



**T. C.**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON TABANLI KOLLOİDAL SÜSPANSİYONLARIN POLİMER  
YÜZEYLERE KAPLANMASI VE ANTİBAKTERİYEL  
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ummuhan Hilal ÖZER**

**(20169240004)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Ali ÖZER**

**SİVAS**

**2019**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ORTAK RAPORU

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doç.Dr. Ali ÖZER danışmanlığında Ummuhanı Hilal ÖZER tarafından hazırlanan “ *Karbon Tabanlı Kolloidal Süspansiyonların Polimer Yüzeylere Kaplanması ve Antibakteriyel Performanslarının Belirlenmesi* ” olarak *değiştirilmiş şekilde* Yüksek Lisans tezini değerlendirmek üzere, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.05.2019 tarih ve 465 sayılı toplantısında oluşturulan jürimiz 28/05/2019 tarihinde saat 11:00'da Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalında Dr. Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN Başkanlığında toplanmıştır. Doç.Dr. L. Cenk Kumruoğlu raportör seçilmiştir.

Jüri Üyelerinin ekte sunulan raporları tartışılmış, aday tarafından hazırlanan ve savunması yapılan tezin **BAŞARILI** olduğuna, **oybirliği** ile karar verilmiştir.

(Tez başlığının yukarıdaki gibi değiştirilmesine karar verilmiştir.)

Dr. Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN  
Başkan

Doç. Dr. L. Cenk KUMRUOĞLU  
Üye (Raportör)

Doç. Dr. Ali ÖZER  
(Üye-Danışman)

<sup>1</sup> Bu rapor 1996 -1997 öğretim yılı I. Yarıyılı ve sonrasında kayıt yaptıran Lisansüstü öğrenciler için kullanılır.

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu (Yönergesi)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Ummuhanı Hilal ÖZER, 2019

## ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

.../.../2019

Ummuhanı Hilal ÖZER

## KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ali ÖZER'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasının her aşamasında yardımını ve desteğini esirgemeyen, göstermiş olduğu yakın ilgi nedeni ile Arş. Gör. Dr. Kerim Emre ÖKSÜZ 'e çok teşekkür ederim.

Yapılan tez çalışması TÜBİTAK 1001 destekli 215S609 nolu proje kapsamında üretilmiş olup, Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji Müh. Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr.Kerim YAPICI'ya, laboratuvar ekipmanlarını kullandığı için, ayrıca zeta potansiyeli, ıslatma açısı, UV-vis analizleri ve yorumlanmasında yardımcı olduğu için teşekkür ederiz. Bununla birlikte, antimikrobiyal testler, Ege Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü'nde Prof. Dr. Rengin ELTEM eliyle yapılmış ve bu çalışmanın devamı niteliğinde derlenerek yazılmıştır. Prof. Dr. Rengin ELTEM ve Arş.Gör. Ceren KEÇECİLER'e teşekkür ederiz.

Ayrıca tez çalışması boyunca hoşgörü, destek ve tahammüllerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

### KARBON TABANLI KOLLOİDAL SÜSPANSİYONLARIN POLİMER YÜZEYLERE KAPLANMASI VE ANTİBAKTERİYEL PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

**Ummuhanı Hilal ÖZER**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZER**

**2019, 66+xvi**

Yüzyılın malzemesi olarak isimlendirilen ve üstün mekanik ve termal özelliklere sahip olan grafen nanoparçacık yüzey kaplamaları, yapılan tez kapsamında literatürde ilk olarak BET'lere uygulanarak farklı otopatojenik bakteri suşlarının yüzeye tutulumu ile biyofilm oluşumundaki azaltıcı etkileri incelenecektir. Tez kapsamı ile dünyada ilk kez nano teknoloji ile bakteriyel adezyonu ve biyofilm oluşumu azaltılmış ve aynı boyut ve malzemedan yapılmış diğer ticari BET'lere göre önemli avantaj sağlama potansiyeline sahip BET'ler geliştirilmiş olacaktır. Bu sayede, ülkemize özgü modern ve etkin bir BET üretimi yapılarak dışa bağımlılık azaltılacak, hatta dış pazarlar için yenilikçi ve modern teknoloji ürünü bir medikal ürüne sahip olunacaktır. Tez kapsamında grafen oksit nanoparçacıkların sentezlenmesinde iyileştirilmiş Hummers metodu kullanılacaktır. İndirgenmiş grafen oksit ise grafen oksitin fonksiyonel gruplarının kimyasal ajan ve termal yöntemlerinin birlikte kullanılarak indirgenmesi ile üretilecektir. Tez kapsamında sentezlenecek olan grafen içeren kolloidal süspansiyonlar silikon tabanlı silindir şeklindeki BET'lerin iç ve dış yüzeylerine vakum infiltrasyon yöntemi ile kaplanacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** BET, Kolloidal Süspansiyon, Grafen, Biyofilm, Nano Teknoloji

## **ABSTRACT**

### **COVERING OF CARBON-BASED COLLOIDAL SUSPENSIONS ON POLYMER SURFACES AND DETERMINATION OF ANTIBACTERIAL PERFORMANCE**

**Ummuhan Hilal ÖZER**

**Master Thesis**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Supervisor: Doc. Dr. Ali ÖZER**

**2019, 66+xvi**

Graphene nanoparticle surface coatings, which are named as the material of the century and have superior mechanical and thermal properties, will be applied to the BET's in the literature in the context of the thesis. With the scope of the thesis, for the first time in the world, bacterial adhesion with nano technology and biofilm formation will be reduced and BET's with the potential to provide significant advantage over other commercial BET's made of the same size and material will be developed. to our country, foreign dependency will be reduced and even an innovative and modern technology medical product will be acquired for foreign markets. Within the scope of the thesis, the synthesis of graphene oxide nanoparticles will be used. Reduced graphene oxide will be produced by the reduction of the functional groups of graphene oxide together using chemical agents and thermal methods. Colloidal suspensions containing graphene to be synthesized within the scope of the thesis will be coated with vacuum infiltration method on the inner and outer surfaces of silicone based cylinders.

**Key Words:** BET, Colloidal Suspension, Graphene, Biofilm, Nano Technology



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ETİK</b> .....	<b>V</b>
<b>KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>XI</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>XV</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Genel Bilgiler .....	1
1.2. Grafen Hakkında Genel Bilgiler .....	2
1.2.1. Grafenin Üretim Yöntemleri .....	3
<b>2. LİTERATÜR TARAMASI</b> .....	<b>5</b>
<b>3. DENEYSEL YÖNTEMLER</b> .....	<b>11</b>
3.1. Grafenin Sentezi .....	11
3.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Nano Parçacıklarının Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu.....	14
3.2. İndirgenmiş Grafen Oksitin Analizleri.....	15
3.4. Karbon Nanotüp Nanoşerit (Ribbon) ve İndirgenmiş Ribbon Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu .....	18
3.5. Sıvı Faz Eksfoliasyonile Grafen Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.....	21
3.6. Nanoparçacık İçeren Kaplama Süspansiyonlarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu.....	23
3.7. Nanoparçacık İçeren Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu.....	33
3.9. Kaplama Yüzeylerinin Temas Açılarının Ölçülmesi .....	44
<b>4. IN VİTRO STATİK BİYOFİLM ÜRETİM, DEĞERLENDİRME VE ANALİZİ</b> .....	<b>49</b>
4.1. Test Bakterileri ve Test Malzemeleri .....	49
4.2. Otopatojenik Test Bakterilerinin Hazırlanması.....	49
4.2.1. Liyofilize Kültürlerin Açılması ve Saflık Kontrolü .....	49
4.2.2. Mikroorganizmaların Saklanması.....	50
4.2.3. Çeşitli Nanoparçacıklardan Hazırlanan Malzemelerin <i>in vitro</i> Koşullarda Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	50
4.2.4. Agar Disk Difüzyon Yöntemi ile Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi.....	51

4.2.5. Test Bakterilerinden İnokulümün Hazırlanması ve Standardizasyonu .....	51
4.2.6. Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitesinin Test Edilmesi .....	52
<b>5. GÖRÜŞ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>53</b>
5.1. Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitesinin Test Edilmesi .....	55
5.2. Grafen Tabanlı Nanoparçacıkların Antimikrobiyal Aktivitesi.....	56
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>
<b>7. KAYNAKÇA .....</b>	<b>63</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>66</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.</b> Grafen ve Grafen Oksitin Yapısal Görünümü.....	3
<b>Şekil 2.</b> Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile (CVD) Grafen Tabaka Üretimi .....	4
<b>Şekil 3.</b> Biyofilm Oluşumunun Üç Aşaması : Bakterilerin Tutulması, Kolonilerin Büyümesi ve Kompleks Biyofilm Yapılarının Oluşması .....	6
<b>Şekil 4.</b> İyileştirilmiş Hummers Metodu İle Grafen Oksit Nano Parçacıkların Sentezlenmesinde İzlenen Yöntemin Görsel Tablosu.....	12
<b>Şekil 5.</b> İyileştirilmiş Hummers metodları ile sentezlenen Grafen oksit nanoparçacıkların (a) SEM ve (b) TEM görüntüsü.....	13
<b>Şekil 6.</b> Grafit ve Grafen Oksidin IR Spektrumları. ....	13
<b>Şekil 7.</b> İyileştirilmiş Hummers Metodu ile Sentezlenen Grafen Oksit Nanoparçacıkların Mikrodalga Yöntemi ile İndirgenmesinde İzlenen Yöntem .....	14
<b>Şekil 8.</b> İyileştirilmiş Hummers Metodu ile Sentezlenen Grafen Oksit Nanoparçacıkların Kimyasal Yöntem ile İndirgenmesinde İzlenen Basamaklar .....	15
<b>Şekil 9.</b> İndirgenmiş Grafen Oksidin SEM Görüntüsü. ....	15
<b>Şekil 10.</b> Kimyasal İndirgenmiş GO'nun a) 20kX; b) 100kX Büyütme SEM-SE Görüntüleri .....	16
<b>Şekil 11.</b> Kimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksitin X-ışınları Difraksiyonu .....	17
<b>Şekil 12.</b> Kimyasal (üstte) ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak indirgenmiş grafen oksitin FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrum) analizi .....	18
<b>Şekil 13.</b> Ribbon Nanoparçacıkların SEM Görüntüsü.....	19
<b>Şekil 14.</b> Ribbon nanoparçacıkların XRD Görüntüsü. ....	22
<b>Şekil 15.</b> Grafen oksit (GO) nanoparçacıkların sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri .....	25
<b>Şekil 16.</b> İndirgenmiş grafen oksit (rGO) nanoparçacıkların sırası ile etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.....	25

<b>Şekil 17.</b> İndirgenmiş ribbon (r-ribbon) nanoparçacıkların sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisinde kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.....	26
<b>Şekil 18.</b> Sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen nanoparçacıkların sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisinde kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.....	26
<b>Şekil 19.</b> Ticari olarak temin edilen 20-30 nm çap'a sahip çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) nanoparçacıkların sırası ile etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisinde kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri .....	26
<b>Şekil 20.</b> Nanoparçacık içeren süspansiyon akışkanlarının etil alkol taban akışkanı içerisindeki absorbans değerlerinin dalga boyu ile değişimi .....	28
<b>Şekil 21.</b> Sırasıyla grafen oskit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen, nanoparçacıkların kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisinde kütlece %0.5 fraksiyon oranında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanların depolama (G') ve kayıp (G'') modülüslerinin salınım gerilimi ile değişimi .....	30
<b>Şekil 22.</b> Sırasıyla grafen oskit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen, ile a) kütlece %0.01 b) kütlece %0.05 fraksiyon oranlarında etil alkol taban akışkanları içerisinde dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanların zeta potansiyel değerleri .....	32
<b>Şekil 23.</b> (a) Yüzey kaplamaları için seçilen floropolimerin zımparalanıp hazırlamadan geçirilmiş kaplamadan önceki son hali; (b) kaplanacak hazırlanmış pulcuk.....	34
<b>Şekil 24.</b> Ağırlıkça %0,3 rGO içeren çözeltiden yapılan kaplamanın SEM ikincil elektron yüzey fotosu, (a) 250x genel yüzey görüntüsü; (b) 5000x rGO'ların yüzeyde dağılımı .....	35
<b>Şekil 25.</b> Ağırlıkça %0,5 rGO içeren çözeltiden yapılan kaplamanın SEM ikincil elektron yüzey fotosu, (a) 250x genel yüzey görüntüsü; (b) 5000x rGO'ların yüzeyde dağılımı .....	36
<b>Şekil 26.</b> %0.5 rGO-PVP stabilizatör kullanılarak yapılan kaplamanın SEM yüzey görüntüsü.....	37
<b>Şekil 27.</b> %0.5 ribbon nanoparçacığının etil alkol kullanılarak oluşturulan süspansiyonunun kaplama SEM görüntüsü. ....	37
<b>Şekil 28.</b> %0.5 ribbon nanoparçacığının tetrahidrofur (THF) ile dispersiyonuyla yapılan kaplamanın SEM görüntüsü. ....	38

<b>Şekil 29.</b> Artan oranlarda ribbonun THF içinde disperse edilmiş kaplamasının SEM görüntüsü (sol: %0.1, orta:%0.3, sağ:%0.5).....	39
<b>Şekil 30.</b> Artan oranlarda ribbon nanoparçacığının %1 PVP ile etanolde disperse edilip kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin SEM görüntüsü (sol: %0.1, orta:%0.3, sağ:%0.5).....	39
<b>Şekil 31.</b> %0.5 Ribbon nanoparçacığının etanolle disperse edilmesiyle yapılan kaplamanın SEM görüntüsü.....	40
<b>Şekil 32.</b> %0.1 ribbon içeren parçacıkların asetonla dispersiyonuyla yapılan kaplamanın SEM görüntüleri .....	41
<b>Şekil 33.</b> %0.3 ribbon içeren asetonlu süspansiyonların kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri.....	41
<b>Şekil 34.</b> GO nanoparçacıklarının %1 PVP ile etil alkolde disperse edilmesiyle kaplamalarının SEM görüntüleri.....	42
<b>Şekil 35.</b> (a) Biyogüvenlik steril kabin; (b) Kaplama anı, mikropipetle damlatma; (c) UV sterilizasyon kabini; (d) (b)'de kaplama yapılan pulcuklar .....	43
<b>Şekil 36.</b> Bir sonraki dönemde yapılması planlanan basınç eşitleme tüp kaplamaları için örnek deneme çalışması, (a) Büyük tüpün GO-PVP etil alkol, (b) Steril kuyuda GO kaplanmış ve kurumaya bırakılmış basınç eşitleme tüpü, (c) Kaplanma sonrasında kurumuş basınç eşitleme tüpleri.....	44
<b>Şekil 37.</b> Temas açısı ölçüm cihazı ( <i>Krüess GmbH, Surface Tensiometer, Almanya.</i> )....	45
<b>Şekil 38.</b> Grafen tabanlı nanoparçacıklar ile kaplı pulların temas açıları .....	47
<b>Şekil 39.</b> Bakteriyolojik çalışmaların yürütüldüğü laboratuvar ortamı .....	52
<b>Şekil 40.</b> Mannitol Salt Phenol-red Agar'a çizgi plaka yöntemi ile ekim yapılan <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC® 25923 kültürünün 24 saat sonundaki görüntüleri. ....	53
<b>Şekil 41.</b> Nutrient agarda <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC® 19142 çizgi plaka yöntemi ile ekim sonucu tek koloni ve pigment oluşumu (a) 24 saat sonunda (b) 48 saat sonundaki görünüm.....	53
<b>Şekil 42.</b> Deneme kaplamaları, (a) GO-PVP, (b) büyük büyütme arayüzey SEM-SE-DEPTH mod görüntüleri.....	54
<b>Şekil 43.</b> Kontrol grupları .....	55
<b>Şekil 44.</b> Ribbon (%0,1-%0,3-%0,5)-PVP-etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 ve <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	57
<b>Şekil 45.</b> r-Ribbon (%0,1-%0,3-%0,5)-THP ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923 ve <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	58

**Şekil 46.** Grafen oksit (%0,1-%0,3-%0,5)-Etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.....60

**Şekil 47.** rGO (%0,1-%0,3-%0,5)-Etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.....61



## ÇİZELGE DİZİNİ

<b>Çizelge 1.</b> Grafen tabanlı nanoparçacıklar ile kaplı pul yüzeylerinin temas açısı değerleri .....	48
---	----



## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>C</b>	: Karbon
<b>HCl</b>	: Hidroklorik Asit
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: Fosforik Asit
<b>BET</b>	: Basınç Eşitleme Tüpü
<b>SiC</b>	: Silisyum Karbür
<b>CVD</b>	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
<b>XRD</b>	: X Işınları Analizi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>XRF</b>	: X Işını Floresans
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfirik Asit
<b>GO</b>	: İndirgenmiş Grafen Oksit
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Potasyum Permanganat



# 1.GİRİŞ

## 1.1. Genel Bilgiler

Kronik efüzyonlu otit media özellikle çocukluk çağında seröz, seromukoid ya da mukoid sıvısının orta kulakta akut kulak enfeksiyon semptomları göstermeden birikmesiyle sık rastlanan bir hastalıktır. Literatürde yapılan genel çalışmalar sonucu bütün çocukların %90' nında 10 yaşına kadar en az bir efüzyonlu otit media atağı geçirdiği ve bu ataklarda genel olarak çoğunluğun herhangi bir dış etken olmadan kendiliğinden meydana geldiği rapor olarak sunulmuştur. Fakat bir grup genel hastada iyileşme sürecinin uzadığı ve ya iyileşmenin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Çocukluk çağında yaşanan işitme kayıplarının özellikle dönemsel olarak uzun süreli potansiyel sorunları ve orta kulak ve timpanik membranda geri dönüşümü zor olan patolojilerden korunulması amacı ile bu hastalığın genel tedavisinde ventilasyon tüpü ve ya timpanostomi tüpü olarak da isimlendirilen basınç eşitleme tüpünün (BET) tercih edilmesi kaçınılmaz bir sonuç olmaktadır.

Basınç eşitleme tüplerinin etkili olduğu alanlar genellikle orta kulakta oluşan sıvının uzaklaştırılması ve orta kulakta meydana gelen gaz değişimlerinin oluşturmuş olduğu sorunların giderilmesi şeklindedir. Fakat basınç eşitleme tüplerinin yabancı bir cisim etkisi yaratıyor olması enfekte olarak kulak akıntısına (Oto) sebebiyet vermesi, erken tıkanmaya bağlı göstermiş olduğu etkiyi kaybetmesi ve timpanik membranda zarar ve perforasyon meydana getirmesi yaratmış olduğu sorunlarından biridir. Bunlar arasında en sık rastlanan olumsuz etki BET uygulamasına bağlı olarak gelişen kulak akıntısı yani otoredir.

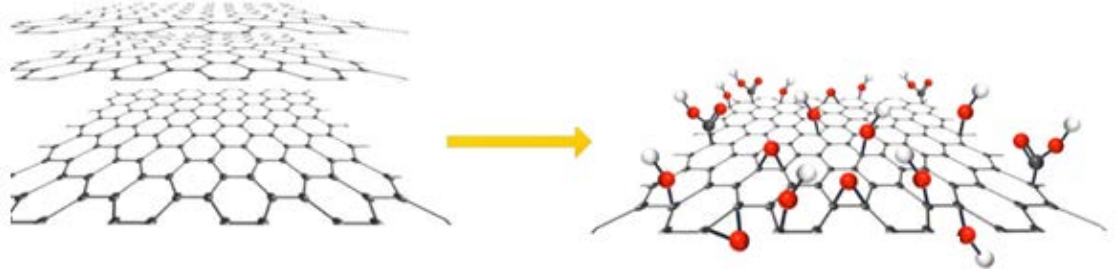
Klinik çalışmalara göre rastlanma sıklığı %10 ile %75 arasında olan BET uygulamasına bağlı olarak gelişen kulak akıntısı genel olarak sağlığı tehdit eden önemli bir sorundur ve mutlaka tedavi yöntemleri uygulanmalıdır. Bilindiği üzere bakteriyel biyofilmler gerek organik gerekse de inorganik yüzeylerde oluşma sıklığı fazla olan ve özellikle planktonik yapıdaki hücrelerin yerleşmiş oldukları yüzey ve ya birbirlerine tutunarak oluşturmuş olduğu yapıda bir organizma karmaşasıdır.

İnatçı otore yani kulak akıntı olgularında genel olarak en büyük etkiyi yaratan BET üzerinde meydana gelen biyofilmlerin olduğu yapılan birçok bilimsel deneyle gösterilmektedir..

