmiş numunelere ait yapıya geçen çinko miktarları Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.5 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.

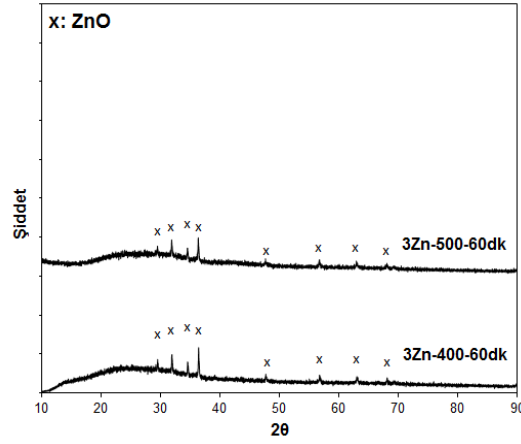
Numune Adı	Zn (% Ağ.)
3Zn-350-60dk	1,25
3Zn-400-60dk	1,37
3Zn-450-60dk	1,40
3Zn-500-60dk	2,11
3Zn-550-60dk	1,69
3Zn-600-60dk	1,53

Ağırlıkça %3 $Zn(NO_3)_2$ içeren tuz banyoları ve 60 dakikalık işlem süresi kullanılarak, 5 farklı sıcaklıkta üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7: 3Zn banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a) 400 °C, b) 450 °C, c)500 °C, d) 550 °C ve e) 600 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Zn⁺² iyonu salınım miktarları.

3Zn-400-60dk ve 3Zn-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.8’te görülmektedir. Yapılan analizde iki numunede de ZnO fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresiyle hazırlanmış, 400 °C ve 500 °C işlem sıcaklığına sahip numunelere ait XRD analizi.

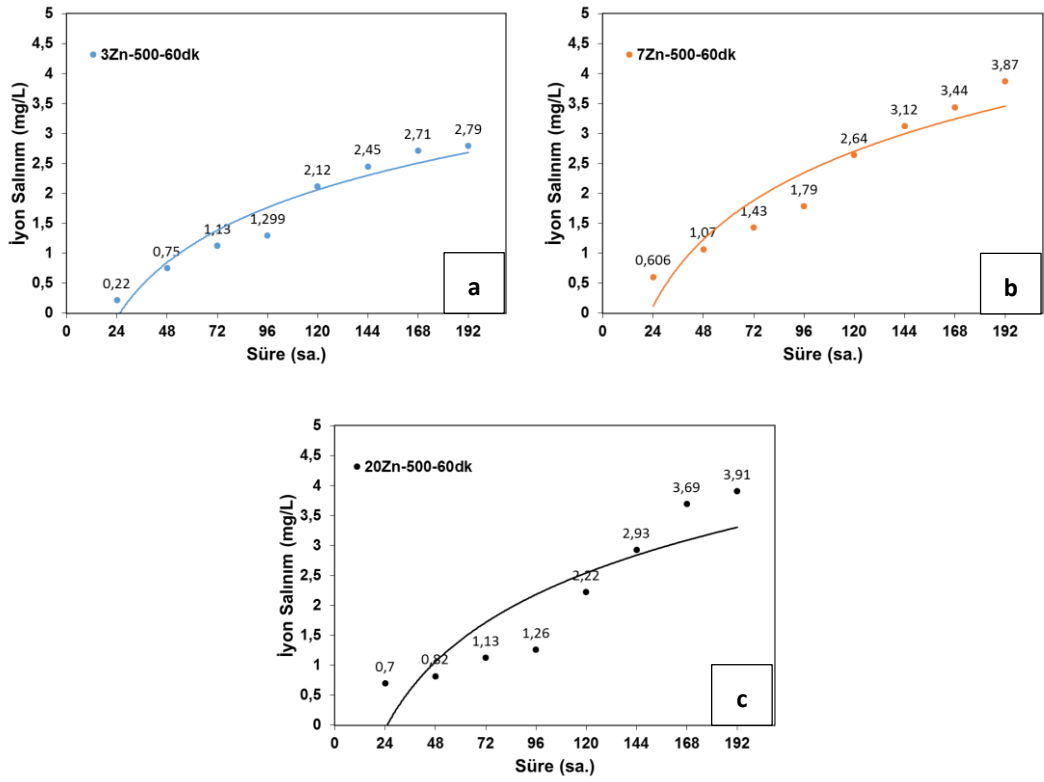
4.3.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

500 °C’lık sabit iyon değişimi işlemi sıcaklığı ile üretilmiş numunelere ait, iyon değişim banyosunda bulunan $Zn(NO_3)_2$ miktarı ve işlem süresine bağlı olarak değişen yapıya geçen Zn miktarları Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.6 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Zn miktarları (% Ağ.)

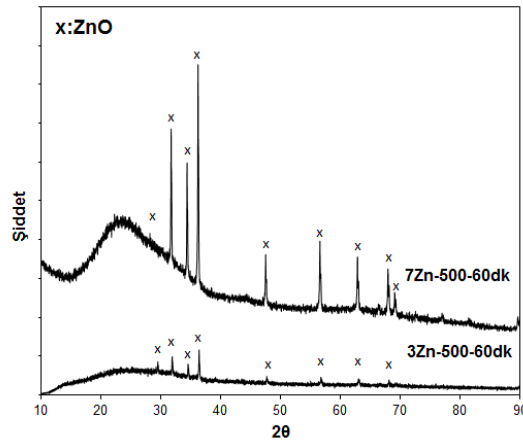
	İşlem Süresi (dk)	
	60	240
1Zn	0,62	0,89
3Zn	2,32	2,07
5Zn	2,03	2,13
7Zn	3,04	4,05
10Zn	2,54	3,1
20Zn	10,9	-

500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 3 farklı tuz banyosu bileşimi ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.9: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 3Zn, b) 7Zn ve c) 20Zn banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı Zn^{+2} iyonu salınım miktarları.

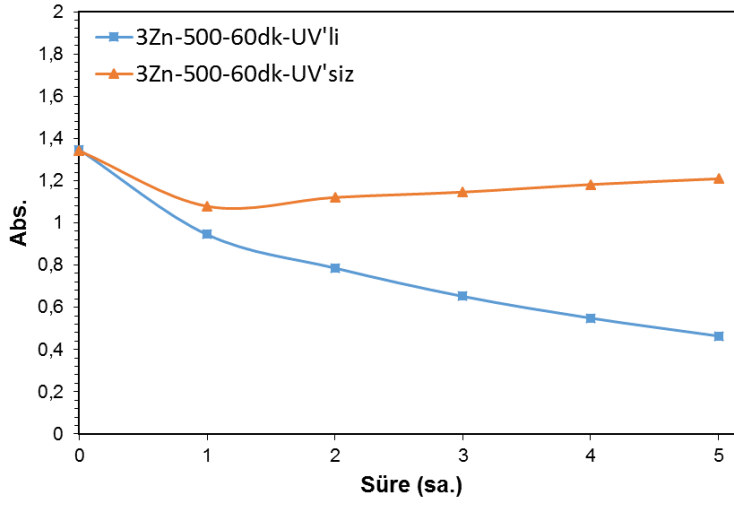
3Zn-500-60dk ve 7Zn-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.10’da görülmektedir. İki numunede de farklı oranlarda ZnO fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 3Zn ve 7Zn banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelere ait XRD analizi.

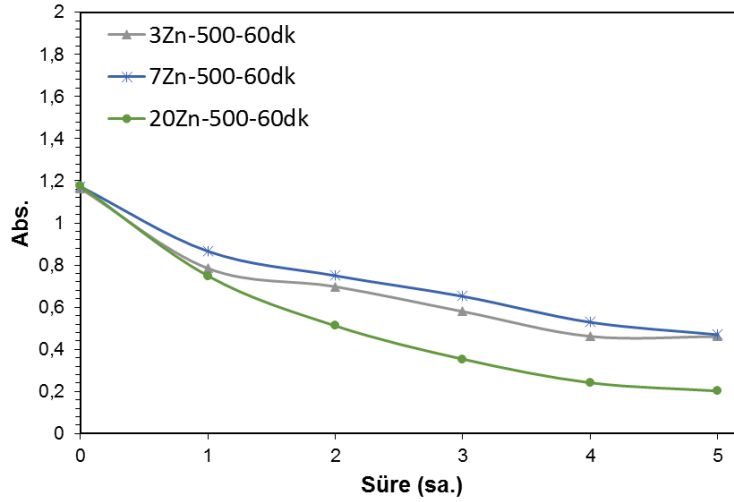
3Zn-500-60dk koşulları ile çinko katkılандırılmış numuneye ait UV fotoaktivite testi sonuçları Şekil 4.11’de görülmektedir. Analizde aynı numunenin UV ışık altında ve

karanlıkta, MB çözeltisinin 664 nm dalga boyuna sahip ışıktaki absorpsiyon değerlerinde sebep olduğu değişimler kıyaslanmıştır.



Şekil 4.11: 3Zn-500-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.

500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak 3Zn, 7Zn ve 20Zn banyo bileşimleriyle hazırlanmış üç numunenin UV fotoaktivitelerinin kıyaslandığı analiz sonucu Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.12: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak 3Zn, 7Zn ve 20Zn banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelerin fotokatalitik etki test sonuçları.