## 1.2. Grafen Hakkında Genel Bilgiler

“Yüzyılın malzemesi” olarak adlandırılan grafen, karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıda dizilmesiyle oluşan bir atom kalınlığında iki boyutlu karbon allotropudur. Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile  $120^\circ$  açılı  $sp^2$  melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri ise grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona sıra dışı yüzey alanı ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , gram başına yaklaşık yarım futbol sahasının kapladığı alan), yüksek mekanik sertlik (Young modülüs  $\sim 1.0 \text{ TPa}$ ), yüksek elektriksel ve termal iletkenlik ( $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ve ayrıca optik transparanlık ( $\sim 97.7\%$ ) özelliklerini kazandırır [1]. Literatürde, grafen sentezlenmesi için önerilmiş olan ve kullanılan üç yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler sırasıyla kimyasal buhar çöktürme metodu (CVD), grafit oksidin eksfoliasyonu ve elektrokimyasal sentezleme yöntemleridir. Belirtilen yöntemler arasında grafit oksidin eksfoliasyonu diğer yöntemlere kıyasla kolay, düşük maliyet ve istenilen miktarlarda üretilmesi sebebi ile literatürde en çok kullanılan yöntemdir.

İki boyutlu kabul edilen grafen, tek atom inceliğine sahip olmasından dolayı kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının balpeteği örgüsü gibi kusursuzca dizilmesiyle oluşturduğu üstün özellikli bir nanometaryal olarak tanımlanmaktadır. Grafende yapısal olarak incelendiğinde karbon-karbon bağlarının uzunluğu  $0.142 \text{ nm}$ 'dir. Grafen içinde bulunan elektronların oda sıcaklığında göstermiş olduğu özellikler nedeni ile grafene öz özellikler sergilenmektedir. Grafenin en temel özellikleri geniş yüzey alanı yüksek elektron mobilitesi yüksek ısı iletkenliği ve yüksek young modülü şeklindedir. Sahip olduğu bu üstün özellikler sebebiyle birçok uygulamalarda tercih edilmektedir [2].



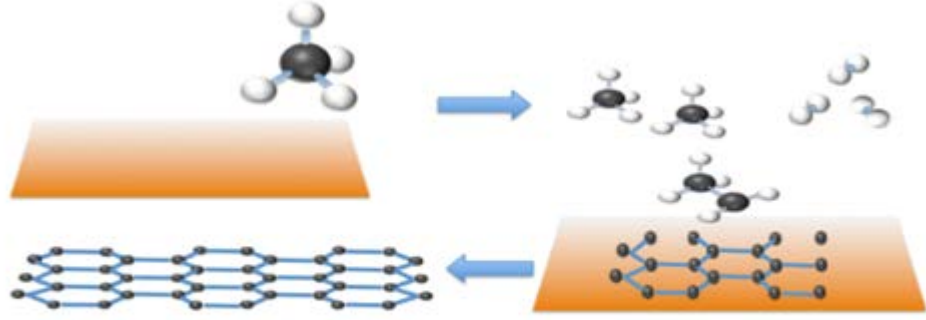
**Şekil 1.** Grafen ve Grafen Oksitin Yapısal Görünümü

### 1.2.1. Grafenin Üretim Yöntemleri

#### a) Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Grafen üretiminde birçok uygulama bulunmaktadır. Fakat hem ucuz hem verimli hem de oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir olmasından dolayı kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) tercih edilmektedir. 3 grafen oksit üretimi ve indirgenmesi yöntemi ile elde edilen grafen katmanlarında kusurlar içerdiği araştırmalar sonucu gözlemlenmiştir. Bu yöntem aşağıdan yukarıya üretim yöntemi olup grafen oksitin indirgenmesi yönteminde meydana gelen kusurların gözlemlenmediği grafen katmanlarını üretmek için kullanılan ideal bir yöntemdir. Bu yöntemin tek dezavantajı ise kullanılan ekipmanların ve cihazların grafen üretiminde tercih edilen diğer yöntemlere göre daha pahalı olmasıdır [3].

Grafen tabakaları kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak ilk olarak nikel üzerine biriktirilerek üretilmiştir. Yöntemin yapılışında ise şekil 2 de görüldüğü gibi buhar fazındaki karbon atomlarının geçiş metalleri üzerine biriktirilmesi ve bu işlemin ardından biriktirilen karbon atomlarının bir ayırıcı kullanılarak geçiş metallerinin yüzeyinden alınmasına dayanmaktadır [4].



**Şekil 2.** Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile (CVD) Grafen Tabaka Üretimi

### **b) Grafen Oksitin İndirgenmesi**

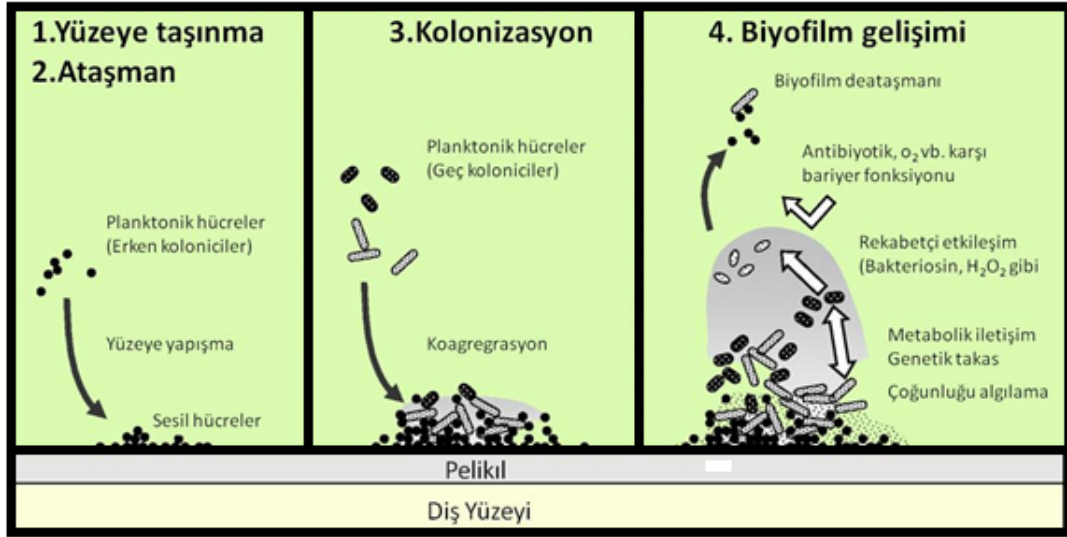
Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir. Grafen oksit C:O oranı 3 den düşük ve tipik olarak 2 ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içerir [5]. Grafenin yüksek miktarlarda üretimi için ön plana çıkan yöntemlerden biri grafitten kimyasal prosesler ile üretilen grafen oksitin çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir [6]. Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammadresi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir [7].

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Kronik orta kulak ventilasyon tüpü enfeksiyonlarında biyofilm oluşumunda gözlemlenen sonuçlar doğrultusunda biyofilmler, yüzey üzerinde biriken polimer kaplı mikrop topluluklarıdır.

Barakate ve diğerleri yapmış oldukları incelemelerde bakterilerin genel olarak %99'undan fazlasının biyofilmlerin yüzeylerinde yetiştiklerini gözlemlemiştir. Bu gözlemler sonucunda biyofilmlere uygulanan mikroskopik ve moleküler tekniklerin uygulanması biyofilmlerin yapısını bileşimlerinin ve faaliyet alanlarının gözlemlenmesinde bir devrim kabul edilebilecek sonuçlar elde edilmiştir.

Genel anlamda akut enfeksiyonların anlaşılmasında planktonik yani serbest yüzen bakteri formlarına rastlanmasına rağmen biyofilmlerin kronik enfeksiyonlarda gelişiminin daha net gözlemlendiği görülmüştür. Barakate ve arkadaşları orta kulakta ventilasyon tüpünde biyofilm oluşumunu beş yaşında bir çocuğun kullanmış olduğu bir ventilasyon tüpünü dışarı çıkararak incelemiştir. Bu incelemede taramalı elektron mikroskopu kullanarak görüntüler üretilip mikroskopik görüntüsündeki yüzey işlemlerini incelemişler ve biyofilm oluşumunun rolünü ele almışlardır. Bu incelemede yapmış oldukları mikrobiyolojik analizde *Pseudomonas aeruginosa* bakterisini tespit etmişlerdir. Ventilasyon tüpünün çıkarılmasında ise enfeksiyonun çözülmesini ve timpanik membranın iyileşmesinde kolaylık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ventilasyon tüpünü çıkarmadan tek başına yapılan antibiyotik tedavisinin başarısız olduğunu ve bunun asıl sebebinin ventilasyon tüpünde meydana gelen biyofilm oluşumunun sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir. Barakate ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada birçok cihazla ilişkili ve kronik enfeksiyonlara neden olan organizmaların cihazların içinde veya üzerlerinde biyofilmlere tutunarak büyüdüğü gözlemlenmiştir. Yapmış oldukları çalışma ile kronik ortak kulak akut hastalığında ventilasyon tüplerinde bulunan enfeksiyonların biyofilm oluşumunda rol gösterdiğini incelemiştir.



**Şekil 3.** Biyofilm Oluşumunun Üç Aşaması : Bakterilerin Tutulması, Kolonilerin Büyümesi ve Kompleks Biyofilm Yapılarının Oluşması

Biyofilmlerin antibiyotiklerle yapılan tedavide direnç göstermelerindeki sebebin kronik orta kulak akut hastalığında ventilasyon tüplerinin sorunlu olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda antibiyotik tedavisinin bakterileri öldürse dahi biyofilm hücrelerini öldürmediğini görmüşlerdir [8].

Biyofilmler bakterilere direnç ve savunma gibi farklı avantajlar sağlamaktadır. Biyofilmlerin bakterilere sağlamış olduğu bu özellikler sebebi ile oluşan hastalıklarda tedavilerinin oldukça güç olduğu gözlemlenmiştir. Aslında birçok cihazla ilişkili ve bu cihazlardaki biyofilmlerde bakterilerin tutulması sebebiyle biyofilmlerin gelişimlerinin daha hızlı olmasından dolayı tedavilerdeki güçlük meydana gelmesindeki nedenlerden en tetikleyicisi budur [9]. Biyofilmlerin kronik otitis media kronik tonsillit ve koleste atom gibi enfeksiyonlarda büyük etki yarattığı gözlemlenmiştir.

Rayner ve arkadaşları ise otitis media da bakteri biyofilmlerini çocuk çağındaki bireylerde önemli derecede işitme kaybına sebebiyet verdiğine karar vermişlerdir. Standart kültür yöntemlerini kullanarak siteril olan pediatrik orta kulak akut kulak enfeksiyonlarında aktif organizmaların mevcut olup olmadığını tespit etmişler ve bu çalışma ile siteril orta kulak enfeksiyonlarının önemli derecede sayılacak yüzdeliğinde bakteriyel biyofilm oluşmasına neden olduğunu teyit etmişlerdir. Efüzyonlu otitis media (OME) hastalarında yapmış oldukları incelemelerde canlı metabolik olarak aktif ve bozulmamış organizmaların varlığını görüntülemişlerdir.

Otitis media da kulak arkasında önemli derecede biyofilm oluşmasının fazla olduğunu ve bu sebepten dolayı hastalıkta tek başına iyileşmenin güç olduğunu gözlemlemişlerdir [10].

Post ve arkadaşları çocuk çağındakilerden çıkarılan timpanostomi tüplerini incelemişlerdir. Bu incelemelerinde sağlam ve güçlü biyofilmlerin mevcut olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu gözlemler sonucunda ise biyofilmlerde yapılan antibiyotik tedavisine karşı direnç gösteren agregaların OMD ve orta kulak ventilasyon tüplerinde önemli bir etiyolojik rol oynadığına dair çıkarılan hipotezleri güçlendirmektedir [11].

Berry ve arkadaşları Staphylococcus aureus ile invitro kuluçka işleminden sonra biyofilm oluşumuna olan direnç için üç adet tüpü karşılaştırmışlardır. Karşılaştırmış oldukları tüplerde filoroplastik tüplerde yüzey tedavisi yaptıklarında hem S aureus hem de P aeruginosa tarafından biyofilmler geliştirmişlerdir. Ve bu bakterilerin biyofilm oluşumundaki etkisi geliştirmiş oldukları tüp ile engellediklerini fark etmişlerdir. Bu çalışmaları ile hem biyofilm yapışmasını önlemede hem de yüzeye yapışma özelliklerini antibakteriyel tedavilere göre yapılan çalışmalarda faydalı olduklarını göstermişlerdir [12].

Costerton ve arkadaşları biyofilm varlığını mukoid salgıları ve tıpalardaki temizlenmelerin geciktirdiğini ve iyileşme katedebilmeleri için tıbbi cihazların dış ortama çıkarılması gerektiğini savunmaktadır. Savunmuş oldukları bu hipotezde orta kulak ventilasyon tüplerini dış ortama çıkardıklarında hem enfeksiyonların çözülmesini hem de timpanik membranların iyileşmesinde kolaylık sağladığını göstermişlerdir [13].

Biedlingmaier ve arkadaşları düz silikon ve gümüş oksitin timpanostomi tüplerinde biyofilm oluşumunu incelemişlerdir. Yapmış oldukları incelemelerde timpanostomi tüplerinde biyofilm oluşmasında yüzey karakteristiklerin ve biyofilmlerin göstermiş oldukları direnci engellenebileceğini görmüşlerdir [14].

Chul ve arkadaşları iyon bombardımanı yapılan timpanostomi tüplerinin siprofloksasine dirençle psodomonas aeruginosa (CRPA) karşı biyofilm oluşumuna karşı olan etkileri incelemişlerdir. Bu incelemeler sonucunda biyofilm oluşumuna karşı direnç gösteren birçok malzeme ve yüzey hazırlığını tespit etmişlerdir. Bu

tespitler sonucunda direnç gösteren malzemelerin floroplastik, silikon, titanyum ve paslanmaz çeliğin en sık kullanılan malzemeler olduğunu belirlemiştir [15].

Bielinski ve arkadaşları teorik olarak incelediklerinde bir yüzeyin pürüzsüz olduğunda bakteri birikmesinin ve biyofilm oluşmasının daha az olduğunu gözlemlemiştir. Yapmış oldukları iyon bombardımanı çalışmasında ise bu çalışmanın sürtünmeyi belirli bir biçimde düşürdüğünü görmüşlerdir. Bu görmüş oldukları etkinin ise polimer olan materyallerin hem sertliğin hem de ıslana bilirliğinin artması ile açıklamışlardır. Bielinski ve arkadaşları yapmış olduğu incelemelerde bakteri biyofilm oluşumunu timpanostomi tüpünün yerleştirilmesinden sonra daha fazla olduğunu ve hastalar üzerinde daha fazla kalıcı hasar bıraktığını gözlemlemiştir. Bundan dolayı biyofilm oluşumu olan tüplerin belirli kullanımdan sonra çıkarılması gerektiğini ya da değiştirilmesi gerektiğini savunmaktadırlar. Aksi takdirde hastada kalıcı komplikasyon riskinin arttığını savunmaktadırlar [16].

Saidi ve arkadaşları ise iyon bombardımanı yapılan silikonu biyofilm oluşumuna dirençli olduğunu gözlemlemiştir. Fakat yapmış oldukları çalışmada iyon bombardımanında CRPA'nın biyofilm oluşumuna direncinin yüzeyi pürüzlü olan silikon timpanostomi tüpünde etkisiz olduğuna, bu etkinin timpanostomi tüpünün pürüzsüz olan yüzeylerde ise daha iyi özellikler gösterdiğini görmüşlerdir. Buna istinaden ise fluoroplastik timpanostomi tüpünün biyofilm oluşumuna karşı bir direnç göstermediğini fark etmişlerdir [17].

Karlan ve arkadaşları Antibiyotiklere direnç gösteren biyofilm oluşumlarının engellenmesi için antimikrobiyal ve antiseptik yöntemlerle yapılan kaplamalarda daha çok aktif yüzey düzgünlüğü gerekli olduğunu savunmaktadırlar [18].

Jang ve arkadaşları ise bakteriyel biyofilm oluşunun timpanostomi tüpünü yerleştirilmesinden sonra kalıcı bir otorinin görülme sıklığını incelemişler ve bu incelemelerde staphylococcus aureus biyofilm oluşumunun etkisini incelemişlerdir. Jang ve arkadaşları bakteriyel biyofilm oluşumunda timpanostomi tüpünün yerleştirilmesi sonucunda daha yüksek biyofilm oluşumunu belirlendiğini görmüşlerdir. Timpanostomi tüplerinin malzemesinin işitsel olarak tedavilerde önemli bir etkisi olduğunu savunmaktadırlar. Yapmış oldukları çalışmada ise uygun



malzemelerle kaplanan tüplerin staphylococcus aureus biyofilm oluşumuna direncinin fazla olduğunu belirtmişlerdir [19].

Chole ve arkadaşları silikon timpanostomi tüplerinde gümüş oksitin dâhil edildiğinde biyofilm oluşumunun azalma oranını incelemişlerdir. Yapmış oldukları bu incelemede gümüş oksit kullanımının timpanostomi tüplerine hali hazırda yerleşmiş olan bakterilerin enfeksiyon oranının önemle azalttığını görmüşlerdir [20].

Carolyn ve arkadaşları ise timpanostomi tüpünün yüzey değişikliklerinin biyofilm oluşumundaki etkiyi incelemişlerdir. Bu inceleme ile ise silikon timpanostomi tüplerinde biyofilm oluşumunda piyasada bulunan yüzey kaplamalarının bir önlem olup olmayacağını tespit etmek istemişlerdir [21].

Antonelli ve arkadaşları ise kullanmış oldukları yöntemlerde polivinilpirrolidon (PVP) ve gümüş oksitli ya da gümüş oksit içermeyen silikon timpanostomi tüplerinin insan plazmasına maruz bırakmışlardır. Yapmış oldukları bu yöntemde P. Aeruginosa ve S. Aureus bakteriyellerinin etkilerini incelemişlerdir. Bu incelemelerde ise bakteriyellerin etkisini azaltmak için yöntemlerde antibiyotik kullanımını da denemişlerdir. Bu denemelerin sonucunda biyofilm oluşumunu bakteri sayılarını ölçerek ve yapmış oldukları numuneleri taramalı elektron mikroskobu üzerinde incelemeler sağlayarak değerlendirmişlerdir [22].

Dunkirk ve arkadaşları Yapmış oldukları incelemelerde PVP ve gümüş kaplama olan P. Aeruginosa biyofilm oluşumunun silikon timpanostomi tüplerinde azaldığını fark etmişlerdir. Fakat PVP ve gümüş oksit kaplamalarını bir arada kullanılmasını biyofilm oluşumuna karşı fazla bir direnç geliştirmediğini görmüşlerdir [23].

Biedlingmaier ve arkadaşları PVP ve gümüş kaplamalarının bir arada kullanılmasının P. Aeruginosa etkisini azalttığını ancak silikon timpanostomi tüplerinde S. Aureus biyofilm oluşumunda bir etkisi olmadığını görmüşlerdir. PVP gibi biyofilm oluşumuna direnç gösteren timpanostomi tüplerinin yüzey kaplamalarını klinik olarak incelenmesini düşünmektedirler [24].

Haekyun ve arkadaşları ise akut timpanostomi tüpünü otesinde çoğunlukla üs solunum yollarındaki enfeksiyon ile yaygın bir problem haline geldiğini

keşfetmişlerdir. TT olan çocuklarda akut otitis media akut otore varlığı tespit edilmiştir [25].

Donlan ve arkadaşları ise yapmış oldukları bu tespitlerde bakteriyel biyofilm oluşumuna en fazla TT lerin bulunmuş olduğu yerlerde meydana gelen enfeksiyonların neden olduğunu saptamışlardır. Bu çıkarımlar sonucunda ise biyofilme bulaşan bir TT genellikle ya çıkarılmalı ya da değiştirilmelidir. Aksi takdirde bu işlemler yapılmadığında hastanın olası kalıcı hasar geçirmesine neden olacağını farketmişlerdir. Bu farkındalıklar sonucunda günümüzde olan tedavilerin başarısız olduğunu kanıtlamışlardır [26].



### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

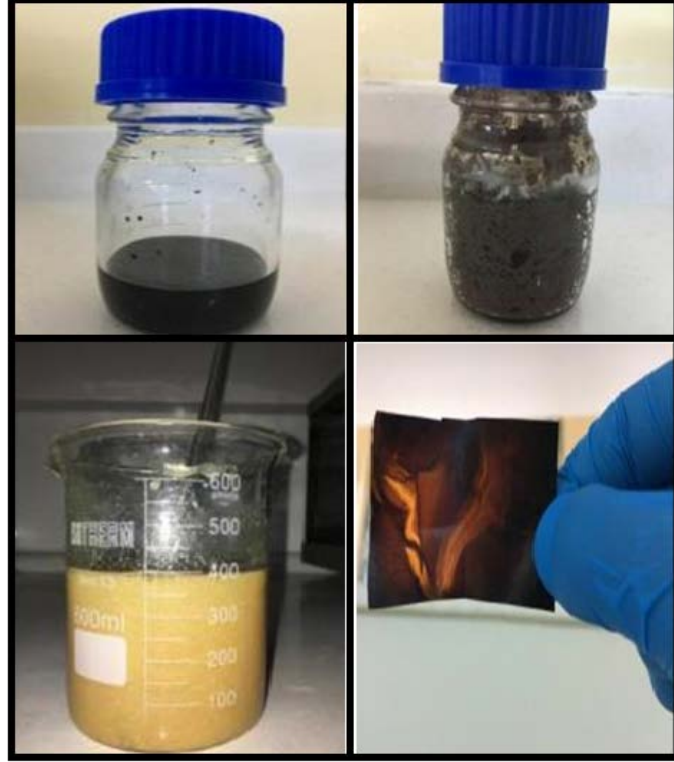
#### 3.1. Grafenin Sentezi

Bu tez çalışmasında, grafen oksit (GO), Marcano vd., (2010) tarafından önerilen iyileştirilmiş Hummers metodu kullanılarak sentezlenmiş olup sentez basamakları Şekil 4’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir [27].

- İlk olarak 9:1 oranında Sülfürik asit-Fosforik asit/permanganat ortamında ağır oksidasyona maruz bırakılan 20 mikron altı grafit, peroksit ortamında grafen oksit nanoşeritlere dönüştürülmüştür. Bu yöntemde; 360 ml derişik  $H_2SO_4$  40 ml  $H_3PO_4$  karıştırılarak homojen bir çözelti oluşturulmuştur.
- Çözeltinin içerisine 3 g toz halindeki grafit eklenerek karıştırılmaya devam edilmiş elde edilen bu karışım, manyetik bir ısıtıcı yardımıyla yaklaşık  $80^{\circ}C$ ’de 6 saat boyunca ısıtılmıştır.
- Daha sonra karışımın oda sıcaklığına soğutulması sağlanmış karışım soğuyunca üzerine 1 L saf su eklenerek, bir gece ısıtılmadan karıştırılmıştır karışım süzöldükten sonra içindeki asit kalıntılarını uzaklaştırmak için saf suyla yıkanarak tekrar süzölmüştür.
- Ortaya çıkan yarı oksitlenmiş grafit, kurutulduktan sonra, tam olarak oksitlenmesi için, içerisine 250 mL  $H_2SO_4$  eklenmiştir.
- Karıştırma işlemi devam ederken bu çözeltinin içerisine 18 g  $KMnO_4$  kademeli olarak eklenerek  $35^{\circ}C$ ’de 4 saat boyunca karıştırılmıştır.
- Süre tamamlanınca, çözelti üzerine 500 ml saf su eklenerek soğutulmuştur. 500 ml saf su ilavesinden sonra karışım 2 saat boyunca karıştırılacak ve üzerine tekrar 1,5 L ilave saf su eklenmiştir.
- Çok kısa bir süre sonra, çözelti içine 40 ml %30’luk  $H_2O_2$  eklenerek karışımın renginin parlak sarı olduğu ve kabarcıklar çıktığı gözlenmiştir.
- Karışım süzölerek, içindeki metal kirliliğinin giderilmesi için 0,1 M HCl ile 4 defa yıkanarak saflaştırılmıştır.

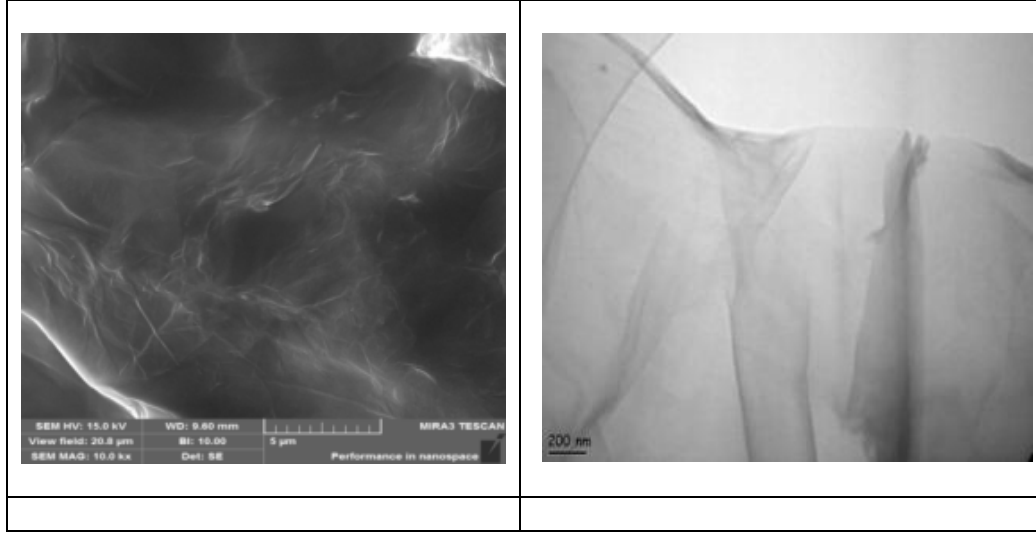
- Ardından 1 L saf suyla tekrar yıkanana kahverengimsi çökeleğin süzüntü pH'sının 7 olması ve hava ortamında kuruması sağlanmıştır.

Grafen oksidin karakteristik morfolojik özelliği olan “saydam, bulutumsu, kırılğan ve buruşmuş” bir veya birkaç katmanlı düzlemsel görüntüsü Şekil 4’de açıkça görülmektedir.



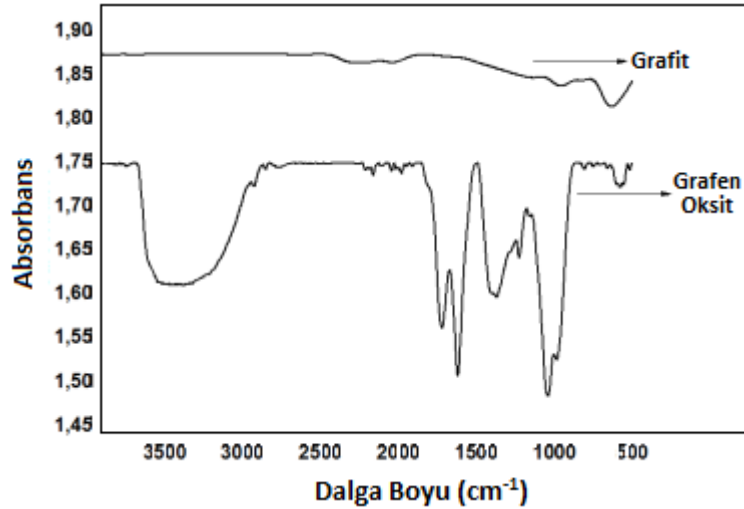
**Şekil 4.** İyileştirilmiş Hummers Metodu İle Grafen Oksit Nano Parçacıkların Sentezlenmesinde İzlenen Yöntemin Görsel Tablosu

Şekil 5’de (a) ve (b) sırası ile iyileştirilmiş Hummers metodu ile sentezlenen Grafen oksit nanoparçacıklarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) elde edilen görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 5.** İyileştirilmiş Hummers metodları ile sentezlenen Grafen oksit nanoparçacıkların (a) SEM ve (b) TEM görüntüsü

Grafitin ve grafen oksidin infrared spektrumları Şekil 6’da gösterilmiştir. Grafen oksidin infrared spektrumunda gözlemlenen  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1168$  ve  $1030\text{ cm}^{-1}$  deki bandlar, grafen oksitteki oksijen içeren fonksiyonel gruplarını belirtmektedir. Bu spektruma bakıldığında,  $1740\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik C=O (-COOH) ve  $3350\text{ cm}^{-1}$  deki -OH gerilme titreşimleri grafen oksidin sentezlendiğini doğrulamaktadır.  $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  civarında ise C-O-C simetrik gerilimine ait pik yer almaktadır.



**Şekil 6.** Grafit ve Grafen Oksidin IR Spektrumları.

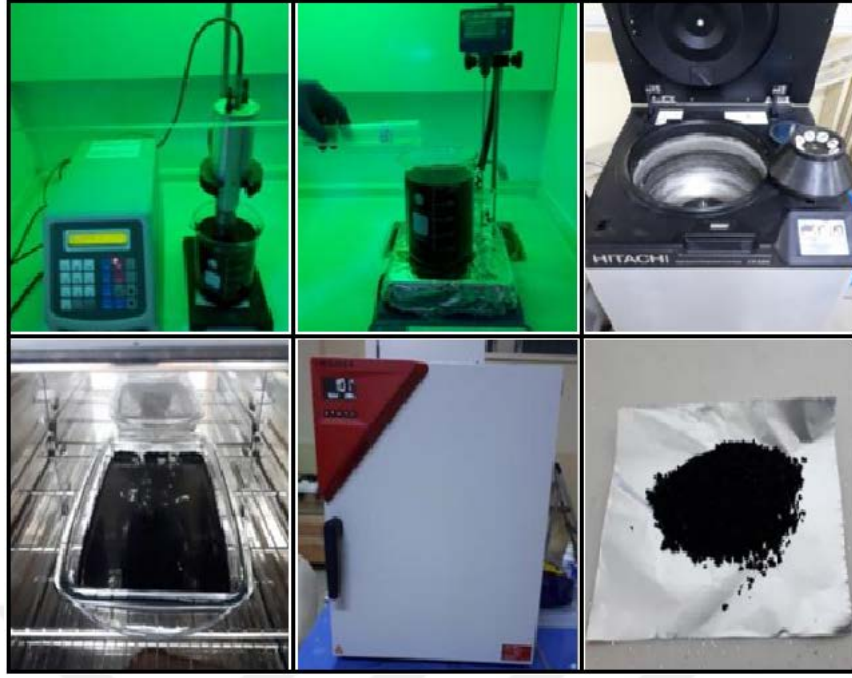
### 3.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Nano Parçacıklarının Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu

Literatürde “reduced” grafen olarak isimlendirilen indirgenmiş grafen oksit, rGO, grafen oksitin kimyasal, termal ve mikrodalga yöntemleri ile grafene indirgenmesi işlemine dayanmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksitin fonksiyonel (-OH, -COOH) grupların elimine edilmesine dayanmakta olup bu çalışmada grafen oksitin indirgenmesinde sırası ile şekil 7 ve 8 de gösterilmiştir. Şekil 7 ve 8’de sentez basamakları detaylandırılan mikrodalga ve kimyasal yöntem kullanılmıştır. Fonksiyonel grupların elimine edilmesinde, ya oksijen içeren gruplar uzaklaştırılmakta veya uzaklaştırmadan sonraki alanlar yeniden düzenlenerek uzun dizili bir konjüge yapıya onarılmaya çalışılmaktadır.



**Şekil 7.** İyileştirilmiş Hummers Metodu ile Sentezlenen Grafen Oksit Nanoparçacıkların Mikrodalga Yöntemi ile İndirgenmesinde İzlenen Yöntem

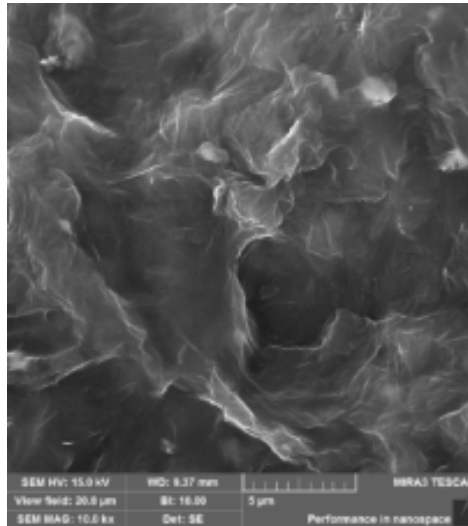
İndirgenmiş GO başlıca ısı, mikrodalga ve foto, kimyasal reaktif, fotokatalizör, elektrokimyasal, mikromekanik bölünme [28] ve çok basamaklı indirgeme mekanizmalarıyla elde edilmektedir. Günümüze kadar literatürde yapılan çalışmalar GO’nun kimyasal indirgenmesinde, hidrojen sülfid, hidrazin, NaBH<sub>4</sub>, dimetilhidrazin ve hidrokuinon indirgeyici ajanları kullanmışlardır [29].



**Şekil 8.** İyileştirilmiş Hummers Metodu ile Sentezlenen Grafen Oksit Nanoparçacıkların Kimyasal Yöntem ile İndirgenmesinde İzlenen Basamaklar

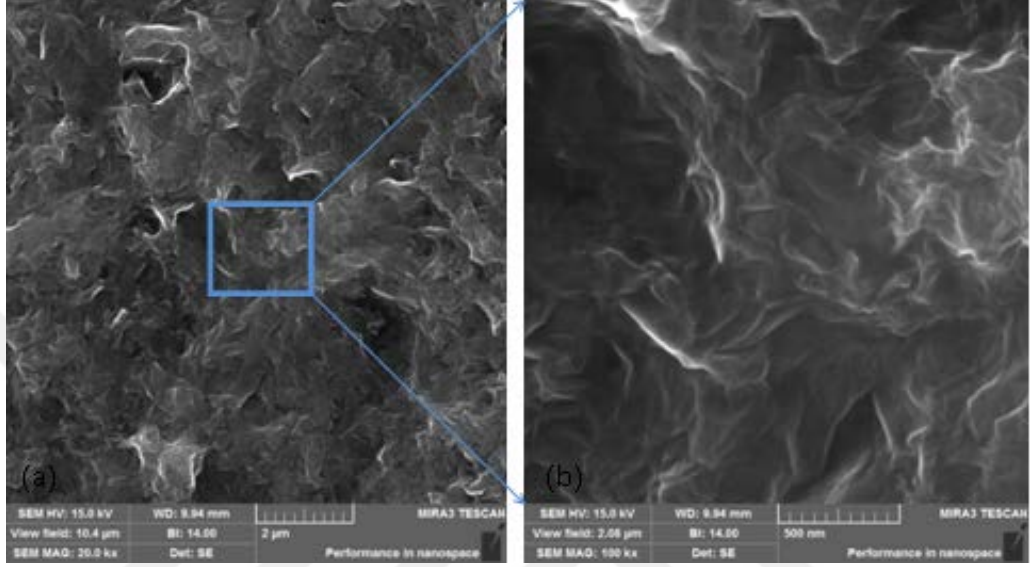
### 3.2. İndirgenmiş Grafen Oksitin Analizleri

Şekil 9 mikrodalga yöntemi ile indirgenmiş grafen oksitin 5 mikronluk büyütme fotosunu göstermektedir. Kısmi aglomerasyon ile birlikte yine daha kalın tabakalı çarşaf tipi yapı burada da görülmektedir. Tabakalaşmanın artmasında çözeltiden yüzeye aktarılan yüksek konsantrasyonun da etkili olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 9.** İndirgenmiş Grafen Oksidin SEM Görüntüsü.

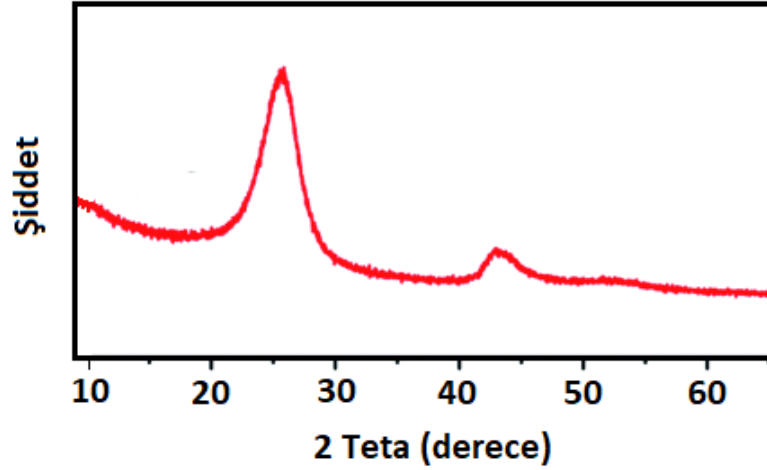
Şekil 10, kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksitin SEM'den elde edilen görüntüsü verilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü üzere küçük büyütmede buruşmuş ve yüksek konsantrasyonda birikmeden olduğu düşünülen tabakalaşma ve aglomerasyon görülmektedir. Yüksek büyütmede, Şekil 10 (b)'de ise bulutumsu yapıda kırışık plakalar şeklinde tipik rGO görüntüsü görülmektedir.



**Şekil 10.** Kimyasal İndirgenmiş GO'nun a) 20kX; b) 100kX Büyütme SEM-SE Görüntüleri

İnce film tabakalarına sahip olması, SEM'de yapılan ikincil elektron incelemesinde keskin köşelerin yakalanmasına ve yüksek büyütmelerde odağın kaybolmasına yol açmaktadır. Ayrıca yüksek büyütmelerde odak derinliği ve inceleme alanı düşük olduğundan dolayı (viewfield-incelenen alan: 2 mikron) tabakaların kırışık kısımları odak dışında kalma eğiliminde ve tek tabakaya yakın şekilde yüzeye temas halinde kontak almaktadır. Grafen bilindiği üzere çok yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir fakat bu denli düşük tabakalı ve Au-Pd kaplama olmaksızın SEM alındığında yüzeye teması net olarak (tüm yüzeyin dokunması veya tabakalı kaplama ile doğal yük uygulanması veya Au-Pd kaplama yoksa)iletken altlığa değmeyen yerlerde (üst beyaz görünen uçlarda) şarj etme ihtimali yine de bulunmaktadır

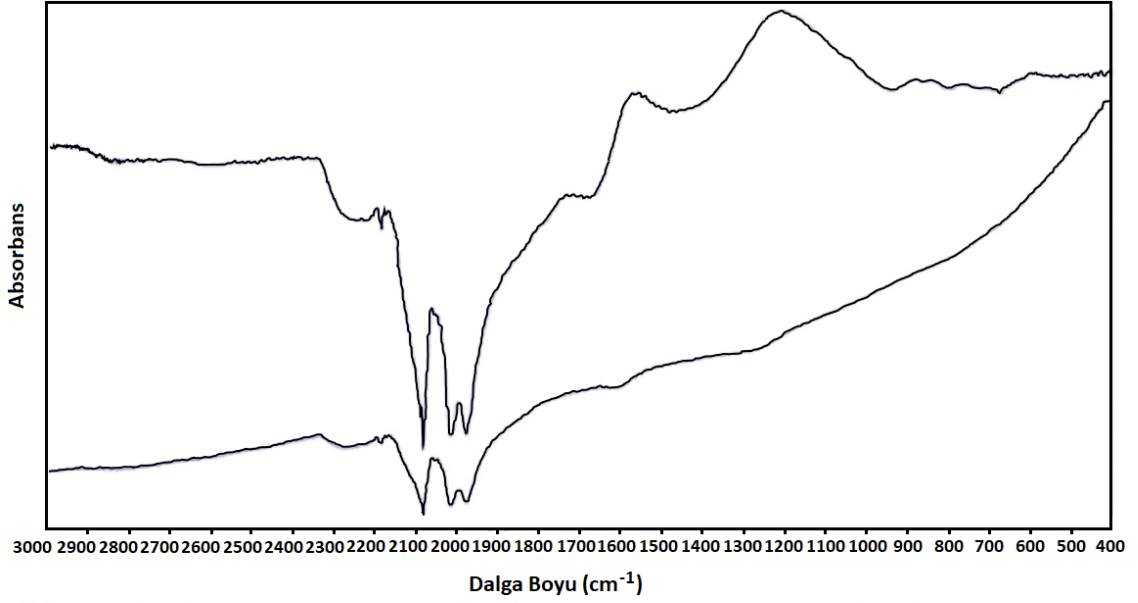




**Şekil 11.** Kimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksitin X-ışınları Difraksiyonu

Şekil 11 kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksidin X-ışını desen analizini göstermektedir. Şekil 11’de görülen indirgenmiş grafen oksitin bazal hegzagonal piki (0001) düzlemine aittir. Düzleme uygulanan Rietveld analizinden elde edilen sonuca göre ortalama kristalit boyutu yani tabaka kalınlığı 1.2nm olarak ki bu da yaklaşık 4 tabakalık bazal düzleme denk gelmektedir. İndirgenmiş grafenoksitin saf tek tabakalı yapısı gereği 26°’deki pik ana pik olarak yayvan nano boyutu belirtir şekilde oluşmuştur. Ayrıca 42°’de oluşan asimetric pik de grafenin tabakaları arası karmaşık yönlendirmesinden oluşmuş düşük şiddetli (111) düzlem pikidir.

Şekil 12, kimyasal (üstte) ve mikrodalga yöntemleri (altta) kullanılarak indirgenmiş grafen oksitin FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrum) analizini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere önceden GO’da belirlenen OH pikleri tabakalar arası su moleküllerini temsil etmekte iken burada indirgeme sonucunda önemli bir oranda OH eliminasyonu yapılmış ve yapı birkaç tabaka veya tek tabaka grafene dönüştürülmüştür. Bununla birlikte parmak izi olarak ifade edilen C-C, C-O-C asimetric ve simetric titreşimleri ile C-H asimetric yayvan düşük titreşim pikleri de ana yapıyı oluşturmak üzere belirlenmiştir. Burada vurgulanması gereken nokta karbon molekülleri arasında van der Waals bağları ile tutunmuş zayıf su moleküllerinin uzaklaştırılıp yapının 2 boyutlu grafen (rGO) yapısına dönüştürülmesiyle özelinde bizim projemiz için kaplamalarda uniforme ve genelde de elektriksel özelliklerde nano boyutta boyutlu yapı eldesi ile ileri derece bir iyileşme görülmesidir.