4.4 Bakır Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

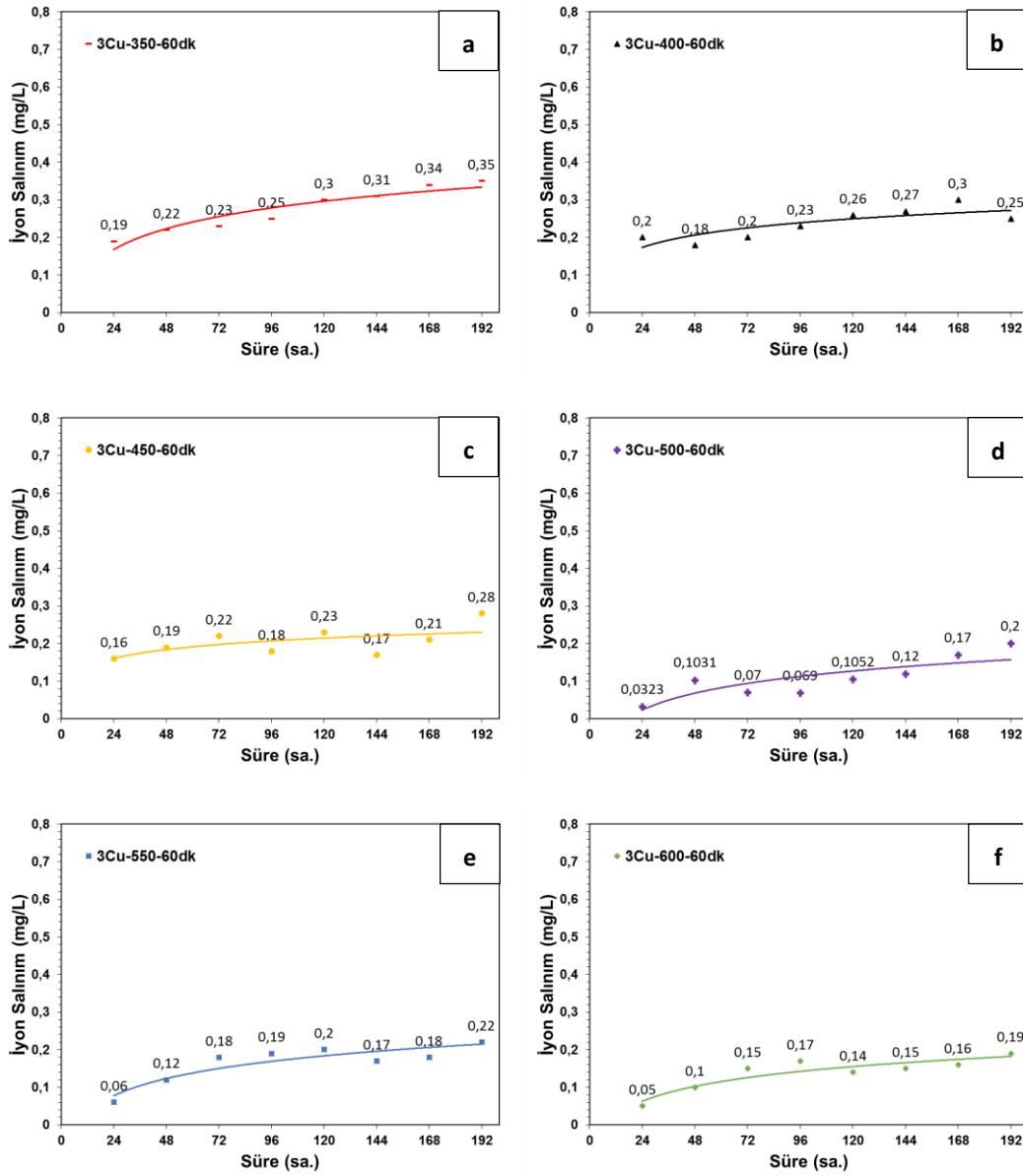
4.4.1 Değişen işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

İyon değişimi işlemi süresi 60 dakika ve tuz banyosu içeriği ağırlıkça %3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (3Cu) olacak şekilde; 350, 400, 450, 500, 500 ve 600 °C iyon değişimi işlemi sıcaklığı ile üretilmiş numunelere ait yapıya geçen bakır miktarları Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.

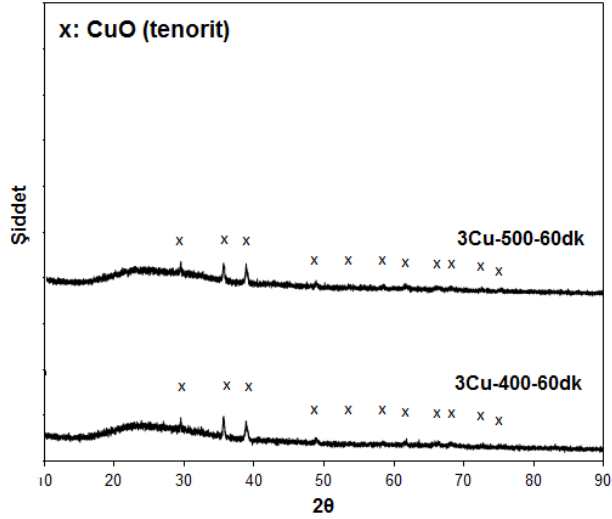
Numune Adı	Cu (% Ağ.)
3Cu-350-60dk	1,67
3Cu-400-60dk	2,10
3Cu-450-60dk	2,28
3Cu-500-60dk	2,99
3Cu-550-60dk	2,12
3Cu-600-60dk	2,39

Ağırlıkça %3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ içeren tuz banyoları ve 60 dakikalık işlem süresi kullanılarak, 6 farklı sıcaklıkta üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.13’te görülmektedir.



Şekil 4.13: 3Cu banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi, a)350 °C, b) 400 °C, c) 450 °C, d)500 °C, e) 550 °C ve f) 600 °C işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı Cu^{+2} iyonu salınım miktarları.

3Cu-400-60dk ve 3Cu-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.14'te görülmektedir. Yapılan analizde iki numunede de CuO (tenorit) fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.14: 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresiyle hazırlanmış, 400 °C ve 500 °C işlem sıcaklığına sahip numunelere ait XRD analizi sonuçları.

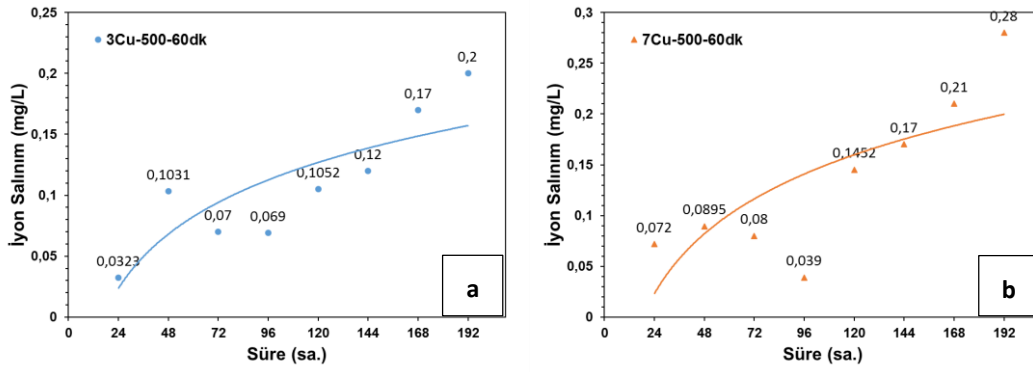
4.4.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

500 °C’lik sabit iyon değişimi işlemi sıcaklığı ile üretilmiş numunelere ait, iyon değişim banyosunda bulunan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ miktarı ve işlem süresine bağlı olarak değişen yapıya geçen Cu miktarları Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapıya geçen Cu miktarları (% Ağ.)

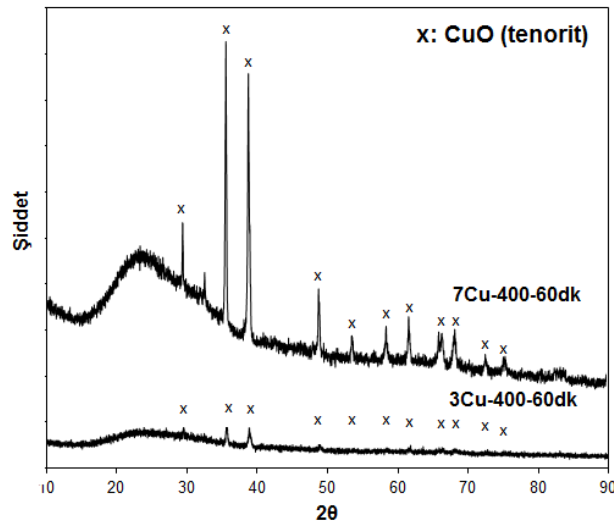
	İşlem Süresi (dk)	
	60	240
1Cu	0,96	0,74
3Cu	2,99	2,10
5Cu	5,12	3,65
7Cu	5,63	4,47
10Cu	7,99	6,16

500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, iki farklı tuz banyosu bileşimi ile üretilmiş numunelere ait zamana bağlı iyon salınım miktarları Şekil 4.3’de görülmektedir.