**Şekil 12.** Kimyasal (üstte) ve mikrodalga yöntemleri kullanılarak indirgenmiş grafen oksitinin FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrum) analizi

### **3.4. Karbon Nanotüp Nanoşerit (Ribbon) ve İndirgenmiş Ribbon Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu**

Literatürde Ribbon olarak adlandırılan karbon nanotüp nanoşerit tek ve/veya çok duvarlı karbon nanotüplerin boylamasına açılması ile edilen iki boyutlu düzlem şeklindeki grafen tabanlı nanomalzemelere verilen isimdir. Bu çalışma kapsamında, karbon nanotüp nanoşerit nanoparçacıklar uzunluğu  $L=0.5-2 \mu\text{m}$  ve dış çapı  $D=20-30\text{nm}$  aralığında değişen çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) iyileştirilmiş Hummers metodu ile boylamasına açılması ile sentezlenmiştir. Belirtildiği üzere Ribbon nanoparçacıklar karbon nanotüplerin iyileştirilmiş Hummers metodu (32) ile boylamasına açılması ile sentezlenmiştir. Bir önceki bölümde iyileştirilmiş Hummers metodu detaylı olarak anlatıldığından bu bölümde kısaca özetlenecektir.  $L=10-30 \mu\text{m}$  uzunluğundaki ve  $D=20-30 \text{nm}$  dış çapa sahip 1 gr çok duvarlı karbon nanotüp 9:1 oranında Sülfürik asit-Fosforik asit/permanganat içeren 120 ml asit çözeltisi içerisinde ağır oksidasyona maruz bırakılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpleri içeren bu karışım manyetik bir ısıtıcı yardımıyla yaklaşık  $80^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından karışım üzerine 1 L DI su eklenerek bir gün boyunca sonifikasyon banyosunda karıştırılmıştır. Karışım içerisinde asitin uzaklaştırılması için, karışım 3 defa saf su ile yıkanarak süzülmüştür. Daha sonra karışım içerisinde 6 g  $\text{KMnO}_4$  kademeli olarak eklenerek  $35^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır.

Çözelti üzerine 500 ml saf su eklenerek 2 saat boyunca karıştırılmış ve içerisine 40 ml %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek karışımın renginin parlak sarı olduğu ve kabarcıklar çıktığı gözlenmiştir. Karışım süzülerek, içindeki metal kirliliğinin giderilmesi için 0,1 M HCl ile 4 defa yıkanarak saflaştırılmıştır. Ardından 1 L saf suyla tekrar yıkanana kahverengimsi çökeleğin süzüntü pH'sının 7 olması ve hava ortamında kuruması sağlanmıştır.

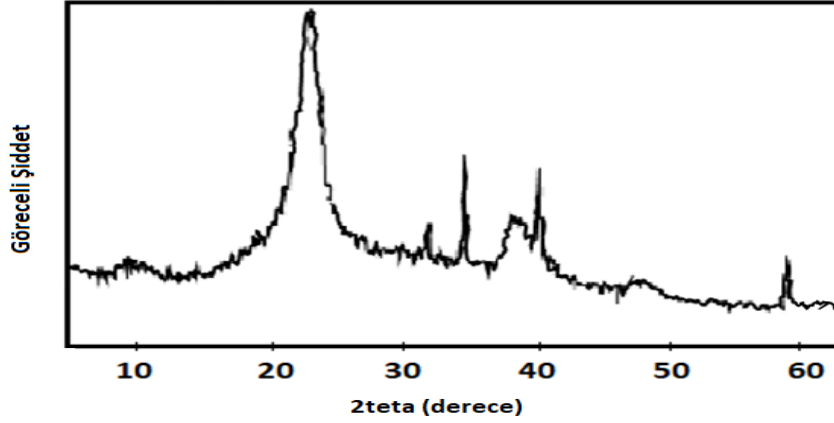
Yukarıda detaylandırılan ve iyileştirilmiş Hummers metodu ile sentezlenen ribbon nanoparçacıkları mikrodalga yöntemi ile indirgenmiş olup indirgenme adımları Şekil 13'de gösterilmiştir. Belirtmek gerekir ki, bundan sonra indirgenmiş ribbon, "*r-ribbon*" olarak simgelenecektir.

Şekil 13 ribbon nanoparçacıkların 20 mikron büyütme altındaki SEM fotolarını göstermektedir. MWCNT'den açılarak unzip yapılan ribbonların kaplama sonrası sarmal bir şekilde yapıda çoğalması ve tabakalaşması düşünülmektedir. Ayrıca şekilden açıkça görüleceği üzere sarmal yapı boylamasına açılmıştır.



**Şekil 13.** Ribbon Nanoparçacıkların SEM Görüntüsü.

Şekil 14'de indirgenmiş ribbonun X-ışını desen analizini göstermektedir.



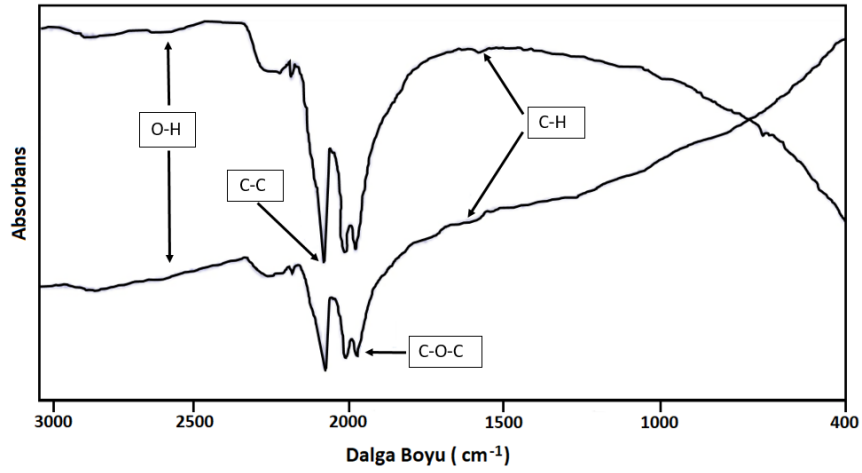
**Şekil 14.** İndirgenmiş ribbonun X ışınları difraksiyon paterni

Şekil 15’de görüldüğü üzere indirgenmiş ribbonda 26°’de ana pik karbon nano tüplerin (0001) pikine karşılık gelen bazal düzlem pikidir. Ayrıca 44°’deki keskin pik ise yine karbonun kübik fazındaki (111)düzlemine ait piktir.

Yapı plakasal olduğundan dolayı ana pik 26°’de yayvan bir bazal düzlem piki çıkmış ve Rietveld FWHM (Full Width at HalfMaxima) Orta Yükseklikteki En Geniş bölge analizinden de ortalama d mesafesi ise 1.1nm çıkmıştır ki bu da yaklaşık 3 tabakalık bir kalınlığa karşılık gelmektedir.

Üretilen indirgenmiş grafenin ve MWCNT (çok duvarlı karbon nano tüpün açılmasıyla elde edilmiş yapı da diğer bulgularla uyuşmaktadır. 42°’deki yayvan pik grafenizasondan dolayı oluşan plakaya dik düzlemden gelen (111) yansımasıdır ve 35° ve 38°’deki pikler de yine karbolit ve fullerit yapılar olup hegzagonal karakterlidir.

Şekil 15’de, indirgenmiş ribbon (altta) ve sıvı faz eksfoliasyon ile üretilen grafenin (üstte) FTIR spektrumu analizini göstermektedir. Şekil 12’de indirgenmiş grafen oksidin FTIR analizinde olduğu gibi C-C, C-H ve C-O-C simetrik ve asimetrik ikili bantların varlığında karakteristik grafen oluşumu gözlemlenmektedir. Sıvı faz ile üretilen grafenin indirgenmiş ribbon göre farklılıklar 3550 cm-1’deki yayvan ve düşük miktarda OH pikleridir ki bu da zaten sıvı ortamda karıştırma ve kesme ile üretilen grafende kalması muhtemel tabakalar arası su olarak belirlenmiştir.



**Şekil 15.** İndirgenmiş ribbon (altta) ve sıvı faz eksfoliasyon ile üretilen grafenin (üstte) ve FTIR spektrumu

İndirgenmiş ribbonun spektrumu ise geniş C-O-C karakteristik simetrik ve asimetrik çift spektrumla ifade edilmekte olup, CNT'nin açılmasıyla tabakalar arasındaki OH bağlayıcıların eliminasyonu yüzünden OH piklerine raslanmamıştır.

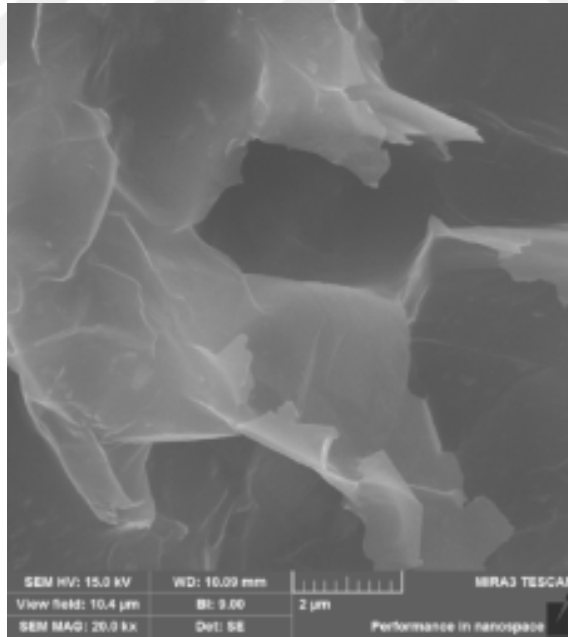
### 3.5. Sıvı Faz Eksfoliasyonile Grafen Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Günümüze kadar literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda sıvı faz eksfoliasyon yöntemi ile daha ucuz, daha kolay ve ölçeklendirilebilir oksijen grubu içermeyen, hasarsız ve az tabakalı grafen sentezlenmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir [30,31,32,33,34]. Sıvı faz eksfoliasyonu,

- i) Grafitin uygun bir taban akışkanı içerisinde dağıtılması,
- ii) Ultrason ve/veya mekanik parçalayıcı karıştırıcı yardımı ile eksfoliasyonu ve
- iii) Saflaştırılması olmak üzere üç ana sentez basamağından oluşmaktadır. [34-38 ]. Sıvı faz eksfoliasyon metodunun en önemli basamağı grafitin taban akışkanı içerisinde dispersiyonudur. Yüzey aktif madde içermeyen çözücüler (N, N-dimethylformamide (DMF); N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)) ve yüzey aktif madde içeren (Sodyum cholate NaC) su tabanlı çözücüler sıvı faz eksfoliasyonda en çok kullanılan akışkanlardır.

Paton ve arkadaşları, mekanik parçalayıcı karıştırıcı yardımı ile sıvı faz eksfoliasyon mekanizmasını yüksek turbulent dağıtıcı enerjinin lokalleştirilmesi ile açıklamışlardır. Bu çalışmada sıvı faz eksfoliasyonu ile az tabakalı grafen nanoyaprak sentezlenmesinde detaylı bir şekilde incelenmiştir. İlk olarak grafit tabakaları nitrik asit ve mikrodalga yardımı ile genişletilmiştir. Ardından 1-50 mg/ml konsantrasyon aralığında genişletilmiş grafit yüzey aktif madde içeren su tabanı nanoakışkan içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra karışım 1-4 saat aralığında ultrason ve mekanik parçalayıcı karıştırıcı ile karıştırılmış ardından süspansiyon 1500 rpm hızında 30 dakika süre ile santrifüj edilerek büyük tabakalı grafen nanolevhaların karışım içerisinde ayrıştırılması sağlanmıştır. Son olarak karışım süzülerek en az 4 kere yıkanıp az tabakalı grafen içeren kek kurutulmuştur. [35]

Şekil 16'da, ev tipi mekanik karıştırıcı yardımı ile elde edilen grafen nanoyaprak SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntü üretilen grafen nanoyaprağın kusur içermeyen kıvrımlı yapıya sahip olduğunu yerel olarak tek tabakalı bölgeler olmasına karşın geneli az tabakalı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 16.** Ribbon nanoparçacıkların SEM görüntüsü.

### 3.6. Nanoparçacık İçeren Kaplama Süspansiyonlarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde sentezlenen karbon tabanlı nanoparçacıkların (GO, rGO, ribbon, indirgenmiş ribbon, grafen) etil alkol, aseton, tetrahydrofuran (THF), tetrahydropyran (THP) içerisine farklı kütleli fraksiyonlarda dağıtılması ile üretilen süspansiyonlarının hazırlanmasında kullanılan makine teçhizat ve deney düzenekleri detaylı olarak anlatılmıştır. Bunlara ilaveten üretilen süspansiyonların kararlılıkları detaylı olarak tartışılmıştır. İstenilen kütlece % fraksiyonlarda süspansiyonların hazırlanabilmesi için taban akışkanı içerisine eklenmesi gereken nanoparçacık miktarı eşitlik (1) yardımıyla hesaplanmıştır. Örneğin: kütlece %1'lik Grafen oksit-etil alkol süspansiyonu için 40 ml etil alkol içerisine eklenmesi gereken GO miktarı eşitlik 1'den 0,3187 gram olarak hesaplanır.

$$\frac{x}{100} = \frac{m_{np}}{m_{np} + (V_t * \rho_t)}$$

x: istenilen kütlece % fraksiyon

$m_{np}$ : nanoparçacığın kütlesi

$V_t$ : taban akışkanının hacmi

$\rho_t$ : taban akışkanının yoğunluğu

Nanoparçacık kümeleşmesini kırmak ve nanoakışkan kararlılığını artırmak için Şekil 14 (b)'de gösterilen 150 W ultrasonik güce ve 40 kHz frekansa sahip Jeitech model sonifikatör banyosu kullanılmıştır. Nanoparçacık içeren süspansiyon akışkanlarının (nanoakışkan) kararlılığı, nanoparçacıkların belli bir süre boyunca durgun taban akışkanı içerisinde çökmeden asılı durumda kalmaları olarak tanımlanmaktadır. Nanoakışkanların hazırlanmasında tüm araştırma grupları tarafından belirtilen ve büyük bir sorun olarak adlandırılan, nanoparçacıkların kümeleşme eğiliminde olmaları ve sonucunda kararlılığın kaybedilerek çökmeleridir. Arzu edilen, istenilen derişimlerde hazırlanan nanoakışkanın uzun süre kararlılığını kaybetmeden taban akışkanı içerisinde asılı halde durmasıdır.

Nanoparçacıkların yüksek enerji yüzeylerinden dolayı kolay kümeleşme eğiliminde bulunmaları, taban akışkanları içerisine çok iyi dağıtılmalarını güçleştirmektedir. Bu nedenle, nanoakışkan araştırmalarında nanoparçacıkların taban akışkanı içerisindeki

Nanoparçacıkların kümeleşmesini kırmak ve taban akışkanları içerisinde dağılımlarını sağlayabilmek amacı ile şu ana kadar literatürde etkin olarak uygulanan üç yöntem bulunmaktadır. Bunlar sırası ile;

- i) Düşük derişimlerde dağıtıcılar veya polimer malzemeler kullanmak,
- ii) pH kontrol etmek ve son olarak
- iii) Belirli bir zaman aralığında sonifikasyon uygulamak. İlk iki yöntem nanoparçacıkların yüzey özelliklerini değiştirilmesine dayanmakta olup günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır.
- iv) Literatürde yapılan çalışmalar ile farklı tip nanoparçacıklar için en uygun dağıtıcıyı ve gerekli optimum derişim miktarları araştırılmış ve raporlandırılmıştır. İkinci yöntem olarak önerilen nanoakışkan pH değerinin kontrol edilerek kararlılığın artırılması, nanoakışkanın belli pH değerleri için zeta potansiyellerinin ölçülmesine dayanmaktadır.

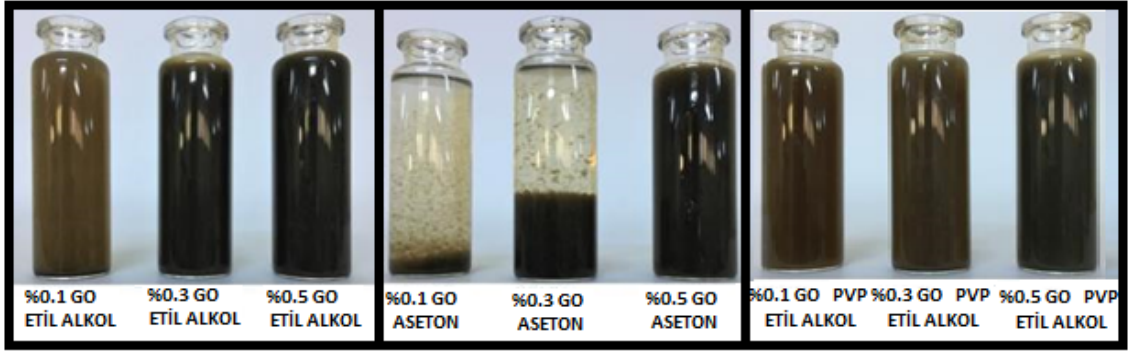
Bu çalışmada, nanoparçacıkların taban akışkanı içerisindeki kararlılığının artırılması için hem polimerik bir malzeme olan polivinylpyrrolidone (PVP) hem de belli bir süre sonifikasyon uygulanmıştır.

Şekiller 18,19,20,21, ve 22'de sırasıyla GO, indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyon ile üretilmiş grafen, çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) etil alkol ve aseton içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile hazırlanan nanoakışkanların vial içerisinde çekilmiş görüntüleri sunulmuştur. Nanoparçacıkların etil alkol ve aseton taban akışkanları içerisinde dağılımlarının sağlanması ve kümeleşmelerinin engellenmesi için her bir nanoakışkan iki saat süre ile sonifikatör ile karıştırılmıştır.

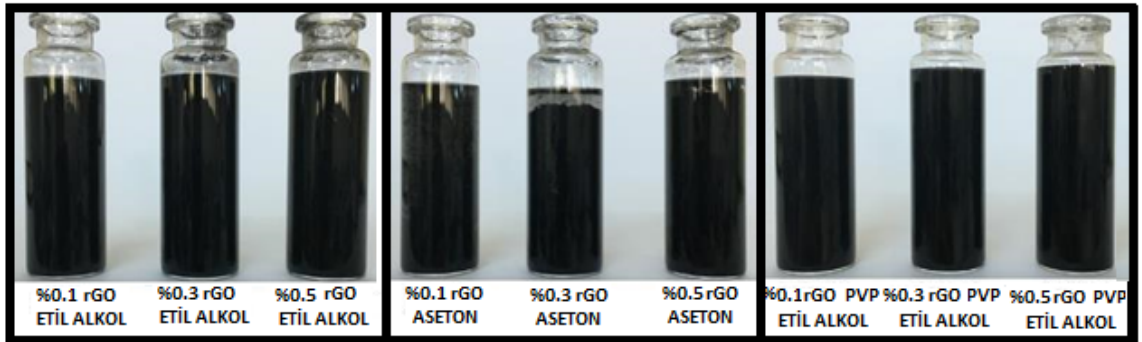


Şekiller ayrıntılı olarak irdelendiğinde şu yargılara varılmıştır:

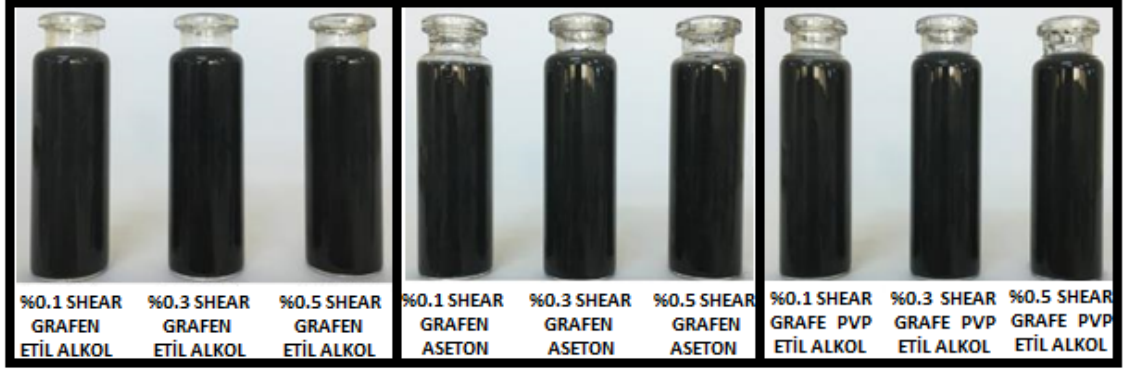
- i) Aseton taban akışkanı içerisine dağıtılan tüm nanoparçacıklar belli bir süre sonunda kararlılıklarını kaybederek çökmüşlerdir.
- ii) Buna karşın etil alkol taban akışkanı içerisinde çok duvarlı karbon nanotüp hariç diğer tüm nanoparçacıklar hazırlanan tüm kütleli fraksiyon oranlarında kararlılıklarını korumuşlardır.
- iii) Kütlece %1 PVP içeren nanoakışkanlar içermeyen süspansiyon akışkanlarına göre sterik etkiden dolayı nanoakışkan kararlılıklarını iyileştirmişlerdir.