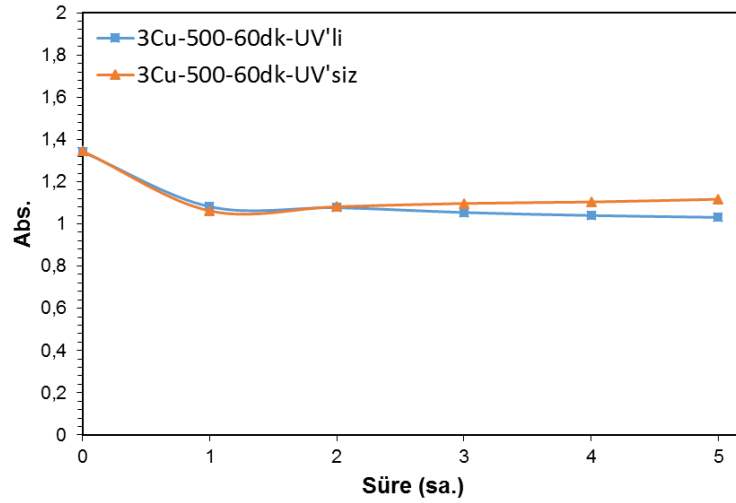
Şekil 4.15: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip a) 3Cu ve b) 7Cu banyo bileşimi ile hazırlanan numunelere ait zamana bağlı Cu^{+2} iyonu salınım miktarları.

3Cu-500-60dk ve 7Cu-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.16’da görülmektedir. Yapılan analizde iki numunede de farklı oranlarda CuO (tenorit) fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.16: 500 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi kullanılarak, 3Cu ve 7Cu banyo bileşimleriyle hazırlanmış numunelere ait XRD analizi sonuçları.

3Cu-500-60dk koşulları ile çinko katkılanmış numuneye ait UV fotoaktivite testi sonuçları Şekil 4.17’de görülmektedir. Analizde aynı numunenin UV ışık altında ve karanlıkta, MB çözeltisinin 664 nm dalga boyuna sahip ışıktaki absorpsiyon değerlerinde sebep olduğu değişimler kıyaslanmıştır.



Şekil 4.17: 3Cu-500-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.

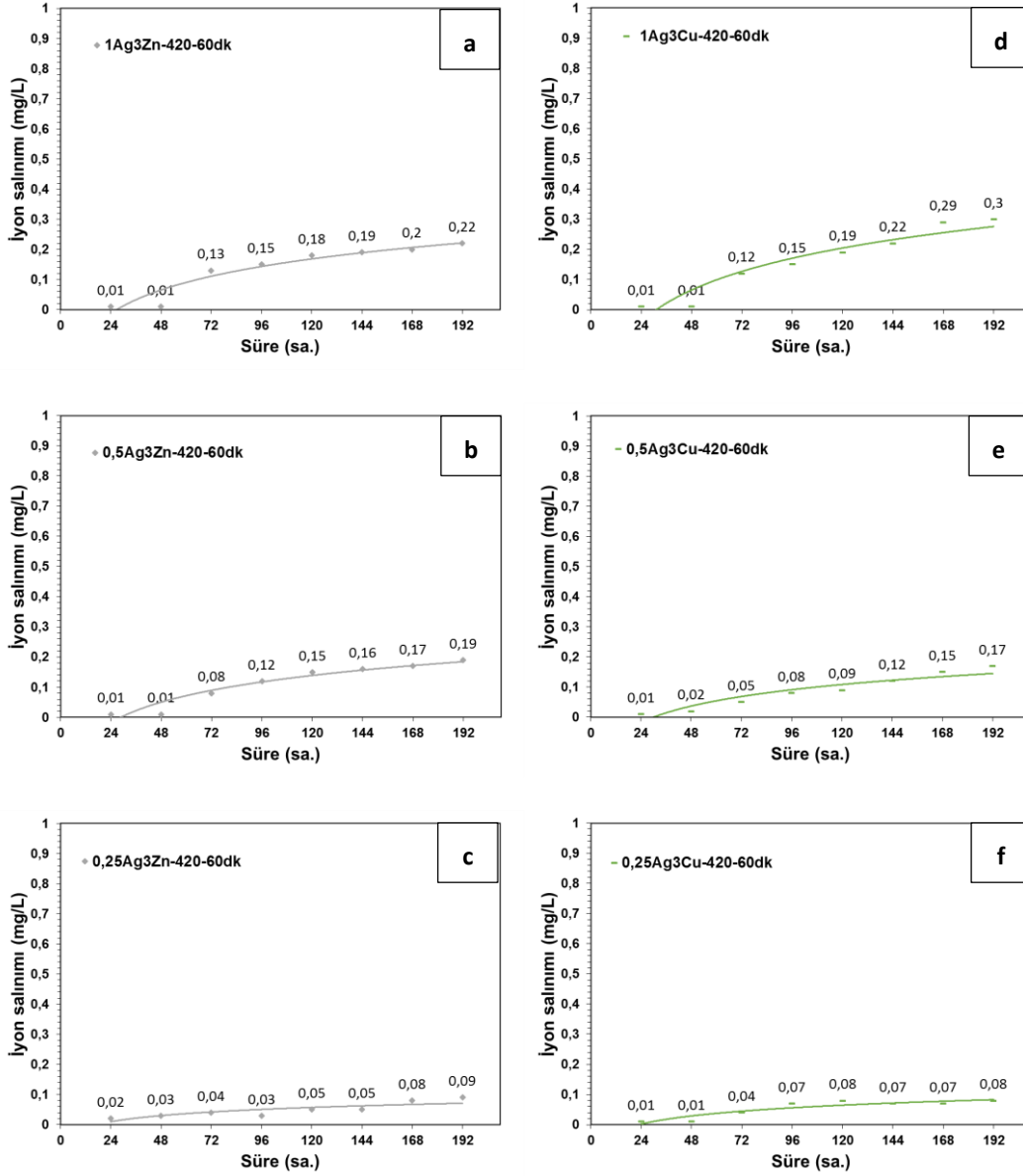
4.5 İkili Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi sabit tutularak üretilen, gümüş-çinko ve gümüş-bakır olacak şekilde ikili katkılılandırılmış numunelere ait yapıya geçen gümüş, çinko ve bakır miktarları ağırlık yüzdesi olarak Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.9 : 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı olarak değişen, yapıya geçen Ag, Zn ve Cu miktarları (% Ağı.).

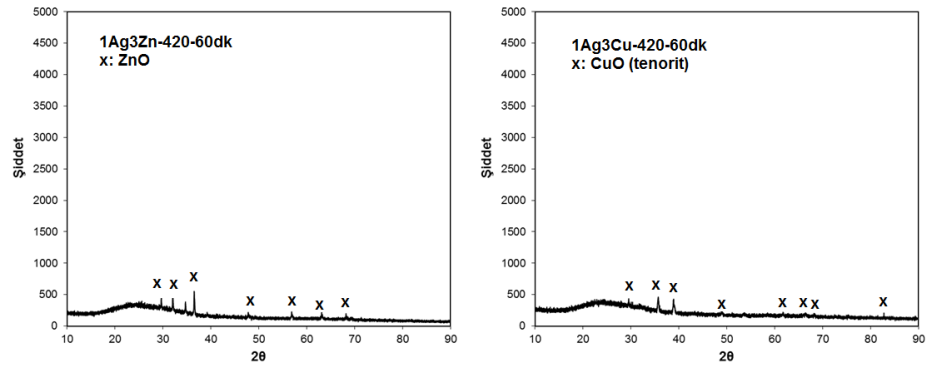
	Ag (% ağı.)	Zn (% ağı.)	Cu (% ağı.)
1Ag	1,85	-	-
1Ag3Zn	1,72	1,65	-
1Ag3Cu	1,54	-	2,26
0,5Ag	0,90	-	-
0,5Ag3Zn	0,91	2,07	-
0,5Ag3Cu	0,87	-	2,55
0,25Ag	0,50	-	-
0,25Ag3Zn	0,54	1,68	-
0,25Ag3Cu	0,45	-	2,84

420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresi sabit tutularak üretilen ikili katkılı numunelere ait Ag⁺ iyonu salınım miktarları Şekil 4.18'de görülmektedir.



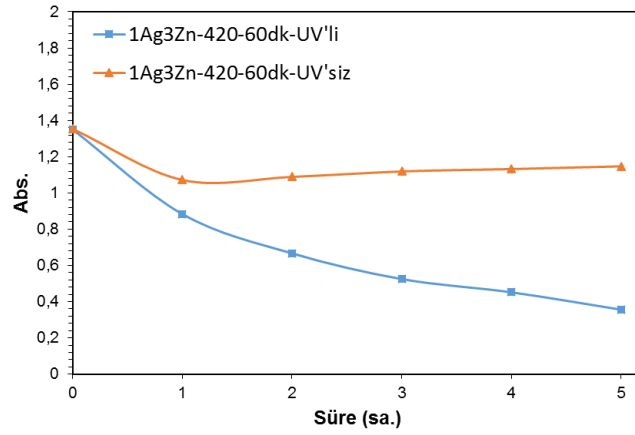
Şekil 4.18: 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakikalık işlem süresiyle a) 1Ag3Zn, b) 0,5Ag3Zn, c) 0,25Ag3Zn ve d) 1Ag3Cu, e) 0,5Ag3Cu, f) 0,25Ag3Cu tuz banyosu bileşimleri kullanılarak üretilmiş numunelere ait Ag^+ salınım değerleri.

1Ag3Zn-420-60dk ve 1Ag3Cu-420-60dk parametreleri ile ikili katkılandırılmış numunelere ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.19’da görülmektedir. Analizde çinko içeren numunede ZnO pikleri, bakır içeren numunede ise CuO (tenorit) fazı pikleri belirlenmiştir.

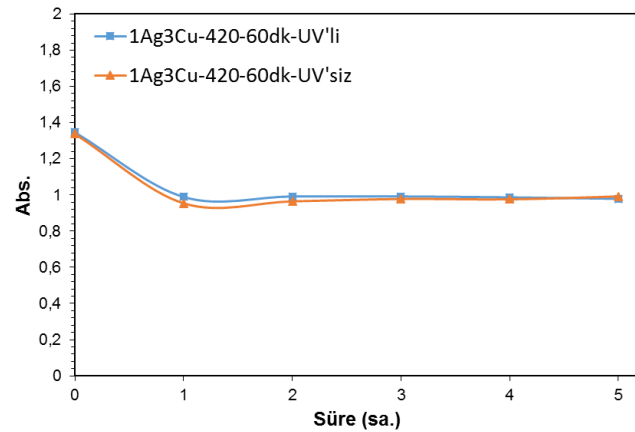


Şekil 4.19: 1Ag3Zn-420-60dk ve 1Ag3Cu-420-60dk numunelerine ait XRD analizi sonuçları.

Gümüş-çinko ve gümüş-bakır ikili katkılandırılmış numunelere ait UV fotoaktivite test sonuçları Şekil 4.20’de ve Şekil 21’de görülmektedir.



Şekil 4.20: 1Ag3Zn-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.



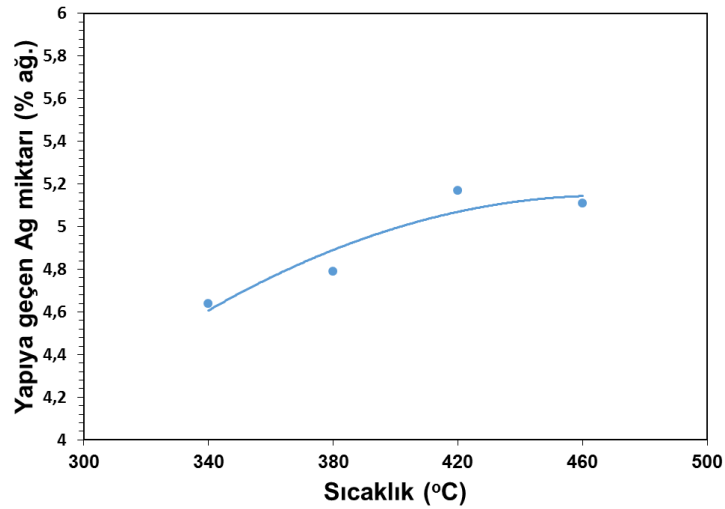
Şekil 4.21: 1Ag3Cu-420-60dk numunesinin fotokatalitik etki test sonuçları.

5. GENEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1 Gümüş Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

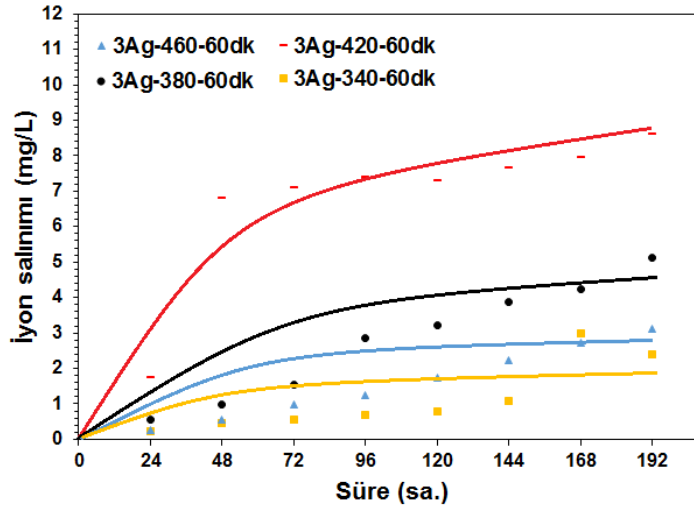
5.1.1 Değişen işlem sıcaklarına sahip numunelere ait sonuçlar

İyon değişimi işlem sıcaklığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve deneysel çalışma sonuçlarından yararlanılarak seçilen 3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelerin işlem sıcaklığına bağlı olarak yapıya geçen gümüş miktarlarına ait sonuçlar Şekil 5.1’de görülmektedir. İyon değişimi sıcaklığının 340 °C’den 420 °C’ye yükselmesiyle birlikte yapıya geçen gümüş miktarında artışın gerçekleştiği ancak işlem sıcaklığının 460 °C’ye yükseltilmesiyle bu artışın yavaşladığı görülmektedir. Bu yavaşlama eğilimi sebebiyle gümüş katkılı numunelerde işlem sıcaklığı 460 °C’nin üzerine çıkartılmamıştır.



Şekil 5.1 : 3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen gümüş miktarları.

3Ag banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip 4 farklı sıcaklıktaki numuneye ait potansiyel antibakteriyel özelliğın belirlenmesi amacıyla yapılan zamana bağılı iyon salınım miktarları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2’de verilmiştir.

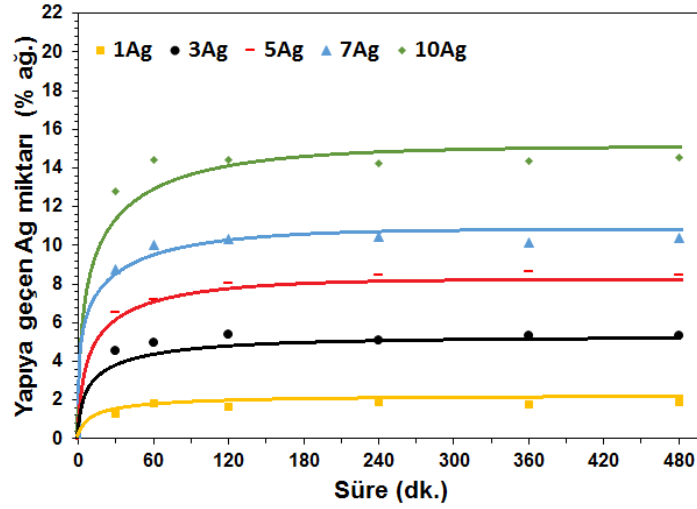


Şekil 5.2 : 3Ag banyo bileşimi, 60 dakika işlem süresi ve 4 farklı işlem sıcaklığına sahip numunelere ait, zamana bağlı Ag^+ iyonu salınım miktarları.

Farklı işlem sıcaklıkları ile üretilmiş numunelerin iyon salınım değerleri karşılaştırıldığında tüm numunelerin başlangıçta hızlı bir salınım gösterdiği ancak yaklaşık 120 saatlik süre sonrasında bu salınım hızının azaldığı görülmektedir. Literatürdeki benzer çalışmalarla da uyumlu olan bu sonuç, toz camlar ile sıvı ortam arasındaki Ag^+ iyonu konsantrasyonunun azalmasına bağlıdır. Ayrıca Şekil 5.1’de bulunan ve aynı numunelerin iyon değişimi sonrası yapılarında bulunan gümüş miktarları göz önüne alındığında, yapısında en çok miktarda gümüş bulunduran 3Ag-420-60dk numunesinin, en çok salınımı yaptığı ve yapısında en az miktarda gümüş bulunduran 3Ag-340-60dk numunesinin ise en az salınımı yaptığı görülmektedir. Her iki sonuçtan yararlanarak sabit işlem sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde 420 °C işlem sıcaklığı olarak seçilmiştir.

5.1.2 Sabit işlem sıcaklıklarına sahip numunelere ait sonuçlar

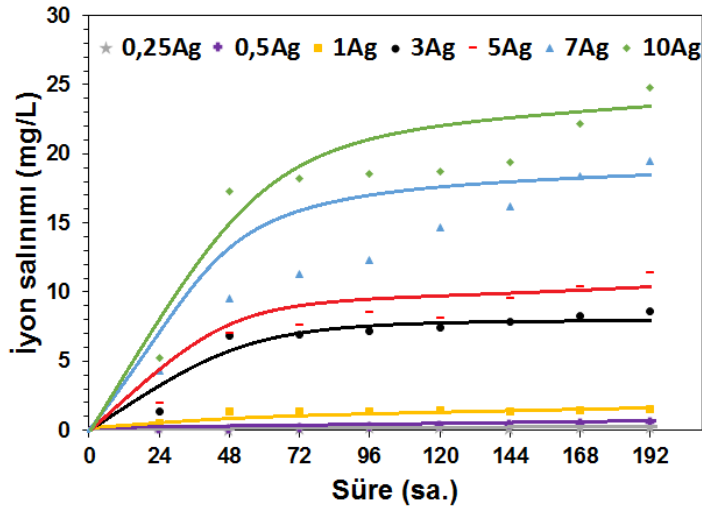
420 °C’lik sabit işlem sıcaklığı ile üretilmiş numunelerin, tuz banyosu bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapılarına geçen gümüş miktarları Şekil 5.3’te görülmektedir.



Şekil 5.3 : 420 °C sabit işlem sıcaklığı ile üretilen numunelere ait, banyo bileşimi ve işlem süresine bağlı yapıya geçen Ag miktarları.