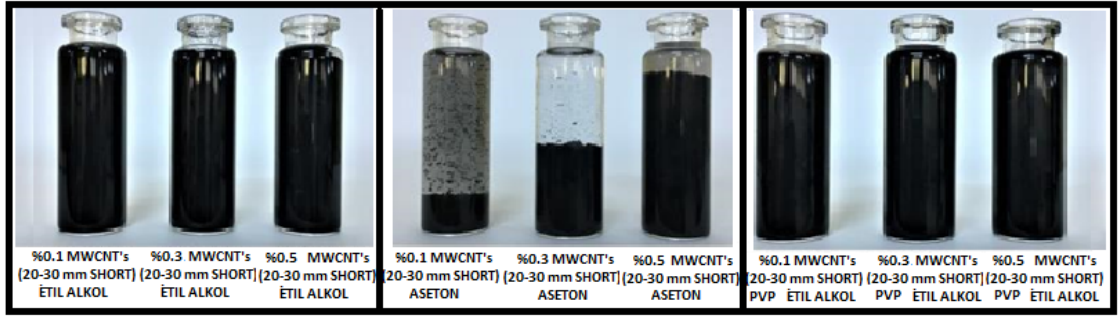
**Şekil 17.** Grafen oksit (GO) nanoparçacıklarının sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polyvinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri



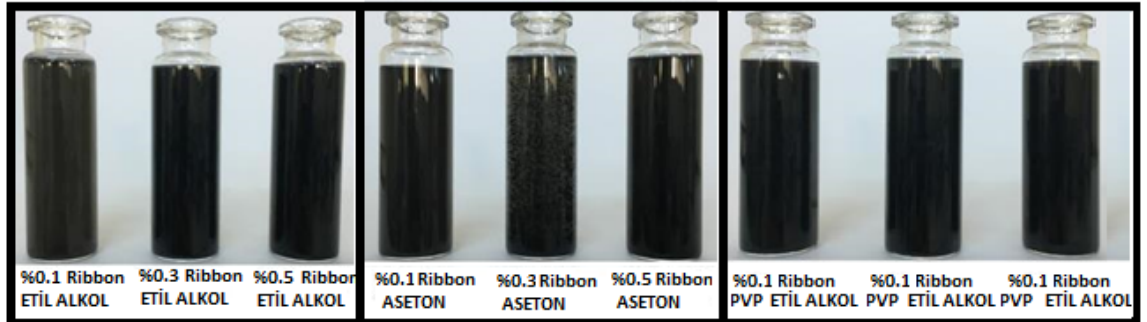
**Şekil 18.** İndirgenmiş grafen oksit (rGO) nanoparçacıklarının sırası ile etil alkol, aseton ve kütlece %1 polyvinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.



**Şekil 19.** İndirgenmiş ribbon (r-ribbon) nanoparçacıkların sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.



**Şekil 20.** Sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen nanoparçacıkların sırasıyla etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri.

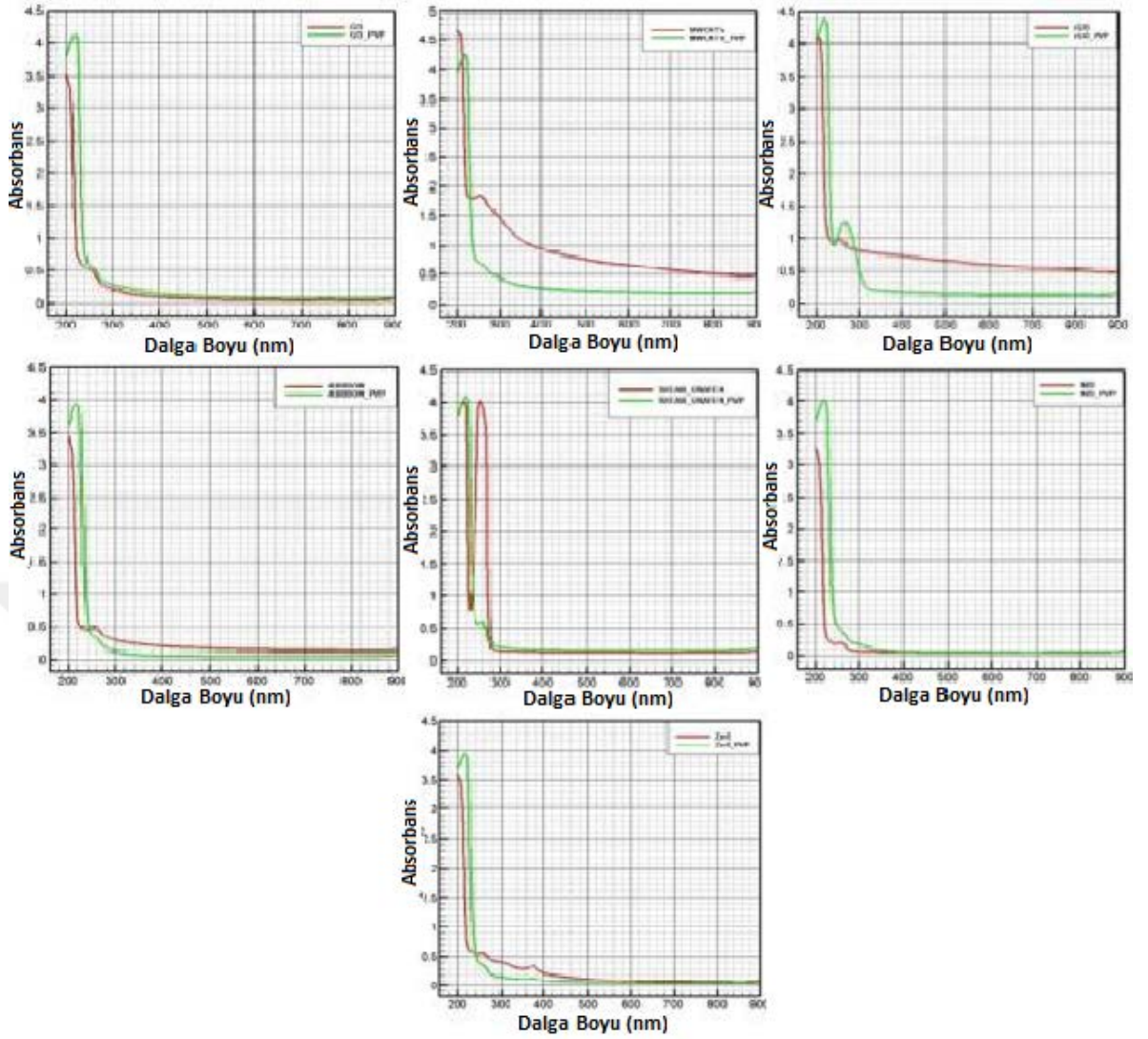


**Şekil 21.** Ticari olarak temin edilen 20-30 nm çap'a sahip çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) nanoparçacıkların sırası ile etil alkol, aseton ve kütlece %1 polivinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.1, %0.3 ve %0.5 fraksiyonlarında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının vial görüntüleri

Tez kapsamında üretilen süspansiyon akışkanlarının dalga boyuna karşı absorbanans değerleri *Shimadzu* marka UV-3600 Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Belirtmek gerekir ki, UV görünür bölge spektrofotometre ile ölçülen ve maksimum absorbanans değerini veren dalga boyu değeri nanoparçacık karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Diğer bir ifade ile farklı tiplerdeki nanoparçacıkların maksimum absorbanans değerini verdikleri dalga boyu değerleri karakteristik olup birbirlerinden farklıdır. Örneğin: GO nanoparçacıkların bilinen en büyük karakteristik özelliği deiyonize su taban akışkanı içerisinde 229-234 nm dalga boyu aralığında maksimum absorbanans değeri vermeleridir.

Şekil 22’de, etil alkol taban akışkanı içerisine 50 µg/ml derişim aralığında proje kapsamında sentezlenen ve ticari olarak temin edilen nanoparçacıkların dağıtılması ile hazırlanan nanoakışkanların absorbanans değerlerinin dalga boyu ile değişimini göstermektedir. PVP’nin absorbanans değerine olan etkisini gösterebilmek amacı ile PVP içeren nanoakışkan sonuçları şekiller içerisine eklenmiştir. Şekil 19’dan açıkça görüleceği üzere nanoparçacıkların PVP içermesi süspansiyon akışkanının maksimum absorbanans değerini çok fazla etkilememesine karşın çok duvarlı karbon nanotüp ve indirgenmiş grafen oksit nanoakışkanlarının 250-900 nm dalga boyu aralığındaki absorbanans değerleri etkilemiştir.



**Şekil 22.** Nanoparçacık içeren süspansiyon akışkanlarının etil alkol taban akışkanı içerisindeki absorbans değerlerinin dalga boyu ile değişimi

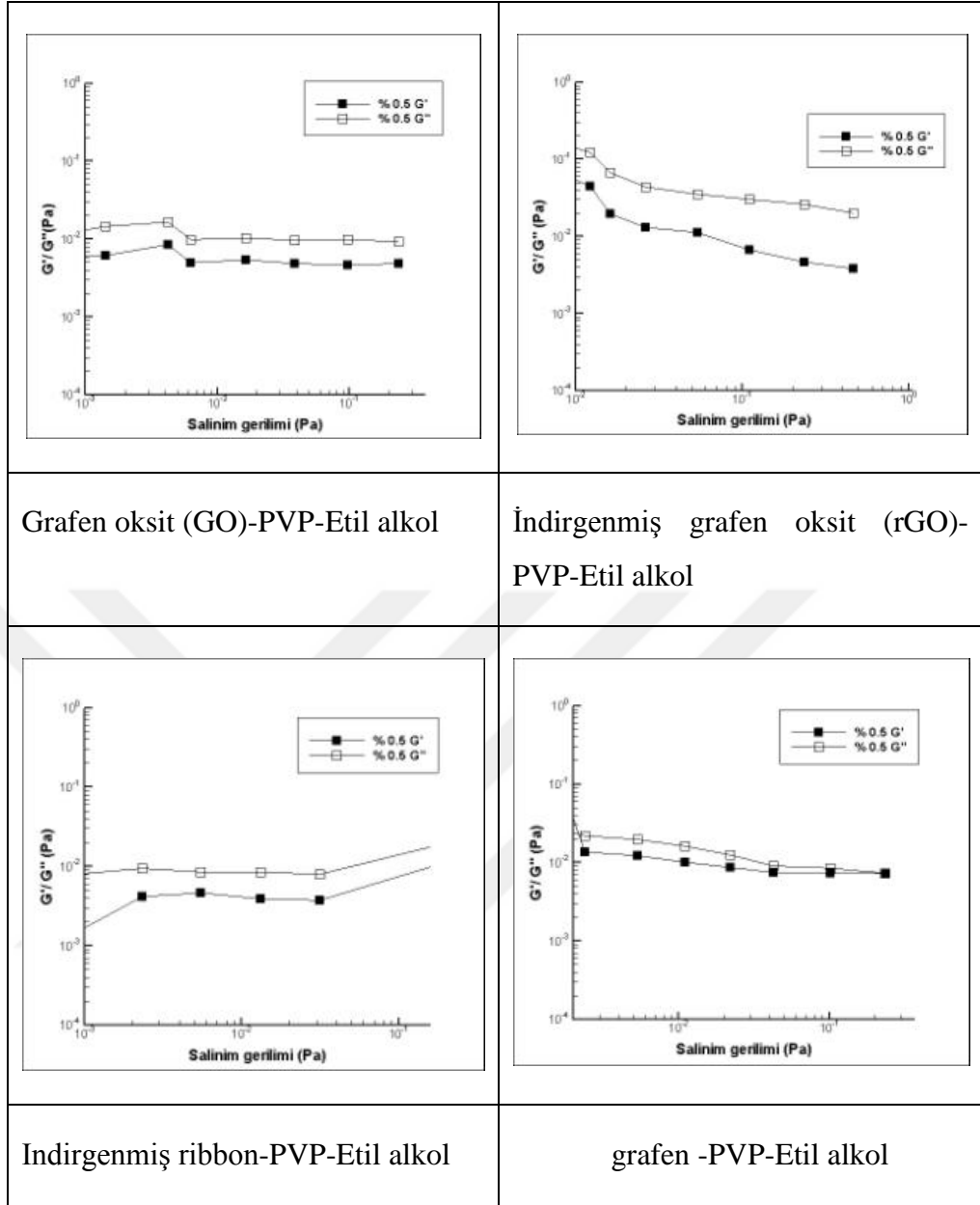
Reoloji, “kompleks malzemelerin uygulanan gerilim altında ki deformasyon ve akış hidrodinamiğini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanmaktadır” (Morrison, 2001). Kompleks akışkan olarak da bilenen bu tip akışkanların davranışları Newton kuralına uyan akışkanların göstermiş olduğu akış davranışlarından çok farklıdır.

Newton kuralına uymayan akışkanların viskoziteleri kayma hızına bağlı olarak azalır (shear thinning) veya artar (shear thickening). Uygulanan sabit kayma hızı altında akışkanın viskozitesi zamanla azalabilir (thixotropic) ve ya artabilir (rheopexy).

Akışkan akışının başlatılması için belli bir gerilim değerinin uygulanması gerekebilir (yield stress). Yukarı da sayılan Newton kuralına uymayan akışkanların göstermiş olduğu davranış özelliklerine ilaveten polimer katkılı ve yüksek derişimlere sahip nanoakışkanlar viskoelastik akış davranışı gösterebilmektedir. Bu tip akışkanların en belirgin özelliği hafızaya sahip olmaları ve dikey gerilimlerinin ( $\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$ ) sıfır olmamasıdır.

Reolojik ölçümler, doğrusal olmayan viskoelastik ve doğrusal viskoelastik ölçümler olmak üzere iki farklı yöntem için yürütülmüştür. Doğrusal olmayan viskoelastik deneylerde akışkanın kayma hızına karşı viskozitesinin değişimi sabit 25 °C sıcaklık için incelenmiştir.

Doğrusal viskoelastik ölçüm deneylerinde ise frekans bağımlı depolama  $G'$  ve kayıp modülü  $G''$ , küçük salınım kayma gerilimi altında ölçülerek akışkanın elastik davranışı belirlenmiştir.



**Şekil 23.** Sırasıyla grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen, nanoparçacıkların kütlece %1 polyvinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanları içerisine kütlece %0.5 fraksiyon oranında dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanların depolama ( $G'$ ) ve kayıp ( $G''$ ) modülüslerinin salınım gerilimi ile değişimi

Nanoakışkanların Newton kuralına uymayan pseudoplastik akış özelliği göstermesi, nanoakışkan üretilmesinde kullanılan parçacık tipine, boyutuna, taban akışkanına ve parçacık derişimine bağlı olarak değişir; grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve çinko oksit nanoparçacıkları ile üretilen nanoakışkanların viskoziteleri sabit kayma hızında kütlece fraksiyon oranı arttıkça belirgin şekilde artmasına karşın artış oranı

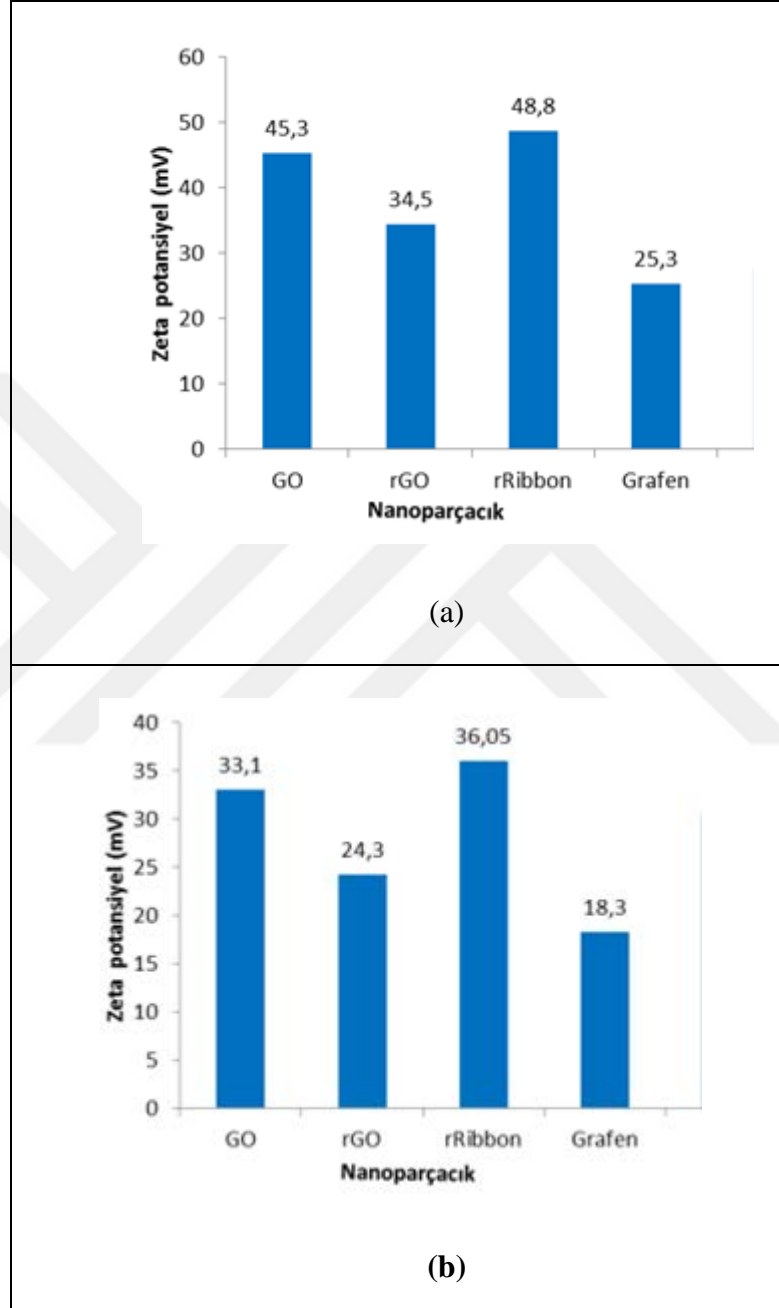
indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen ve nikel oksit nanoparçacıkları ile üretilen süspansiyon akışkanlarında oldukça düşük gözlemlenmiştir. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve çinko oksit nanoparçacıkların taban akışkanı içerisinde diğer nanoparçacıklara kıyas ile kümeleşme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tez kapsamında incelenen nanoakışkanların doğrusal viskoelastik bölgelerinin ve bu bölge içerisinde elastik davranış gösterip göstermediklerinin belirlenmesi amacı ile depolama ( $G'$ ) ve kayıp ( $G''$ ) modülüs ölçümleri 0.001-1 Pa salınım gerilme aralığında 1 Hz frekans için gerçekleştirilmiştir. Elastik modülüs olarak bilinen,  $G'$ , yapısal bütünlüğün bir ölçüsü olup değerinde gözlemlenen ani bir azalma yapının bozulduğunu ve doğrusallıktan sapma gösterdiğini belirtmektedir. Buna karşın viskoz modülüs olarak bilinen  $G''$ , malzeme içerisindeki viskoz bileşenin bir ölçüsüdür. Şekil 24, sırası ile grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon nanoparçacıklar kullanılarak kütlece %0.5 fraksiyon oranında kütlece %1 polyvinylpyrrolidone (PVP) içeren etil alkol taban akışkanı kullanılarak hazırlanan nanoakışkanların 1 Hz frekans değerindeki depolama ( $G'$ ) ve kayıp ( $G''$ ) modülüslerinin salınım gerilimi ile değişimlerini göstermektedir. Şekil 24'den açıkça görüleceği üzere çalışma kapsamında incelenen nanoakışkanların tamamında kayıp modülüs,  $G''$ , değerleri depolama modülüs,  $G'$ , değerlerinden ölçüm yapılan salınım aralığında daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen bu sonuç süspansiyon akışkanlarının viskoz davranış özelliğini gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca belirtmek gerekir ki, kütlece %5 fraksiyon da üretilen nanoakışkanlar viskoz davranış özelliği gösterdiklerinden daha düşük fraksiyonlardaki süspansiyon akışkanları incelenmemiştir.

Nanoparçacıkların yüksek enerji yüzeylerinden dolayı kolay kümeleşme eğiliminde bulunmaları, taban akışkanları içerisine çok iyi dağıtılmalarını güçleştirmektedir. Bu neden ile nanoakışkan araştırmalarında nanoparçacıkların taban akışkanı içerisindeki kümeleşme eğilimlerini kontrol etmek en önemli araştırma konuları arasındadır.

Literatürde nanoakışkan kararlılığını kontrol etmek ve zaman ile değişimini belirlememek üzere uygulanan iki yöntem vardır. Bunlar sırası ile nanoparçacıkların taban akışkanı içerisindeki zeta potansiyel ve görünür bölgedeki absorbans değerlerinin belirlenmesidir.