Şekil 5.3'teki sonuçlar incelendiğinde banyo bileşiminde bulunan AgNO_3 miktarındaki artışın, cam yapıya geçen gümüş miktarını arttırdığı görülmektedir. Ayrıca aynı banyo bileşimi ve işlem sıcaklığına sahip numuneler kıyaslandığında, 60 dakikalık işlem süresi sonucu yapıya geçen gümüş miktarının, bu sürenin uzatılmasıyla kayda değer bir artış göstermediği tespit edilmiştir. Toz camların boyutsal özelliklerinden ileri gelen çok geniş yüzey alanı sebebiyle, iyon değişim işleminin kısa sürede gerçekleştiği görülmektedir.

Sabit işlem sıcaklığı ve süresi ve değişen tuz banyosu bileşimleri ile üretilen 5 numunenin zamana bağlı Ag^+ iyonu salınım miktarları Şekil 5.4'te görülmektedir. Grafikteki iyon salınım miktarları, Şekil 5.3'te görülen yapıya geçen gümüş miktarları ile uyumludur. İki grafik karşılaştırıldığında yapısında daha çok gümüş bulunduran numunelerin, daha yüksek miktarda iyon salınımı yaptığı görülmektedir. Ayrıca yine salınım süresiyle beraber, salınım hızında cam ile sulu ortam arasındaki konsantrasyon farkının azalmasına bağlı olarak salınım hızının yavaşladığı görülmektedir.



Şekil 5.4 : 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait zamana bağlı Ag^+ iyonu salınım miktarları.

DeneySEL sonuçlar kısmında Şekil 4.5'te verilen ve 1Ag ve 7Ag banyo bileşimleri kullanılarak, 420 °C işlem sıcaklığı ve 60 dakikalık işlem süresiyle üretilen iki numuneye ait XRD analizi sonuçları incelendiğinde, iki numunede de camın iyon değişimi işlemi öncesi sahip olduğu amorf yapının bozulmadığı ve yapıya kazandırılan gümüşün iyonik halde yapıda değişikliğe sebep olmadan kazandırıldığı görülmektedir.

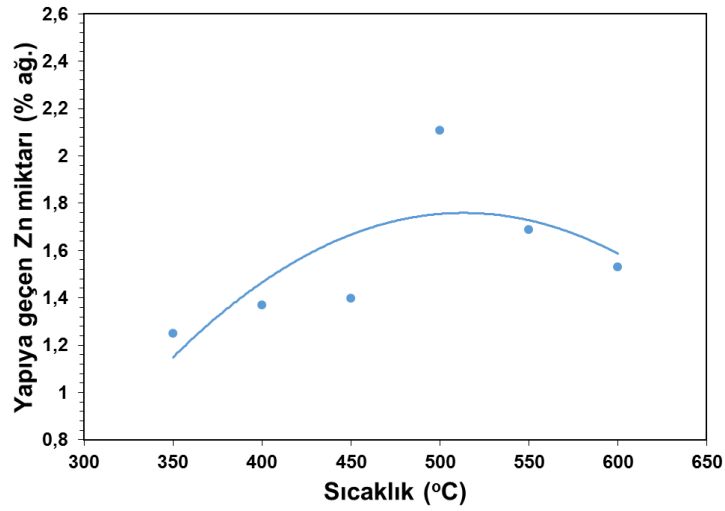
DeneySEL sonuçlar bölümünde Şekil 4.6'da verilen UV fotoaktivite testi sonuçları incelendiğinde UV ışık varlığının herhangi bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Grafikte başlangıçta meydana gelen düşüşün toz camın sahip olduğu geniş yüzey sebebiyle ortamdaki MB'nin bir kısmını yüzeyinde tutmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yine deneySEL sonuçlar bölümünde Çizelge 4.4'te verilen ve E.coli bakterisi üzerinde yapılmış antibakteriyel test analizi sonuçları incelendiğinde, teste tabi tutulan 3Ag-420-60dk ve 7Ag-420-60dk numunelerinin de yüksek antibakteriyel özellik gösterdiği görülmektedir. 24 saatlik süre boyunca ortama salınımı gerçekleşen Ag iyonlarının, ortamdaki bakterilerin tamamını yok ettiği belirlenmiştir. İşlem görmemiş referans numunenin bulunduğu ortamda bulunan bakteri popülasyonunun aynı süreçte sayılamayacak kadar çok miktarda artış göstermesi, görülen antibakteriyel etkinin yapıdaki gümüş etkisiyle elde edildiğini göstermektedir.

5.2 Çinko Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

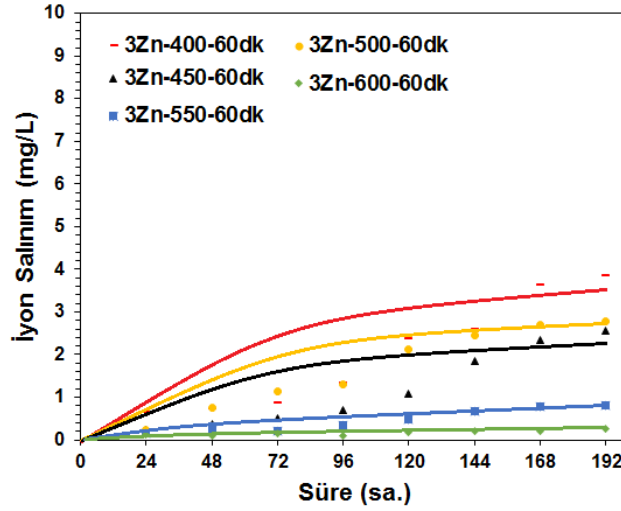
5.2.1 Değişen işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar

Sıcaklığın iyon değişim prosesine etkisini incelemek amacıyla 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelerle yapılan deneylerin sonucunda elde edilen işlem sıcaklığına bağlı olarak yapıya geçen çinko miktarları Şekil 5.5'te görülmektedir. İyon değişimi sıcaklığın 500 °C olduğu durumda yapıya geçen çinko miktarının maksimumda olduğu, bu sıcaklığın altında yapıya geçen çinko miktarının daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 550 °C'lik cam geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında yapıya geçen çinko miktarında yine azalma meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 5.5 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.

Yapılan iyon değişimi analizi sonunda 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresi sabit olacak şekilde; 400, 450, 500, 550 ve 600 °C'lik işlem sıcaklığında üretilmiş numunelere ait Zn^{+2} iyonu salınım değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı Zn^{+2} iyonu salınım miktarları.

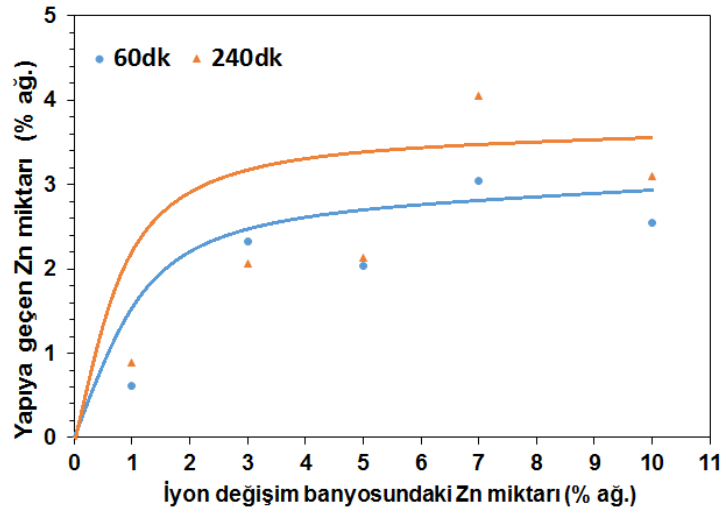
Grafikteki iyon salınım miktarları incelendiğinde, farklı sıcaklıkta üretilmiş 5 numunenin de yaklaşık 2ppm civarında olacak şekilde düşük iyon salınımı gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda iyon değişimi işlemi uygulanmış numunelerde iyon salınım miktarının çok fazla etkilenmediğini söylemek mümkündür.

Deneyisel sonuçlar bölümünde verilen, 3Zn-400-60dk ve 3Zn-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan numunelere ait XRD sonuçları incelendiğinde amorf yapının korunduğu ancak yapıda her iki sıcaklıkta da ZnO fazların bulunduğu görülmüştür.

İyon değişim işlemi sonucu yapıya kazandırılan çinkonun ZnO fazı halinde bulunması sebebiyle bu salınımın düşük olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yapıda bulunan oksitli fazların iyon hareketliliğini kısıtlayarak iyon salınımını azaltmış olması da ikinci bir etkidir.

5.2.2 Sabit işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar

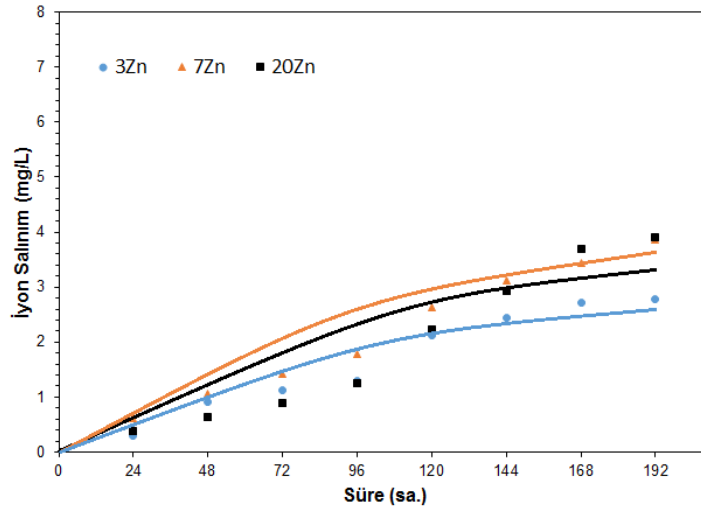
500 °C'lık sabit işlem sıcaklığı sabit tutularak 60 ve 240 dk'lık işlem süreleriyle üretilmiş numunelerin, tuz banyosu bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapılarına geçen çinko miktarları Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5.7 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı yapıya geçen Zn miktarları.