Zeta potansiyel, nanoparçacık yüzeyi ve taban akışkanı arasında var olan elektriksel potansiyel olarak tanımlanmakta olup zeta potansiyel mutlak değeri nanoakışkan kararlılığı ile ilişkilidir. Eğer nanoakışkan zeta potansiyel mutlak değeri 30 mV'dan büyük ise üretilen süspansiyon akışkanının kararlı olduğu söylenebilir.



**Şekil 24.** Sırasıyla grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen, ile a) kütlece %0.01 b) kütlece %0.05 fraksiyon oranlarında etil alkol taban akışkanları içerisinde dağıtılması ile üretilen süspansiyon akışkanlarının zeta potansiyel değerleri



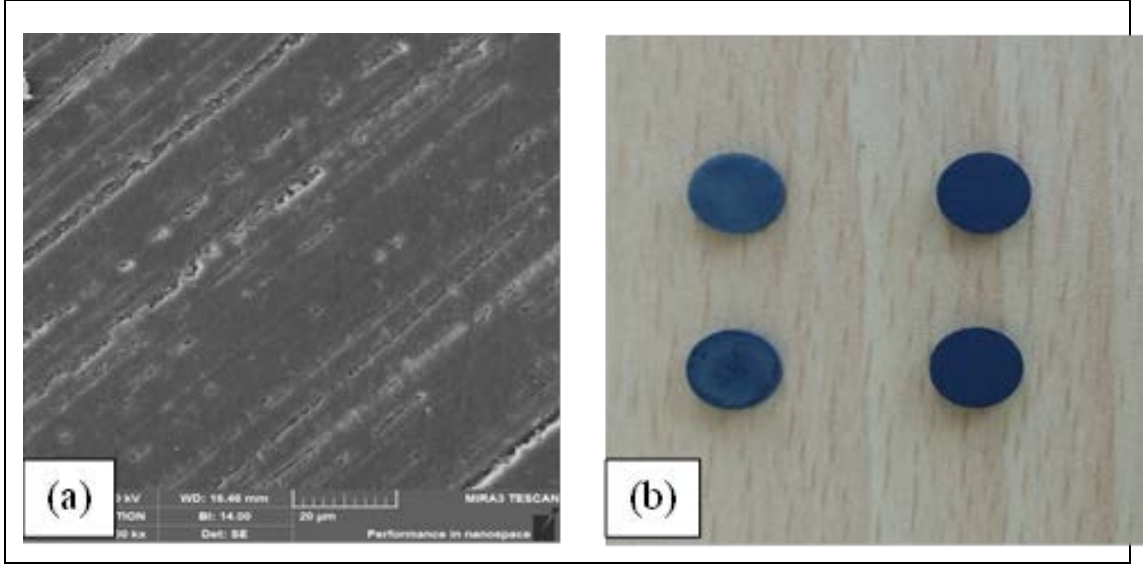
Bu tez çalışmasında üretilen nanoakışkanların zeta potansiyel değerleri Malvern Zetasizer Nano Z ile ölçülmüştür. Şekil 25 (a) ve (b) sırasıyla kütlece %0.01 ve %0.05 grafen oksit (GO), ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş ribbon, sıvı faz eksfoliasyonla sentezlenmiş grafen nanoparçacıklar kullanılarak üretilen etil alkol tabanlı nanoakışkanların zeta potansiyel değerlerini göstermektedir.

Kütlece %0.01 fraksiyon oranında hazırlanan etil alkol tabanlı nanoakışkanlardan grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve indirgenmiş ribbon istenilen kararlılık değeri olan 30 mV zeta potansiyel ve üstü değerleri vermişlerdir. Diğer bir ifade ile belirtilen nanoparçacıkların etil alkol içerisine dağıtılmaları ile üretilen süspansiyonları oldukça kararlıdır. Buna karşın kütlece fraksiyon oranı arttıkça Şekil 25 (b)'den görüleceği üzere nanoakışkanların zeta potansiyel mutlak değerleri azalmıştır. Bunun:

- i) Zeta potansiyel ölçüm cihazının yüksek derişimlerde ölçüm hassasiyetinin azalmasından ve
- ii) Ortamdaki nanoparçacık yoğunluğunun artmasına bağlı olarak kümeleşme eğilimine girme kolaylığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

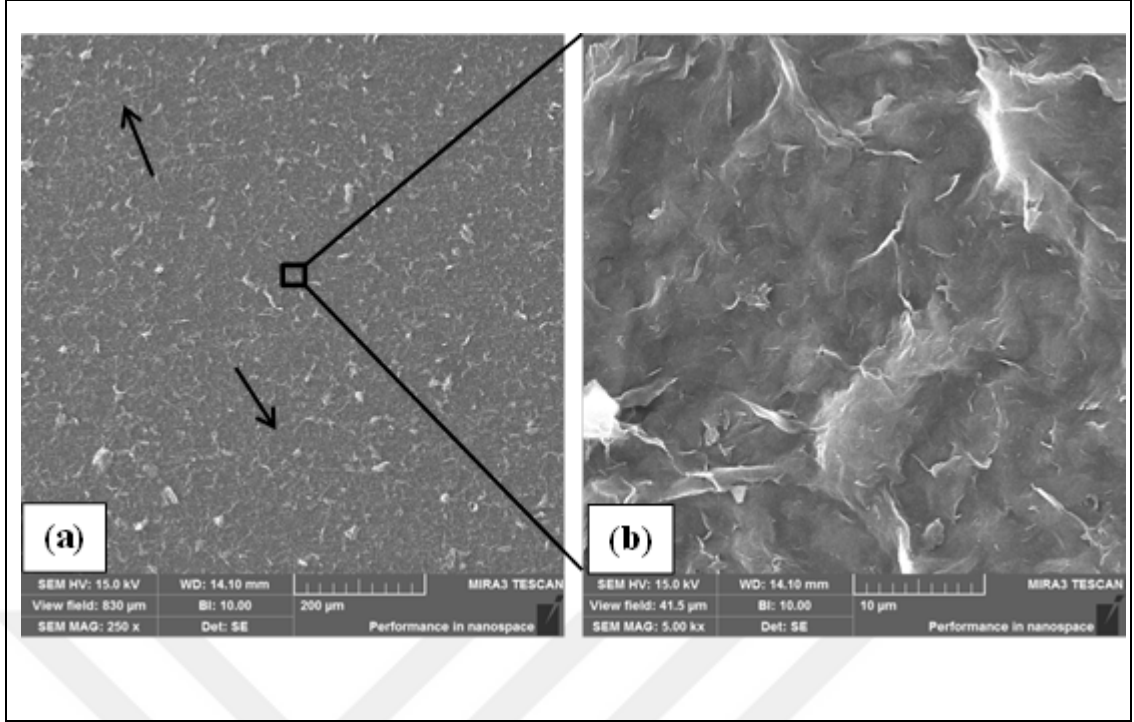
### **3.7. Nanoparçacık İçeren Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu**

Numuneler 3 mm'lik kalınlıkta plakalardan 7-8 mm'lik çapta pulcuklar şeklinde lazer kesimle üretilerek önce yüzeylerindeki organiklerden uzaklaştırılmış, daha sonra da takip eden saf su ve etanolde bekletme işlemleri ile 800-1200 mesh'lik SiC sulu kağıt zımparadan geçirilerek yüzeyler kısmi pürüzlendirilerek tutunmanın mekanik olarak da iyi olması sağlanması düşünülmüştür. Şekil 26'da yüzeyin kaplanmadan önceki son halinin SEM fotosu görülmektedir. Zımpara çizgilerinin tek yön olması sağlanarak kaplama kalınlığına ve artan konsantrasyona dair de veriler elde edilmesi planlanmaktadır.



**Şekil 25.** (a) Yüzey kaplamaları için seçilen floropolimerin zımparalanıp hazırlamadan geçirilmiş kaplamadan önceki son hali; (b) kaplanacak hazırlanmış pulcuk

Şekil 26'da orta konsantrasyon olarak yapılan (ağırlıkça %0,3 rGO) etil alkol içerisinde disperse edilmiş ve yüzeye uygulanmıştır. Ok işaretleri ile gösterilen şekilde yüzey hazırlık zımparaların izleri kısmen belli olsa da yüzey kaplamasının tüm yüzeyde olduğu görülmektedir (a). Büyük büyütmelerde (b) ise yüzeyde rGO dağılımının yoğunlaştığı, tabakaların üst üste binmesinden kaynaklı çarşaf tipi yayılım görüntüsünün Şekil 1(b)'den daha düzenli olduğu görülmektedir. Burada yüzeyin daha düzenli olmasından dolayı kaplama kalınlığının da arttığından söz etmek mümkündür.

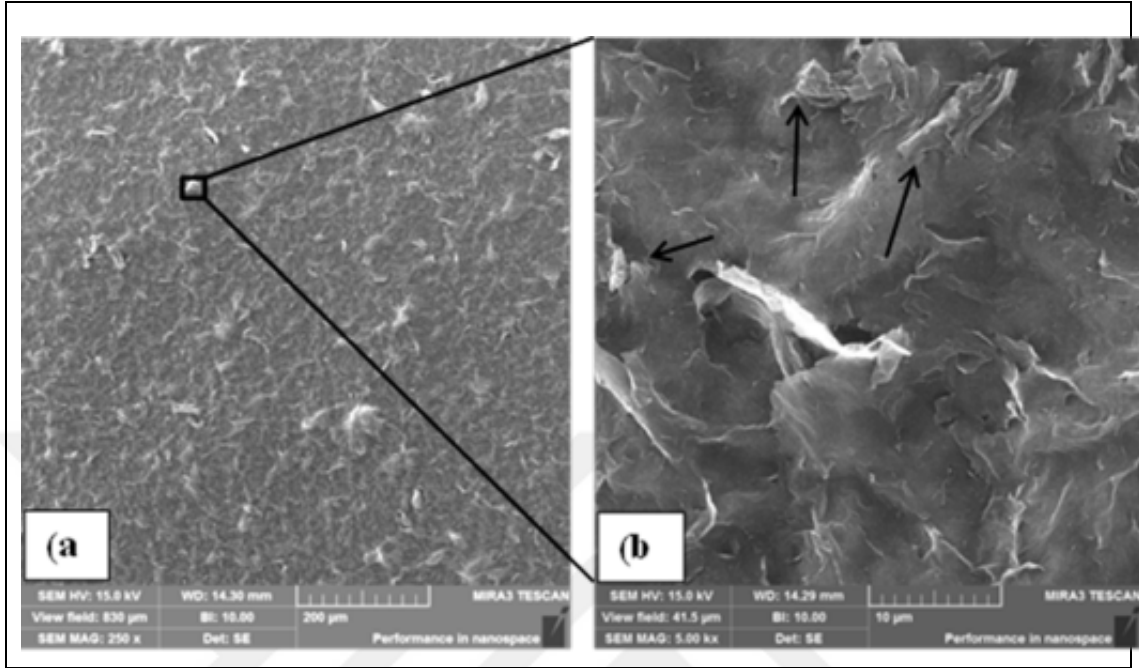


**Şekil 26.** Ağırlıkça %0,3 rGO içeren çözeltilerden yapılan kaplamanın SEM ikincil elektron yüzey fotosu, (a) 250x genel yüzey görüntüsü; (b) 5000x rGO'ların yüzeyde dağılımı

Düşük konsantrasyonda (ağırlıkça %0,1) yapılan kaplamaların SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde düşük büyütmeyle yüzeyin bazı bölgelerinde (ok ile gösterilen) kaplamanın olmadığı, süspansiyondaki rGO yayılımının yeterli olmadığı görülmüştür. Büyük büyütmede (5000x) ise %0,1'de rGO'nun etil alkol içerisinde dispersiyonunun çok iyi olduğu ve düşük konsantrasyonda bile yayılımının kaplama yüzeyinde çok iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca kaplamaların bulunmadığı okla gösterilen yerlerde yüzeyde zımparadan kaynaklı ön hazırlık izleri ve gerek rGO'nun sürekliliğinden kaynaklı çatlaklar gerekse yüzeyin etil alkolden sonra UV ile sterilizasyonundan dolayı modifikasyonu ile oluşan 1-5 mikronluk yüzey çatlakları göze çarpmaktadır. Bu tip görünüşün yüksek konsantrasyonlarda rGO sürekliliğiyle kaybolacağı ve daha düzenli bir görüntü oluşacağı düşünülmektedir.

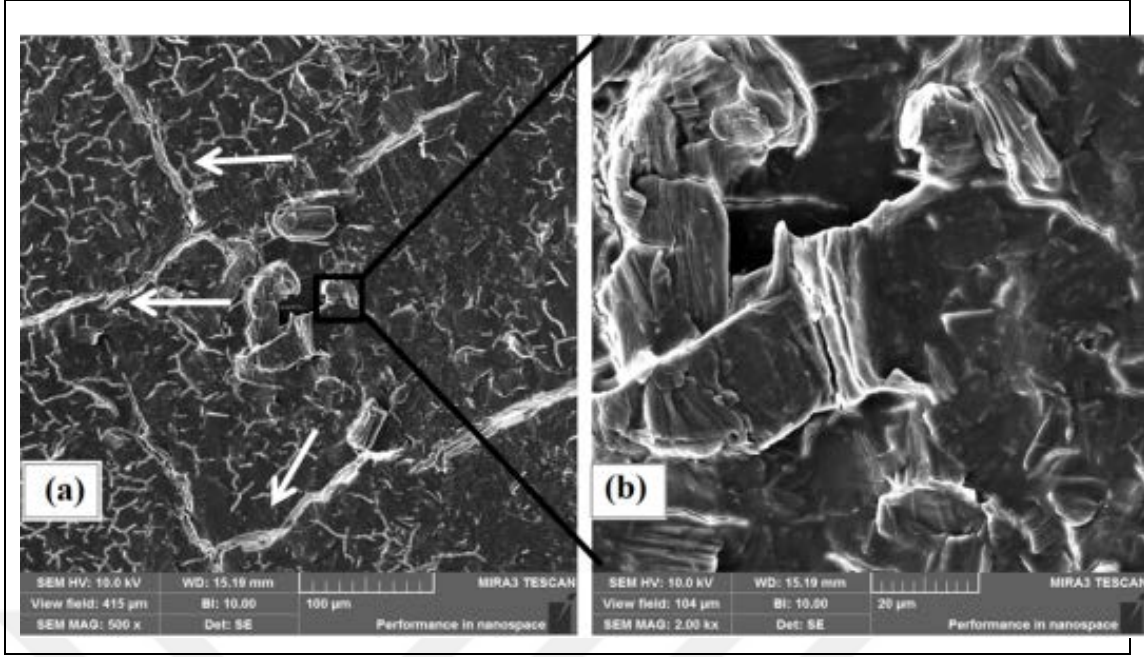
Şekil 27'de %0,5 rGO'nun etil alkolde disperse edilerek yüzeye uygulanmış kaplaması görülmektedir. Düşük büyütmeyle bile artık yüzey zımparalarının görülmediği ve kaplamada yüzeyde dağılımın yoğun olduğu boşluk bırakmadığı görülmektedir (a). Aynı durum büyük büyütmeyle de (b) yoğun kaplama bölgesinin artık oklar ile gösterildiği üzere plakasal aglomerasyon gösterdiği fakat çoğunlukla

yüzeyin tamamen kaplandığı görülmektedir. Artan konsantrasyonun, herhangi bir stabilizatör kullanılmamasından dolayı yüzeyde polimer bulunmamasıyla bölgesel aglomerasyonun oluştuğu düşünülmektedir.



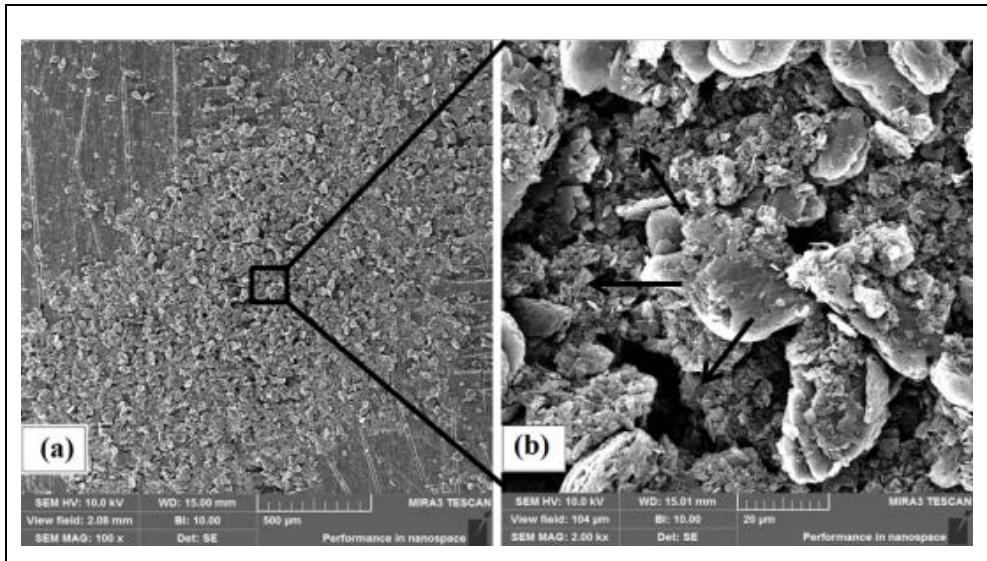
**Şekil 27.** Ağırlıkça %0,5 rGO içeren çözülden yapılan kaplamanın SEM ikincil elektron yüzey fotosu, (a) 250x genel yüzey görüntüsü; (b) 5000x rGO'ların yüzeyde dağılımı

Şekil 28'de görüldüğü üzere, %0.1GO'dan %0.5 GO oranına artış ve PVP stabilizatör kullanımı ile kaplanması görülmektedir. %0.1'de yüzeyde küçük çatlaklarla birlikte az miktarda rGO görülmekte, artan oranlarda PVP'nin neden olduğu çatlaklar artmakta (a), %0.5'te ise şekildeki gibi 10 mikronluk çatlaklara ilaveten kısmi aglomere olmuş rGO'lar (b) görülmektedir.



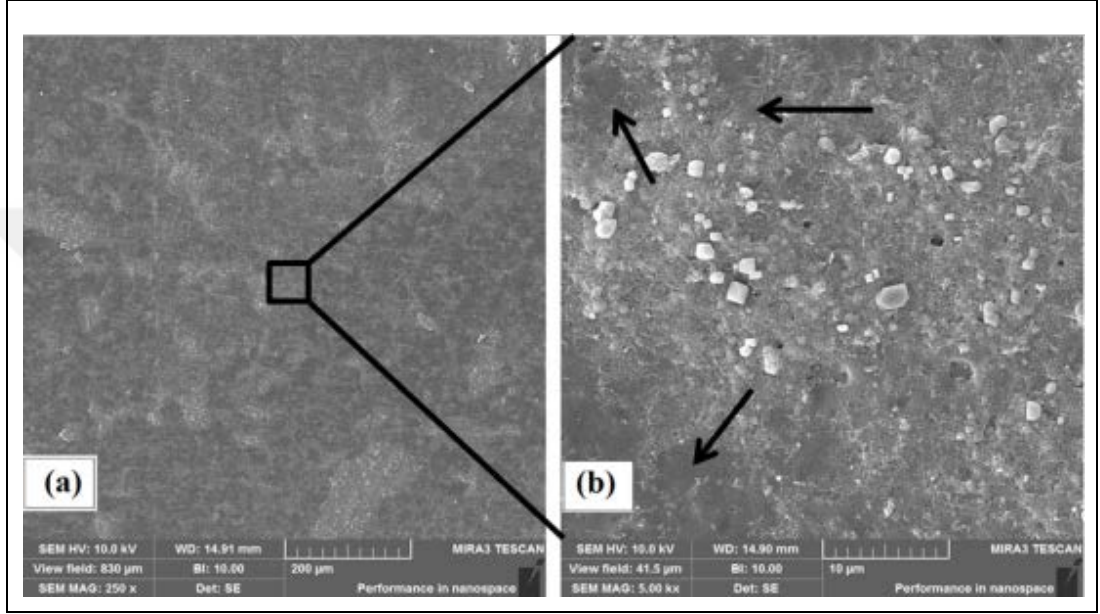
**Şekil 28.** %0.5 rGO-PVP stabilizatör kullanılarak yapılan kaplamanın SEM yüzey görüntüsü

Şekil 29'da %0.5 ribbon'un etil alkolde disperse edilmesiyle yapılan kaplamanın SEM görüntüsü görülmektedir. Artan oranlarda kaplanan ribbonların (a) etil alkolde dispersiyonlarının uygun olmadığı ve grafitin deforme eliptik şekilde ve aralarında küçük yaprakçıklar (b) olarak aglomere olduğu görülmektedir. Oran azaldıkça aynı zamanda tanecikler de azalmakta ve yüzey çatlakları ve zımparaları daha da fazla görülmektedir.