Grafik incelendiğinde işlem süresinin 60 dakikanın üzerine çıkartılmasıyla yapıya geçen çinko miktarında önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Gümüş katkılı numunelerde olduğu gibi burada da toz camların sahip olduğu yüksek yüzey alanından kaynaklı yüksek verimli işlem neticesinde tuz banyosu ile cam arasındaki Zn konsantrasyonu farkının hızla azaldığı, iyon değişim işleminin kısa sürede tamamlanmasının etkili olduğu, düşünülmektedir. Ayrıca banyoda bulunan çinko miktarının artmasıyla, yapıya geçen çinko miktarının da arttığı ancak bu artışın belirli bir noktadan sonra durduğu görülmektedir.

Banyo bileşiminin iyon salınımına etkisini görmek için 500 °C'lik sabit işlem sıcaklığı ve 60 dakikalık işlem süresi sabit tutularak 3Zn, 7Zn ve 20Zn'lik banyo bileşimleriyle hazırlanmış üç numuneye ait iyon salınım miktarları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8'de görülmektedir. Üç numunenin de birbirine çok yakın miktarda iyon salınımı gösterdiği, yapılan salınımın Şekil 5.7'de görülen yapıya geçen çinko miktarından fazla etkilenmediği belirlenmiştir.



Şekil 5.8 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ve 60 dk işlem süresiyle üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı Zn^{+2} iyonu salınım miktarları.

DeneySEL sonuçlar bölümünde verilen Şekil 4.10'daki 3Zn-500-60dk ve 7Zn-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan numunelere ait XRD sonuçları incelendiğinde her iki bileşimde de ZnO fazının bulunduğu ve Zn miktarını artışı ile arttığı görülmektedir.

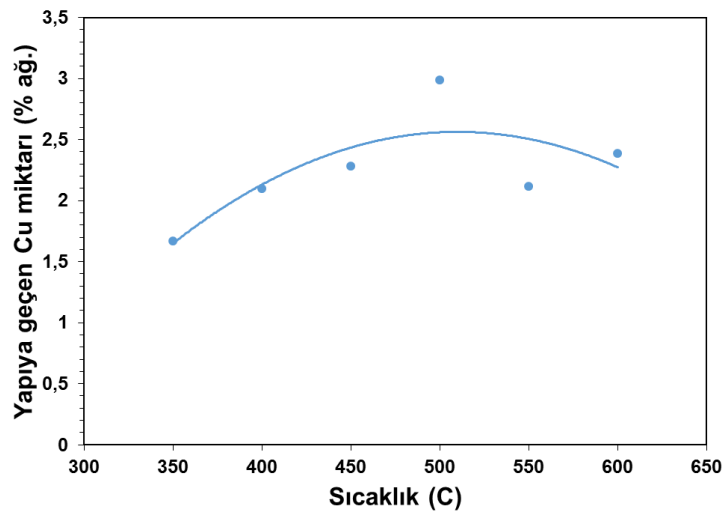
Antibakteriyel teste tabi tutulan 3Zn-500-60dk, 7Zn-500-60dk ve 20-500-60dk numunelerinin Zn^{+2} iyonu salınımına bağlı olarak E.coli türü bakteriye karşı, antibakteriyel özellik göstermedikleri belirlenmiştir.

Şekil 4.11'de görülen 3Zn-500-60dk numunesine ait fotoaktivite analizi sonucu incelendiğinde, numunenin karanlıkta ve UV ışık altında MB konsantrasyonunda meydana getirdiği değişim arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. Yapıda oluşan ZnO fazının sahip olduğu fotokatalitik özelliklerin beklenen etkiyi yaptığı, numunenin fotokatalitik aktivite göstermesi sebebiyle, antibakteriyel olma potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.12'de verilen farklı miktarlarda Zn içeren numunelere ait UV fotoaktivite sonuçları incelendiğinde, banyoda bulunan Zn miktarının artmasıyla fotoaktivitenin de arttığı görülmektedir. Bu sonuç XRD analizinden alınan ve tuz banyosundaki Zn miktarının artışıyla yapıda oluşan ZnO miktarının arttığını gösteren sonuçlar ile de uyumludur.

5.3 Bakır Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

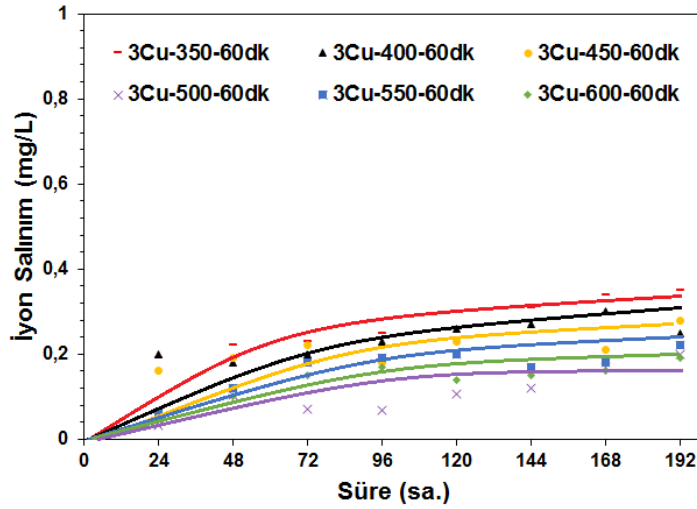
5.3.1 Değişen işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar

Sıcaklığın iyon değişim prosesine etkisini görmek amacıyla 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelerin işlem sıcaklığına bağlı olarak yapıya geçen bakır miktarları Şekil 5.9’da görülmektedir. Cu katkılı numunelerde de Zn da olduğu gibi iyon değişimi sıcaklığının 500°C olduğu durumda yapıya geçen bakır miktarının en fazla olduğu, üstünde yapılan iyon değişimi işlemleri sonucunda yapıya geçen bakır miktarında azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9 : 3Zn banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen sıcaklığa bağlı yapıya geçen çinko miktarları.

Yapılan iyon değişimi işlemi sonucunda 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresi sabit olacak şekilde; 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C’lik işlem sıcaklığında üretilmiş numunelere ait Cu^{+2} iyonu salınım değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.10’da görülmektedir.



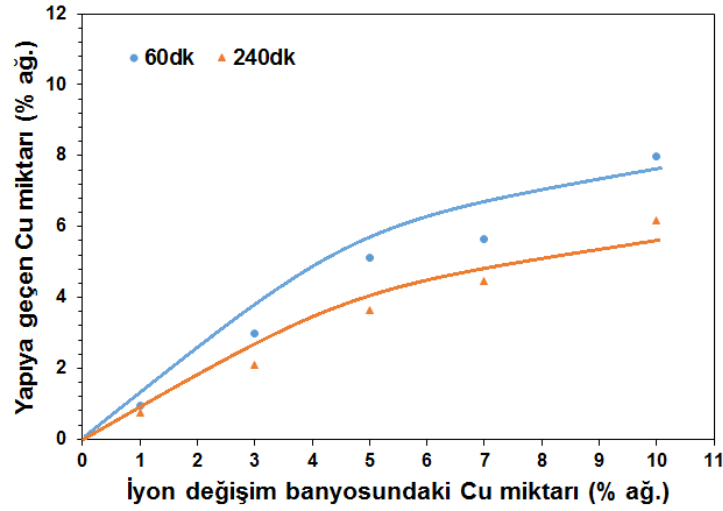
Şekil 5.10 : 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı Cu^{+2} iyonu salınım miktarları.

Grafikteki iyon salınım miktarları incelendiğinde, farklı sıcaklıkta üretilmiş 5 numunenin de son derece düşük iyon salınımı gerçekleştirdiği görülmektedir.

DeneySEL sonuçlar bölümünde Şekil 4.14'te verilen 3Cu-400-60dk ve 3Cu-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan iki numuneye ait XRD analizi sonuçlarında her iki sıcaklıkta da birbirine yakın pik şiddetlerinde CuO fazı görülmüştür. Çinko katkılı numunelere ait sonuçlara benzer olarak bu numunelerde de meydana gelen CuO fazının, düşük iyon salınım değerlerine sebep olduğu düşünülmektedir.