**Şekil 29.** %0.5 ribbon nanoparçacığının etil alkol kullanılarak oluşturulan süspansiyonunun kaplama SEM görüntüsü.

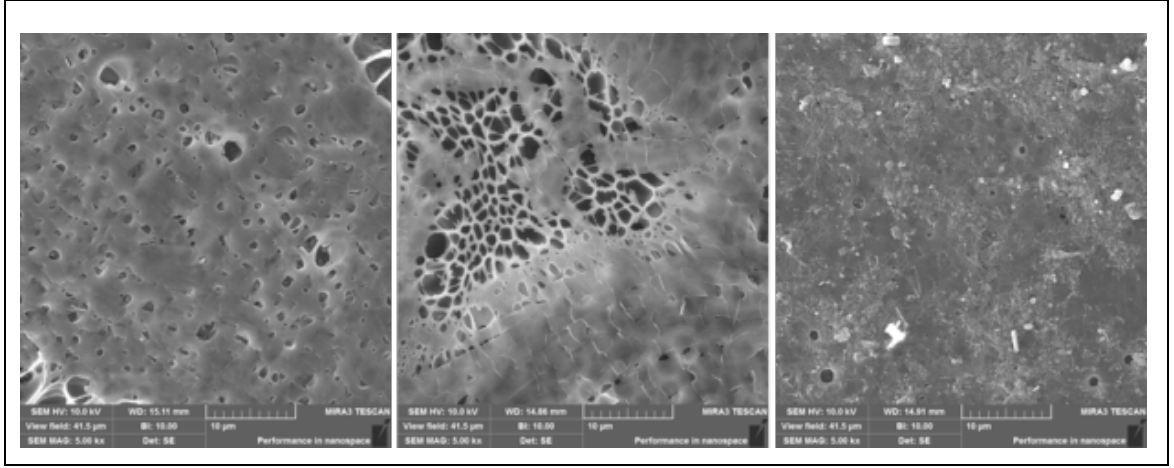
Şekil 30'da %0.5 ribbon içeren THF içinde disperse edilmiş ve kaplaması yapılmış numunelerin SEM görüntüsü görülmektedir. Koyu gri bölgeler olarak görülen bölgeler disperse olmuş ribbonları gösterirken, açık renkli bölgeler toz oluşumu gibi görülmektedir. Bunun temel sebebinin artan konsantrasyonla koyu gri bölgelerdeki birleşmiş ribbon nanoparçacıklarından, açık renkli bölgelerde ise çözültiden sıvı fazından büyümüş ribbon ağı ile birlikte karbon tabanlı küpçüklerden ileri geldiği söylenebilir.



**Şekil 30.** %0.5 ribbon nanoparçacığının tetrahidrofuran (THF) ile dispersiyonuyla yapılan kaplamanın SEM görüntüsü.

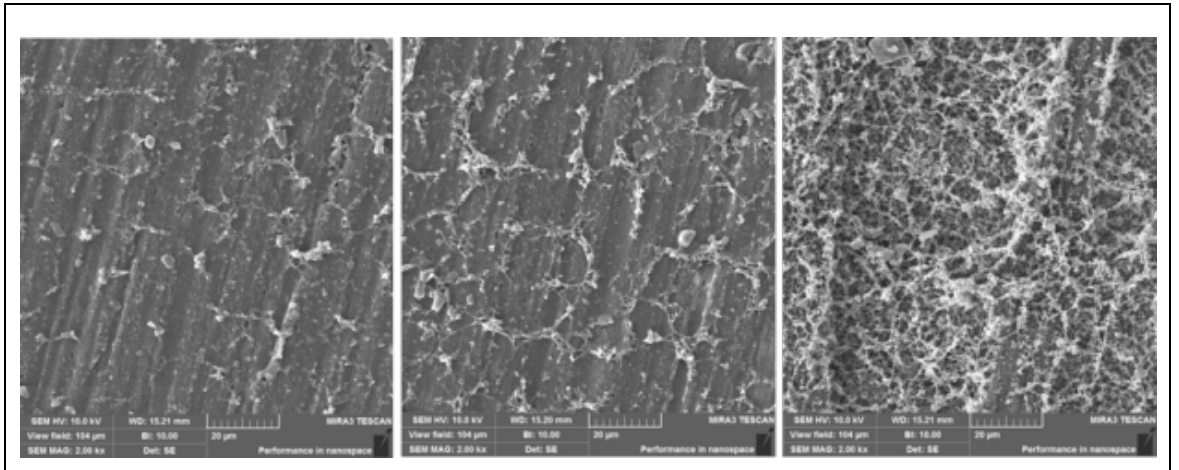
Şekil 31'de ise artan oranlarda THF içerisindeki ribbonun davranışı sergilenmiştir. En solda düşük konsantrasyonda plaka-fiyonk şeklindeki ribbonlar, orta konsantrasyonda üstüste binmiş ve katlanmış ribbonlar görülürken zeminin THF çözültisinden etkilenmesiyle yüzeyin çok kenarlı deforme olmuş altlığı görülmektedir. En yüksek konsantrasyonda ise yüzeyin tamamen kaplandığı, fakat ribbonların büyümesi ve küpçüklerin yüzeyde tutunamaması ile gözenek oluşumu ve ipliksi oluşumlar da göze çarpmaktadır.





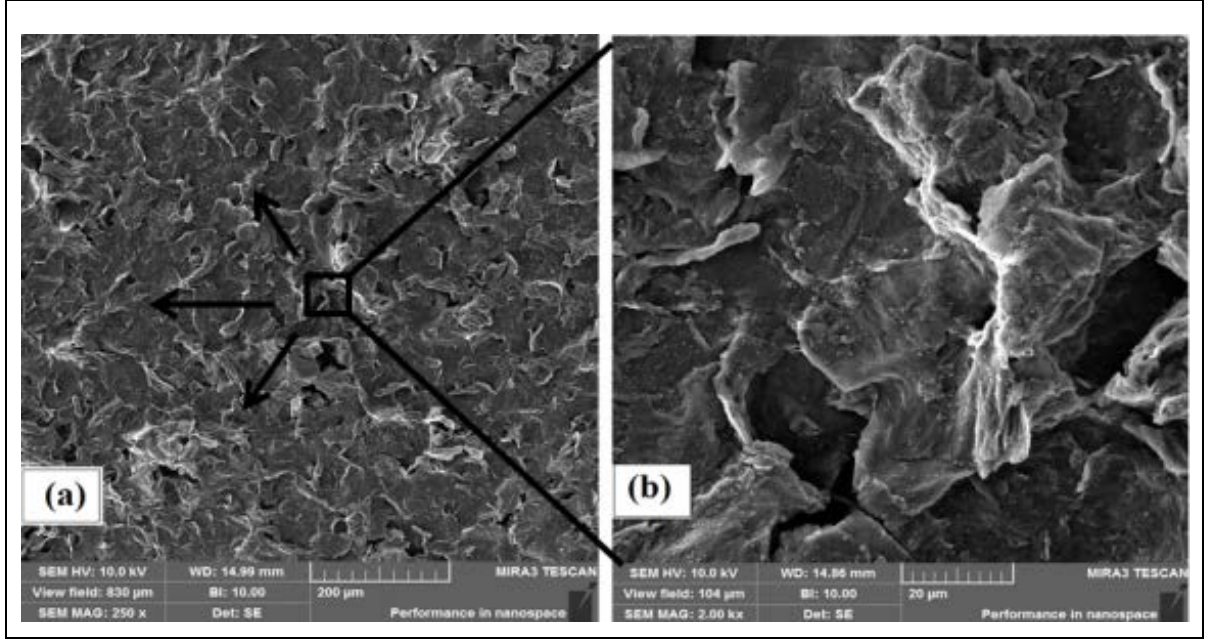
**Şekil 31.** Artan oranlarda ribbonun THF içinde disperse edilmiş kaplamasının SEM görüntüsü (sol: %0.1, orta:%0.3, sağ:%0.5)

Şekil 32’de artan oranlarda ribbon nanoparçacığının %1 PVP ile disperse edilmesiyle yapılan kaplamanın SEM görüntüleri görülmektedir. Oran artışı ile yüzeydeki altıgene yakın oluşumlar artmış ve en yüksek konsantrasyonda tabakalı hale gelerek 3 boyutlu ağ oluşturmuştur. Yüzeyde PVP ile birlikte artan ribbon miktarı da ağ içinde yer alarak zımparalanmış numunenin çizgilerini yok edecek şekilde kaplama miktarında da artışa neden olmuştur. Kaplama artışı ile nanoparçacığının aglomerasyonu da bölgesel olarak artmıştır.



**Şekil 32.** Artan oranlarda ribbon nanoparçacığının %1 PVP ile etanolde disperse edilip kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin SEM görüntüsü (sol: %0.1, orta:%0.3, sağ:%0.5)

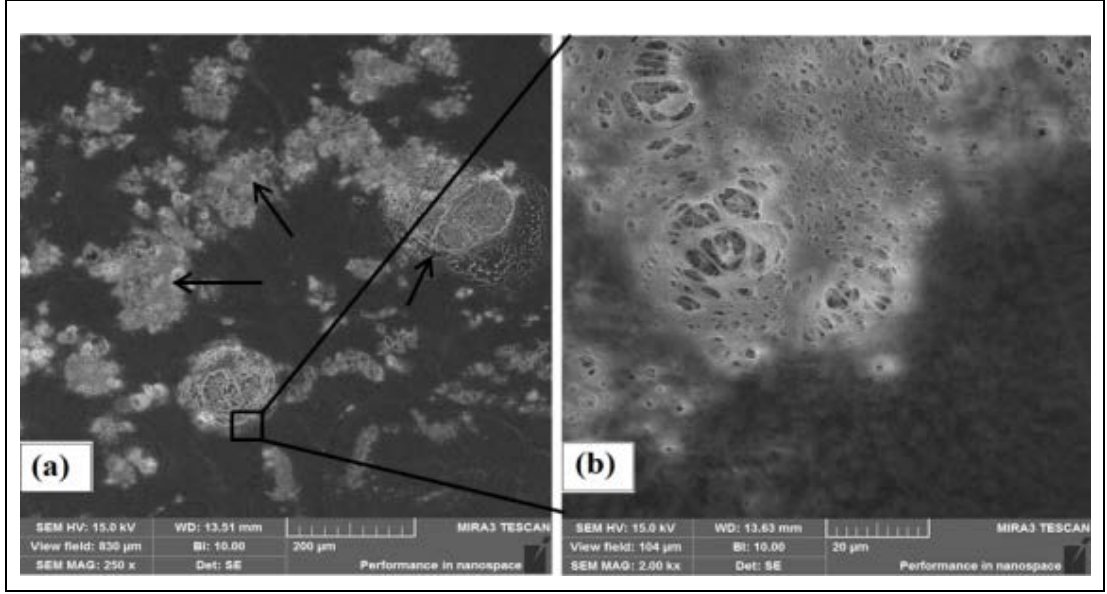
Şekil 33’de %0.5 oranda ribbon nanoparçacığının etanolde disperse edilmesiyle elde edilmiş kaplamanın SEM görüntüleri görülmektedir. Süspansiyonların herhangi bir stabilizatöre sahip olmaması aglomerasyonun önüne geçmeyi mümkün kılamamıştır. Ayrıca, ribbonlarda herhangi bir OH grubu varlığı olmadığından etanolde de süspansiyon edilmeleri zordur, kısa süre içerisinde çökelmeler görülmektedir. Fakat yapılan kaplamalarda da görüldüğü üzere, büyük aglomere olmuş nanoparçacıklar olmasına rağmen kaplama süreklidir.



**Şekil 33.** %0.5 Ribbon nanoparçacığının etanolle disperse edilmesiyle yapılan kaplamanın SEM görüntüsü.

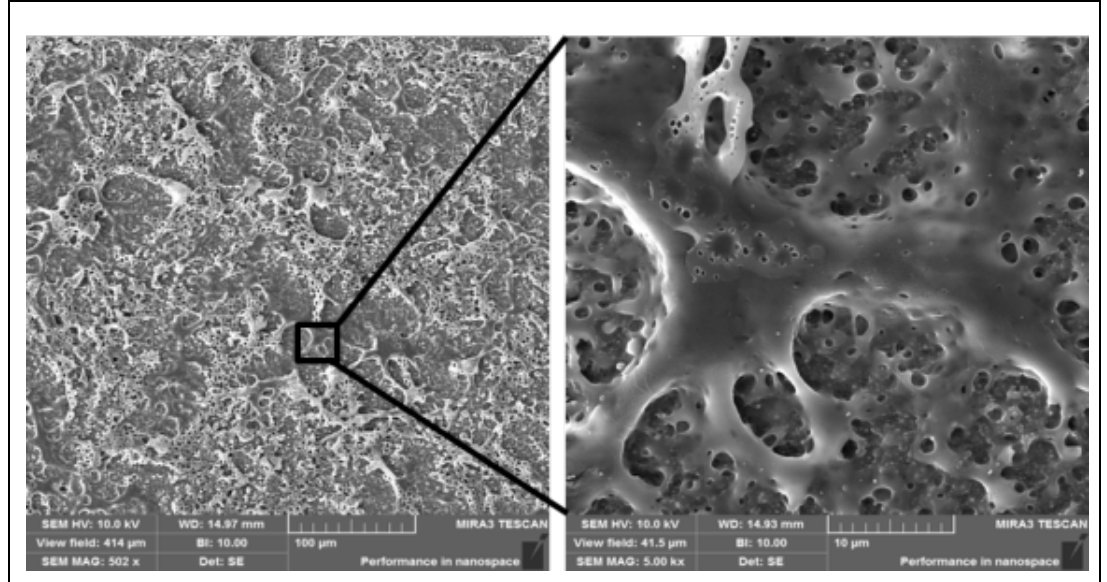
Şekil 34’de artan konsantrasyonda ipliksi ve aglomere (b) fakat yüzeyde yayılmış ribbonlar görülmektedir. Şunu da belirtmek gerekir ki, asetonun yüzeyde diğer organik dispersantlardan daha hızlı uzaklaşması, 3 boyutlu bir network oluşmasına yol açarken (a) aynı zamanda da mikroorganizmaların büyümesi için de pürüzlülük bölgeleri oluşturacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte, yüzeyin aseton tarafından kısmi deformasyonu ile birlikte çabuk buharlaşmadan dolayı gözenek ve düzensiz ağ da göze çarpmaktadır.





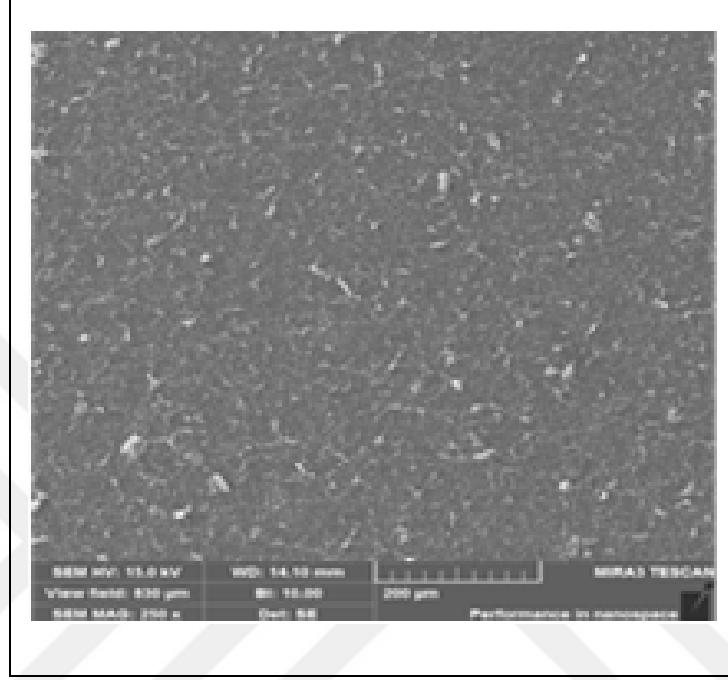
**Şekil 34.** %0.1 ribbon içeren parçacıkların asetonda dispersiyonuyla yapılan kaplamanın SEM görüntüleri

Şekil 35’de düşük konsantrasyonda ribbonun asetonda dispersiyonuyla yapılan kaplamanın SEM görüntüleri bulunmaktadır. Asetonda aglomerasyon eğilimi görülmemiş olup, yerel deformasyon bölgeleri görülmektedir, ribbon konsantrasyonu arttıkça da yüzeydeki beyaz görünüş yokolmakta ve yerini gri renkte görülen ipliksi veya aglomere ribbon şekli artmaktadır.



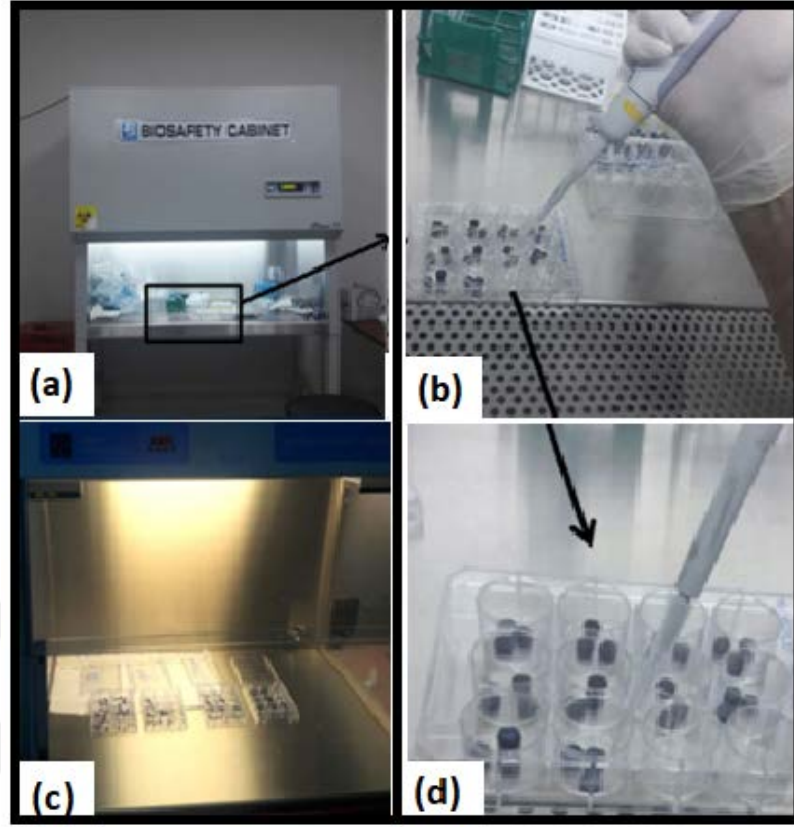
**Şekil 145.** %0.3 ribbon içeren asetonlu süspansiyonların kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri

Şekil 36'da GO nanoparçacıklarının PVP'de stabilize edilmiş süspansiyonlarının kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir. GO etil alkolde iyi dağılım göstermesine rağmen PVP eşliğinde moleküler çözünme ile OH bağlarıyla PVP tarafından sarılarak (encapsulation) üstün kaplama özellikleri gösterir. Bu da yapının tüm yüzeyde düzenli görüntüsüyle karakterizedir.



**Şekil 36.** GO nanoparçacıklarının %1 PVP ile etil alkolde disperse edilmesiyle kaplamalarının SEM görüntüleri.

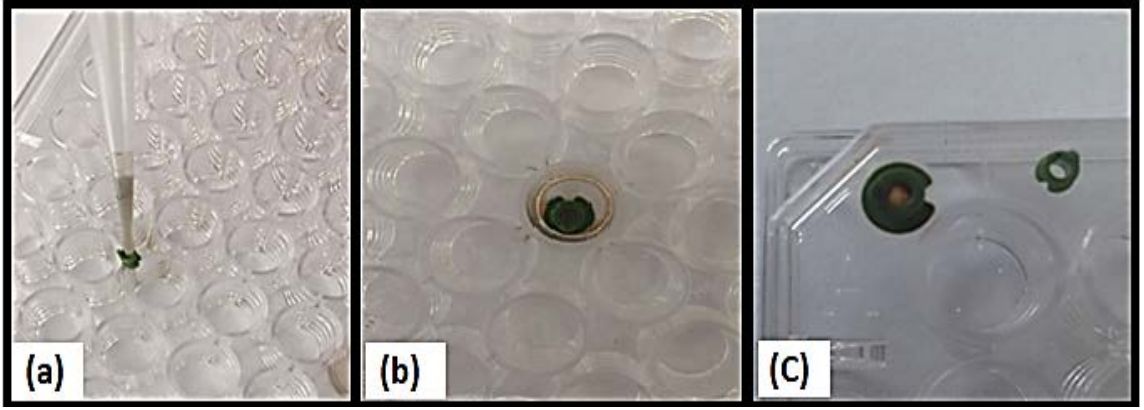
Şekil 37'de kaplamada kullanılan steril ve UV kabinler cihazları ile kaplama esnasındaki durum anlatılmaktadır. Biyogüvenlik kabini; laminer akış, floresan lamba, UV lamba gibi özelliklere sahip bir açılır kapanır camlı, elektronik ayarlı bir kabindir.