5.3.2 Sabit işlem sıcaklığına sahip numunelere ait sonuçlar

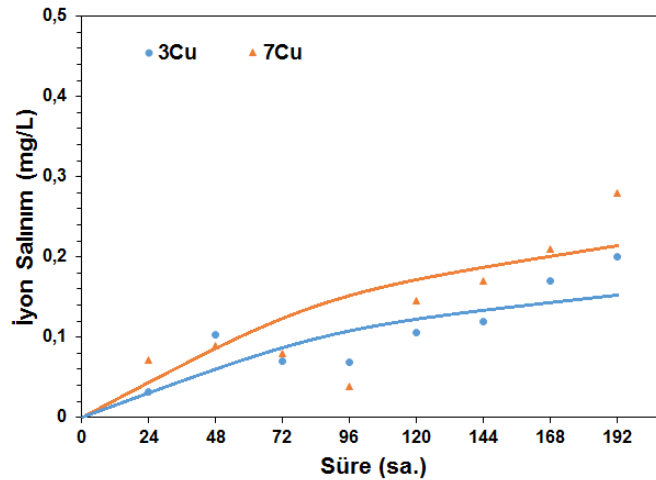
500 °C'lik sabit işlem sıcaklığı sabit tutularak 60 ve 240 dk'lık işlem süreleriyle üretilmiş numunelerin, tuz banyosu bileşimi ve işlem süresine bağlı olarak yapılarına geçen bakır miktarları Şekil 5.11'de görülmektedir.



Şekil 5.11 : 3Cu banyo bileşimi ve 60 dakika işlem süresine sahip numunelere ait, değişen işlem sıcaklığına bağlı yapıya geçen Cu miktarları.

Grafik incelendiğinde diğer katkılı numunelerde de olduğu gibi iyon değişim süresinin arttırılmasının yapıya kazandırılan iyon miktarını çok fazla değiştirmedeği, 60 dakikalık işlem süresinin toz camlar için yeterli olduğu, bu sürenin üzerinde yapıya kazandırılan bakır miktarında artış meydana gelmediği görülmektedir.

500 °C'lık sabit işlem sıcaklığı ve 60 dakikalık işlem süresi sabit tutularak 3Cu ve 7Cu banyo bileşimleriyle hazırlanmış iki numuneye ait iyon salınım miktarları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.12'de görülmektedir. İki numunenin de birbirine benzer son derece düşük iyon salınımı gösterdiği belirlenmiştir. Bu miktarlardaki iyon salınım değerleri üzerinden numunedeki bakır miktarının iyon salınımını etkilediği yönünde bir değerlendirme yapılması mümkün değildir.



Şekil 5.12 : 500 °C sabit işlem sıcaklığı ve 60 dk işlem süresiyle üretilen numunelere ait, banyo bileşimine bağlı Cu²⁺ iyonu salınım miktarları.

Deneysel sonuçlar bölümünde Şekil 4.16’da verilen, 3Cu-500-60dk ve 7Cu-500-60dk parametreleri ile üretilmiş olan numunelere ait XRD sonuçları incelendiğinde banyo bileşiminde bulunan bakır miktarının artmasıyla, oluşan CuO fazının miktarında önemli bir artış meydana geldiği görülmektedir.

İyon değişimi yöntemi ile bakır katkılanmış numunelerin tümünde görülen çok düşük iyon salınım değerleri sebebiyle, bakır katkılı toz camlar antibakteriyel teste tabi tutulmamıştır.

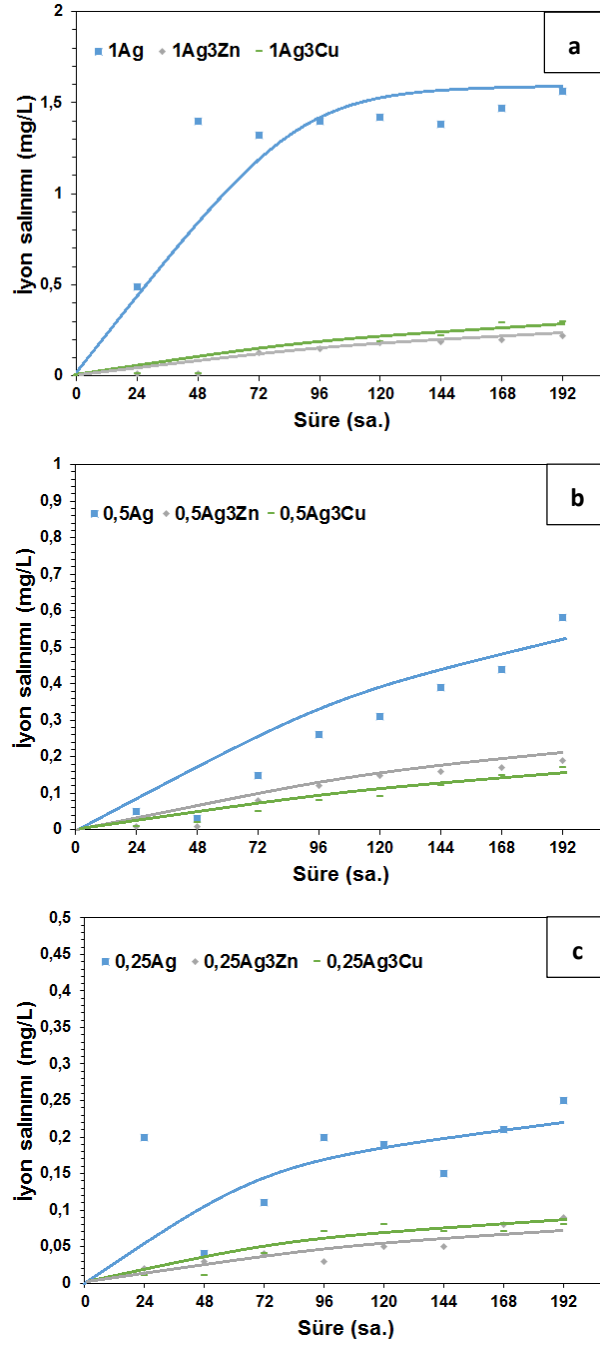
Şekil 4.17’de görülen 3Cu-500-60dk numunesine ait fotoaktivite analizi sonucu incelendiğinde, numunenin UV ışık altında herhangi bir fotoaktivite göstermediği görülmüştür.

5.4 İkili Katkılı Numunelere Ait Sonuçlar

İyon değişim yöntemiyle toz camlara bakır ve çinko ilave edilerek gümüşün iyon salınımını nasıl etkilediğinin incelenmesi amacıyla farklı metal katkıları içeren numuneler hazırlanmıştır.

Sadece gümüş, gümüş-çinko ve gümüş-bakır katkılı numunelere ait Çizelge X’te görülen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, banyo bileşiminde aynı oranda gümüş içeren numunelerin, yapıya geçen gümüş miktarının, ikincil katkılar olan çinko ve bakırın varlığından önemli bir oranda etkilenmediği görülmektedir. Gümüş iyonlarının sahip olduğu yüksek hareketlilik sebebiyle, iyon değişim işleminde öncelikli olarak yapıya geçen gümüşün, oluşan ZnO ve CuO fazlarından etkilenmediği düşünülmektedir.

İşlem sıcaklığı, işlem süresi ve banyoda bulunan gümüş miktarının sabit olduğu; sadece gümüş ve gümüş-çinko, gümüş-bakır ikili katkılı numunelere ait Ag⁺ salınım miktarları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.13’te görülmektedir.



Şekil 5.13 : Gümüş ve ikili katkılandırılan toz camların tuz banyosunda bulunan a) 1Ag, b) 0,5Ag ve c) 0,25 Ag gümüş miktarları için Ag^+ iyonu salınım değerleri.

Analiz sonucunda gümüşe ek olarak yapılan çinko veya bakır katkısının, iyon salınım hızında ciddi bir düşüşe sebep olduğu görülmektedir. Kimyasal analiz sonuçlarında ağırlıkça yakın oranlarda gümüş içeren numunelerin, gösterdikleri bu farklı iyon salınımı özelliğine yapıda bulunan ZnO ve CuO fazlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Bu oksitli fazların Ag^+ iyonlarının salınımına etki ederek, hızı yavaşlatması literatürde bulunan çalışmalar ile uyumludur. İkili katkılandırılmış

numuneler, sadece gümüş katkılı numunelerle kıyaslandığında yapıya geçen gümüş miktarında önemli bir azalma gelmeden Ag^+ iyon salınım hızında düşüş görülmektedir. Bu durum özellikle kontrollü ve düşük salınım hızı gerektirecek uygulamalar için son derece önemlidir (Kaali vd., 2011).

İkili katkılı numunelere ait Şekil 4.20 ve 4.21’de görülen UV fotoaktivite sonuçları incelendiğinde, gümüş-bakır katkılı numunenin UV ışık altında aktivite göstermediği belirlenmiştir. Öte yandan gümüş-çinko katkılı numunenin sahip olduğu ZnO sebebiyle, diğer çinko katkılı numunelerle uyumlu olarak önemli bir UV fotoaktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Gümüş-çinko katkılı numunelerin hem Ag^+ salınımı sebebiyle, hem de ZnO kaynaklı fotokatalitik aktivite sebebiyle iki farklı antibakteriyel mekanizma potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Tez çalışması boyunca elde edilen analiz sonuçlarından hareketle aşağıdaki genel değerlendirmeler ortaya çıkmıştır.

- 1) İyon değişimi yöntemi ile toz camlara gümüş, çinko ve bakırın tekli veya ikili şekilde katkılandırılması sağlanmıştır.
- 2) Toz halindeki camların sahip oldukları küçük boyut ve yüksek yüzey alanı sebebiyle bu iyon değişimi işlemi kısa sürelerde yüksek verimlilikle gerçekleşebilmektedir. İyon değişim prosesinde 60 dakikalık işlem süresinin tüm koşullar için yeterli olduğu görülmüştür.
- 3) 340-460 °C arası işlem sıcaklıklarında, gümüş nitrat kullanılarak yapılan iyon değişim işlemi sonucunda yapıya iyonik halde gümüş katkılandırılması gerçekleşmiştir. 420 °C'lik işlem sıcaklığında yapıdaki gümüş miktarının en yüksek olduğu görülmüştür.
- 4) 350-600 °C arası işlem sıcaklıklarında, çinko nitrat kullanılarak yapılan iyon değişimi işlemi sonucunda yapıda ZnO oluştuğu görülmüştür. 500 °C'lik işlem sıcaklığında yapıdaki çinko miktarının en yüksek olduğu görülmüştür.
- 5) 350-600 °C arası işlem sıcaklıklarında, bakır nitrat kullanılarak yapılan iyon değişimi işlemi sonucunda yapıda CuO oluştuğu görülmüştür. 500 °C'lik işlem sıcaklığında yapıdaki bakır miktarının en yüksek olduğu görülmüştür.
- 6) Gümüş katkılı numunelerin, sulu ortamda önemli miktarlarda Ag^+ iyonu salınımı yaptığı belirlenmiştir. Bu salınım sebebiyle bu toz camların antibakteriyel özellik gösterme potansiyelinin olduğu belirlenmiştir.
- 7) Çinko ve bakır katkılı numunelerde Zn^{+2} ve Cu^{+2} salınım değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerde iyon salınımı kaynaklı antibakteriyel özellik gösterme potansiyelin düşük olması beklenmektedir.
- 8) Çinko katkısı sonucu ZnO fazı bulunduran numunelerin, yapıdaki ZnO miktarına bağlı olarak artan güçlü UV fotokatalitik aktivite özellikleri bulunduğu belirlenmiştir.

- 9) İyon değişim yöntemiyle toz camlara yapılan gümüş-çinko ve gümüş-bakır ikili katkılandırmalar sonucu, yapıya geçen Ag miktarının; sadece gümüş katkılı numunelere yakın olduğu tespit edilmiştir.
- 10) Gümüş ek olarak yapılan çinko ve bakır katkısının, yapıya kazandırılan Ag miktarında değişikliğe sebep olmadan, Ag^+ salınım hızını önemli ölçüde düşürdüğü görülmüştür.
- 11) Yapılan antibakteriyel testler sonucunda Ag katkılı numunelerin antibakteriyel özellik gösterdiğı belirlenmiştir.
- 12) Zn katkılı numunelere uygulanan antibakteriyel test sonucunda, farklı miktarlarda çinko içeren numunelerde antibakteriyel özellik görülmediği belirlenmiştir.
- 13) Cu katkılı numunelerin gösterdikleri çok düşük iyon salınım özelliklerinden dolayı antibakteriyel test bu numunelere uygulanmamıştır.
- 14) Gümüş-çinko katkılı camların hem Ag^+ iyon salınımına hem de ZnO kaynaklı UV fotoaktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ameta P., ve diğ.,** (2010). A comparative study of photocatalytic activity of some coloured semiconducting oxides, *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, vol.29, no.2
- Ananth A, ve diğ.,** (2014). Copper oxide nanomaterials: synthesis, characterization and structure specific antibacterial performance, *Chemical engineering journal*, 262:179-188.
- Atkins P., de Paula J.,** (2006). Atkins' Physical Chemistry 8th Edition, Oxford University Press.
- Atmaca S., ve diğ.,** (1997). The effect of zinc on microbial growth, *Turkish journal of medical sciences*, 28, 595-597.
- Bhuyan T., ve diğ.,** (2015). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications, *Material sciences in semiconductor processing*, 32, 55-61.
- Cubillo A., ve diğ.,** (2006). Antibacterial effect of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite, *Journal of material science*, 41:5208-5212.
- Di Nuzio S., ve diğ.,** (2013). Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange, *Journal of European ceramics society*, 24:2935-2942.
- Diesen, V.,** (2013). Heterogeneous TiO₂ Photocatalysis Fundamental Chemical Aspects and Effects of Solid Phase Alterations, *Doktora Tezi*, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.
- Fechner J. H., ve Zimmer J.** (2007). United States Patent No. 7,192,602 B2. U.S. Patent Office.
- Fiori, M., Paula M., ve diğ.,** (2007). Bactericide glasses developed by Na⁺/Ag⁺ ionic exchange, *Material Science and Engineering C*.

- Goh Y., ve diğ.,** (2014). In vitro study of nano-sized zinc doped bioactive glass, *Materials chemistry and physics*, 1-8.
- Gy, R.,** (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering B*, 149, 159–165.
- Hahn A., ve diğ.,** (2011). Metal ion release kinetics from nanoparticle silicone composites, *Journal of controlled release*, 154, 164-170.
- Helfferrich F., Plessset, M.,** (1957). Ion Exchange kinetics a nonlinear diffusion problem, Engineering Division, California Institute of Technology.
- Honkanen, ve diğ.,** (2006). Recent advances in ion Exchange waveguides and devices, *Phys. Chem. Glasses*, 47(2), 110-120.
- İyigünoğdu Z., ve diğ.,** (2013). Development of durable antimicrobial surfaces containing silver and zinc ion exchanged zeolites, *Turkish Journal of Biology*, 38: 420-427.
- Kaali P., ve diğ.,** (2011). The influence of Ag, Zn and Cu exchanged zeolite on antimicrobial and long term in vitro stability of medical grade polyether polyurethane, *Express polymer letters*, vol.5, 1028-1040.
- Karlsson, S.,** (2012). Modification of Float Glass Surcafec by Ion Exchange, *Doktora Tezi*, Linnaeus University, School of School of Engineering.
- Kılıçoğlu, D.** (2009). *Nanoboyutlu TiO₂ esaslı antibakteriyel kaplama*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Liu J., ve diğ.** (2014). Effect of Cu content on the antibacterial activity of titanium-copper sintered alloys, *Materials science and engineering*, C35:392-400.
- Malachova K., ve diğ.,** (2010). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites, *Applied clay science*, 53, 642-645.
- Mazzoldi, P., ve diğ.,** (2013). Ion exchange process : History, evolution and applications, *Rivista del nuovo cemento*, 36,9.

- Melcher M., Schreiner M.,** (2004) Qualitative and Quantitative Investigations of Weathering Effects on Historic (Medieval) Potash-Lime-Silica Glass. Proceedings of the MULTI-ASSESS Project Workshop “Cultural Heritage in the City of Tomorrow”.
- Mendes, E., ve diğ.,** (2012) The Influence of Particle Size and AgNO₃ Concentration in the Ionic Exchange Process on the Fungicidal Action of Antimicrobial Glass, *Material Science and Engineering*, 32, 1518-1523.
- Mikulewicz M., ve diğ.,** (2011). Release of metal ions from orthodontic appliances: an in vitro study, *Biol. Trace Elem. Res.*, 146:272-280.
- Mu, S., ve diğ.,** (2010). Preperation of polyimide/zinc oxide nanocomposite films via an ion-exchange technique and their photoluminescence properties, *Journal of Nanomaterials*, vol.10.
- Nägeli, K.,** (1893). Über oligodynamische erscheinungen in lebenden zellen. *Neue Denkschr. Allgemein. Schweiz. Naturwiss.*, Bd.333,1
- Padmavathy N., Vijayaraghavan R.,** (2008). Enhanced bioactivity of ZnO particles – an antimicrobial study, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, vol.9.
- Pasquet J., ve diğ.,** (2013). Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five micro-organisms of the challenge test related to their physicochemical properties, *International Journal of Pharmaceutics*, 460, 92-100.
- Rawaswamy, R., Srivastava R.,** (1988). Ion exchanged glass waveguides : a review, *Journal of lightwave technology*, 6,6.
- Shresta, N., ve diğ.,** (2009). Oligodynamic Action of Silver, Copper and Brass on Enteric Bacteria Isolated from Water of Kathmandu Valley". *Nepal Journal of Science and Technology* (10): 189–193. 2009.
- Sugumar, D., ve Kong, L.** (2008). Lab-on-chip devices for biodefense applications, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, (pp. 907-910).
- Theivasanthi T., Alagar M.,** (2011) Studies of copper nanoparticles effects on micro-organisms, Ayya Nadar Janaki Ammal College, Hindistan.

- Thomas, B.**, (2005). High temperature glass melt property database for process modelling.
- Verne E., ve diğ.,** (2008). Synthesis and Characterisation of Bioactive and Antibacterial Glass–ceramic Part 1–Microstructure, Properties and Biological Behaviour, *Advances in Applied Ceramics*, 107, 234-244.
- Xu Y., ve diğ.,** (2008). Study on the preparation and properties of silver-doped borosilicate antibacterial glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (Vol. 354,pp. 1341–1345).
- Zola Z., Schulz D.** (2013) Photocatalyst Technology, Database for advancements in science and technology, Illinois Institute of Technology, ABD.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Umut Caner KUZU

Doğum Tarihi ve Yeri: 27.11.1989-İstanbul

E-posta: umutcanerkuzu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2006-2011, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (İÖ).

Yüksek lisans : 2012-halen, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM

04.2013 – 09.2014, Yüksek lisans proje öğrencisi, İnovasyon ve teknoloji yönetimi departmanı, Bosch Siemens Ev Aletleri San. ve Tic. A.Ş.