**Şekil 37.** (a) Biyogüvenlik steril kabin; (b) Kaplama anı, mikropipetle damlatma; (c) UV sterilizasyon kabini; (d) (b)'de kaplama yapılan pulcuklar.

Malzemeler kabinde UV'ye maruz bırakılmış ve kaplanmadan önce yüzeyler etanolle silinerek son kir, organik madde kalıntıları da uzaklaştırılmıştır. Kabin içi steril halde laminer akışta olduğu için kaplamalar steril mikropipetle, 10  $\mu$ l'lik sabit hacmin yüzeye 1 cm mesafeden püskürtülmesi ile uygulanmıştır. Her bir süspansiyondan alınan çözeltiler değiştiğinde pipet ucu da değiştirilmektedir. Steril kabinde kaplanarak laminer akışta kurutulan numuneler, kapalı şekilde UV sterilizasyon kabinine alınır ve 24 saat süre ile UV ışımına maruz bırakılır ve yüzeydeki polimerizasyonun tamamlanması ve olası mikroorganizmaların yok olması sağlanır.

Basınç eşitleme tüp kaplamalarına yönelik örnek deneme kaplamaları gerçekleştirilmiş ve deneme fotoğrafları Şekil 38'de sunulmuştur. Silikon tüplerin kaplama yüzeyleri düşük kaplama kalınlığı almakta ve kaplama renklerinin farklılaşmasından yüzeyin kaplandığı anlaşılmaktadır. Gerekirse kaplama katı artırılarak yani kurumayı takiben 1.-2.-3.kez kaplamalar yapılarak kalınlık arttırılabilir.



**Şekil 38.** Bir sonraki dönemde yapılması planlanan basınç eşitleme tüp kaplamaları için örnek deneme çalışması, (a) Büyük tüpün GO-PVP etil alkol, (b) Steril kuyuda GO kaplanmış ve kurumaya bırakılmış basınç eşitleme tüpü, (c) Kaplama sonrasında kurumuş basınç eşitleme tüpleri.

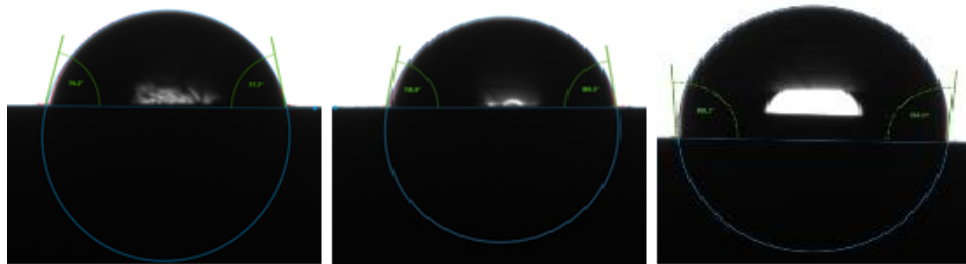
### 3.9. Kaplama Yüzeylerinin Temas Açılarının Ölçülmesi

Su damlacığının yüzey ile yaptığı statik temas açısı (STA)  $150^{\circ}$ 'den büyük ve kayma açısı (KA)  $10^{\circ}$ 'den küçük olan yüzeyler “*süperhidrofobik*” (güçlü su itici) (SHY) yüzeyler olarak adlandırılmaktadırlar. Proje kapsamında gerek grafen tabanlı nanoparçacık gerekse NiO ve ZnO nanoparçacıklar ile kaplanan pulların temas açıları Şekil 48’de gösterilen ve proje kapsamında temin edilen Krüss marka temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Kaplanan numunelerin kontakt açıları ölçülerek, kaplama yüzeylerinin hidrofobiklik karakteristiği belirlenmiştir. Kontakt açıları; ölçülmek istenen düz kaplanmış yüzeylere damlatılan su damlacıklarının yüzey üzerinde almış oldukları şekillerin görüntülerinin alınarak bir görüntü işleme yazılımı yardımıyla analizine dayanmaktadır



**Şekil 39.** Temas açısı ölçüm cihazı (*Krüß GmbH, Surface Tensiometer, Almanya.*)

Şekil 40 ve Çizelge 1 sırası ile bir önceki bölümde detaylı olarak tartışılan grafen tabanlı nanoparçacıklar içeren kaplamaların temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülen yüzey kontak açılarının ölçüm fotoğraflar ve değerlerini göstermektedir.



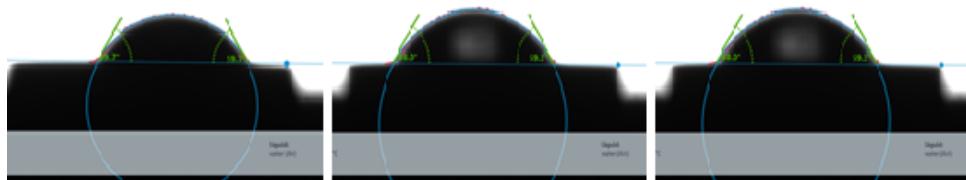
%0.1 GO - Etil Alkol

%0.3 GO - Etil Alkol

%0.5 GO - Etil Alkol



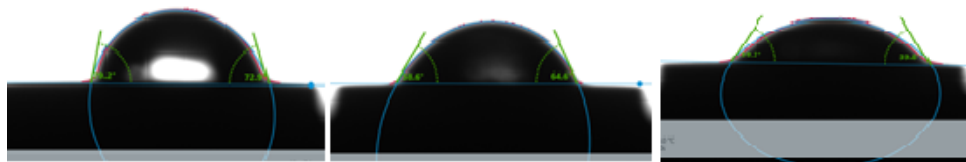
%0.5 GO - PVP - Etil Alkol



%0.1 rGO - PVP - Etil Alkol

%0.3 rGO - PVP - Etil Alkol

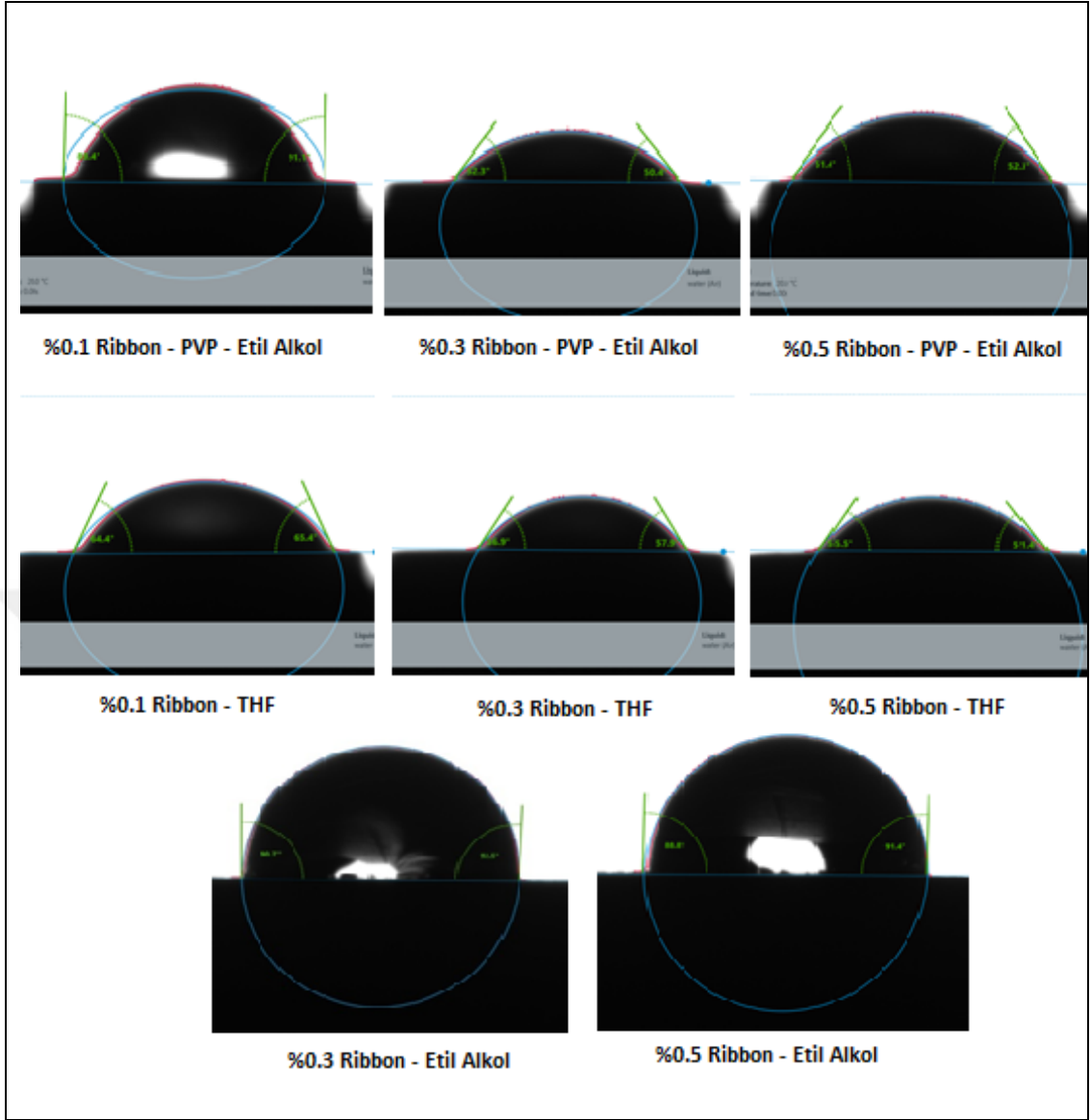
%0.5 rGO - PVP - Etil Alkol



%0.1 rGO - PVP - Aseton

%0.3 rGO - PVP - Aseton

%0.5 rGO - PVP - Aseton



Şekil 40. Grafen tabanlı nanoparçacıklar ile kaplı pulların temas açıları



Çizelge 1’de listelenen değerlerden görüleceği üzere tüm kaplamalar hidrofilik özellik göstermektedir.

**Çizelge 1.** Grafen tabanlı nanoparçacıklar ile kaplı pul yüzeylerinin temas açısı değerleri

<b>Kaplama malzemesi</b>	<b>Temas açısı değeri</b>
%0.1 GO/Etil alkol	77.7 <sup>0</sup>
%0.5 GO/Etil alkol	80.5 <sup>0</sup>
%0.1 GO/PVP/Etil alkol	94.9 <sup>0</sup>
%0.5 GO/PVP/Etil alkol	41.6 <sup>0</sup>
%0.1 rGO/PVP/Etil alkol	59.7 <sup>0</sup>
%0.3 rGO/PVP/Etil alkol	59.3 <sup>0</sup>
%0.5 rGO/PVP/Etil alkol	56.3 <sup>0</sup>
%0.1 rGO/PVP/Aseton	79.2 <sup>0</sup>
%0.3 rGO/PVP/Aseton	64.6 <sup>0</sup>
%0.5 rGO/PVP/Aseton	59.8 <sup>0</sup>
%0.1 ribbon/PVP/Etil alkol	91.1 <sup>0</sup>
%0.3 ribbon/PVP/Etil alkol	50.4 <sup>0</sup>
%0.5 ribbon/PVP/Etil alkol	51.4 <sup>0</sup>
%0.3 ribbon/Etil alkol	92.5 <sup>0</sup>
%0.5 ribbon/Etil alkol	91.4 <sup>0</sup>
%0.1 ribbon/THF	65.4 <sup>0</sup>
%0.3 ribbon/THF	57.9 <sup>0</sup>
%0.5 ribbon/THF	55.5 <sup>0</sup>



## 4. IN VİTRO STATİK BİYOFİLM ÜRETİM, DEĞERLENDİRME VE ANALİZİ

Statik biyofilm üretimine geçmeden önce Grafen Oksit (GO), indirgenmiş-grafen oksit (rGO), ribbon, indirgenmiş-ribbon (r-ribbon) gibi grafen tabanlı nanoparçacıklar ile kaplanmış 7-8 mm çapa sahip silikon tabanlı pulcuklar kullanılarak incelenecek malzemelerin antimikrobiyal aktiviteleri olup olmadığı ön eleme (screening) yapılarak belirlenmiştir. Proje önerisinde belirtilmiş olan otopatojenik test bakterilerinden bir tane Gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC® 25923™) ve Gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142) olmak üzere iki test bakterisi kullanılarak “agar disk difüzyon” yöntemi ile çeşitli nanoparçacıklardan oluşan malzemelerin antimikrobiyal aktivitelerinin ön elemesi yapılmıştır.

### 4.1. Test Bakterileri ve Test Malzemeleri

**a)Test bakterileri:** Yapılmış olan tez çalışmamızda otopatojenik test bakterilerinden bir tane Gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC® 25923™) bir tane de Gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142) olmak üzere iki test bakterisi kullanılmıştır.

**b)Test malzemeleri:** Test malzemesi olarak: grafen tabanlı nanoparçacıklar , grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), ribbon ve indirgenmiş ribbon (r-ribbon) nanoparçacıkları, polivinilprolidon ve etil alkol, aseton, tetrahydropyran (THP), tetrahydrofuran (THF) gibi çeşitli taban akışkanlarıyla hazırlanmış malzemeler ile kaplanmış 3 mm'lik kalınlıkta 7-8 mm'lik çapta silikon tabanlı pulcuklar kullanılmıştır. Negatif kontrol olarak yüzeyi kaplanmamış silikon tabanlı pulcuklar, pozitif kontrol olarak da kağıt pulcuklara emdirilmiş etil alkol ve aseton kullanılmıştır.

### 4.2. Otopatojenik Test Bakterilerinin Hazırlanması

#### 4.2.1. Liyofilize Kültürlerin Açılması ve Sıfık Kontrolü

Liyofilize olarak gelen *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142 kültürleri aseptik koşullarda açılarak her birinin içine yaklaşık 2 ml Nutrient Broth (OXOID, UK.) aktarılmış ve 1 saat 37°C'de inkübe

edilmiştir. Daha sonra sıvı ortamda çözünen liyofilize kültürler nutrient broth içeren steril cam tüplere 0,5'er ml olarak aktarılmış ve 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakılarak kültürlerin aktifleştirilmesi sağlanmıştır.

İnkübasyon sonrası 24 saatlik aktif kültürlerin saflık kontrolü amacıyla *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142 için nutrient agar (OXOID, UK.) ve *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 için “Mannitol Salt Phenol-red Agar” ((g/L): 75.0 Sodyum klorit, 10.0 proteaz pepton, 10.0 mannitol, 1.0 et özütü, 0.025 fenol kırmızısı, 15.0 agar) kullanılarak çizgi plaka yöntemine göre ekimler yapılmış ve 37°C 24 saat inkübasyondan sonra petrielerde tek düşen kolonilerden gram boyama testleri de yapılmıştır. Tek kolonilerden yatık nutrient agar içeren tüplere ekim yapılarak stok kültür olarak buzdolabında saklanmıştır.

#### **4.2.2. Mikroorganizmaların Saklanması**

Laboratuvar çalışmalarında kullanılacak test bakterileri yatık nutrient agarda buzdolabında saklanırken uzun süreli saklamak amacıyla kültürler liyofilize edilmiştir. Öncelikle bu çalışmada kullanılacak üzere açılan *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142 kültürleri CHRIST Freeze Dryer Model BETA 2-8 LD Plus cihazıyla liyofilize edilmiş ve liyofilize kültürler de buzdolabında saklanmaktadır.

#### **4.2.3. Çeşitli Nanoparçacıklardan Hazırlanan Malzemelerin *in vitro* Koşullarda Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi**

Tezin yapılan ilk aşamalarında hazırlanan Grafen Oksit (GO), indirgenmiş-grafen oksit (r-GO), ribbon, indirgenmiş-ribbon (r-ribbon) gibi grafen esaslı nanoparçacıklar ile kaplanmış 3 mm'lik kalınlıkta 7-8 mm'lik çapta silikon tabanlı pulcuklar kullanılarak incelenecek malzemelerin antimikrobiyal aktiviteleri olup olmadığı ön eleme (screening) yapılarak belirlenmiştir. Tezde yapılan çalışmalarda belirtilmiş olan otopatojenik test bakterilerinden bir tane Gram pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC® 25923™) bir tane de Gram negatif bakteri (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142) olmak üzere iki test bakterisi kullanılarak “**agar disk difüzyon**” yöntemi ile çeşitli nanoparçacıklardan oluşan malzemelerin antimikrobiyal aktiviteleri olup olmadığı belirlenmiştir.

#### 4.2.4. Agar Disk Difüzyon Yöntemi ile Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi

Agar Disk Difüzyon Yöntemi, antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde standardizasyonun sağlanması için kullanılacak besiyeri ve test koşulları (inokülümün hazırlanması ve standardizasyonu, inkübasyon süresi ve inkübasyon sıcaklığı) ve sonuçların yorumlanması oldukça önemlidir.

#### 4.2.5. Test Bakterilerinden İnokülümün Hazırlanması ve Standardizasyonu

Literatürde test bakteri inokülümünün 0,2-0,4 absorbans aralığında ve  $10^5$ - $10^6$  kob/ml sayısında kullanılabileceği belirtilmektedir [36]. Bakteri süspansiyonlarının spektrofotometrede (Thermo Scientific Aquamate Plus UV-VİS) çeşitli dalga boylarında absorbans ve canlı sayımları bakteri türlerine göre değişiklik gösterdiğinden her bir test bakterisi için inokülümün hazırlanması ve standardizasyonu yapılmıştır [37]. İnokülümün standardizasyonu için, öncelikle her bir test bakterisinin inokülüm süspansiyonundaki koloni sayısına karşı absorbans ölçümlerinden oluşan bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır [38-39]. Bunun için *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142 ve *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 test bakterileri öncelikle nutrient broth içeren tüplerde 37°C'de 24 saat aktifleştirildikten sonra 500 ml'lik erlenlerde hazırlanmış 100 ml nutrient broth besiyerine %2 oranında aşılama yapılarak 37°C'de 150 rpm'de 16 saat çalkalamalı inkübatörde inkübe edilmiştir. İnkübyasyon tamamlandıktan sonra kültür sıvısı 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten (Centurion) sonra supernatant uzaklaştırılarak kalan hücre peleti 3 kez daha steril 1X fosfat tampon çözeltisi ile yıkayıp santrifüjlenmiştir. En son elde edilen hücre peleti sıkı kapaklı şişede 100 ml steril 1X Fosfat Tampon çözeltisi ile süspansiyon hale getirilmiştir. Süspansiyon kültürlerin absorbansı hem 600 nm hem de 625 nm dalga boyunda ölçülerek bu absorbanslara karşılık gelen canlı sayımları hesaplanmıştır. 0,2-0,4 absorbans aralığında ve  $10^5$ - $10^6$  kob/ml sayısında hücre süspansiyonu elde edebilmek amacıyla hücre süspansiyonlarının ardışık dilüsyonları ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bundan sonraki çalışmalarda 625 nm'lik dalga boyunun kullanılmasına karar verilmiştir. Buna göre de, test bakterilerinin ardışık seyreltilmiş kültür süspansiyonlarının 625 nm dalga boyunda optik dansiteleri ölçülmüş ve her bir seyreltmedeki bakteri sayıları (koloni oluşturan birim/ml, kob/ml) dökme plaka

yöntemi ile belirlenmiştir. Her bir bakteri için çalışmalar üç defa tekrarlanmıştır. Çizelge 1’de *P.aeruginosa* ATCC® 19142 ve *S.aureus* ATCC® 25923 için seyreltmelere karşılık gelen absorbans ve kob/ml sonuçları şekil 4 ve şekil 5’te kalibrasyon eğrileri ile verilmiştir.

#### 4.2.6. Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitesinin Test Edilmesi

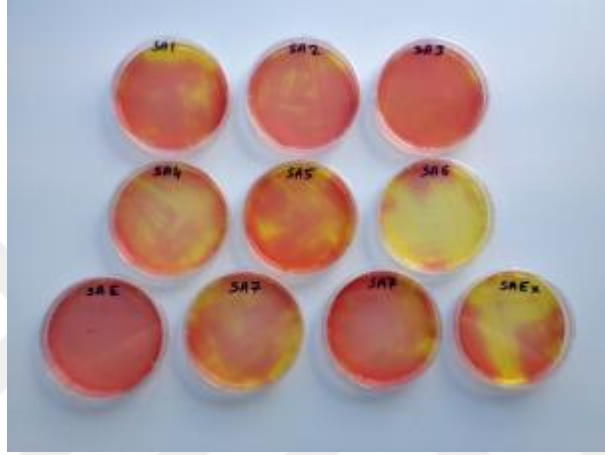
Farklı nanomalzemelerle kaplanmış silikon tabanlı pulcukların antimikrobiyal aktiviteleri olup olmadığı agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. Öncelikle laminar akışlı steril kabin (Telstar BioIIA) içerisinde Şekil 43 ve 4.2.5.’de anlatıldığı şekilde hazırlanan test bakterilerinin inokulumünden 0,1 ml alınarak Mueller-Hinton Agar (Difco) plağı üzerine steril cam L-baget ile yayılmıştır. 15 dakikalık bir beklemeden sonra incelenecek nanomalzemelerle kaplanmış ve daha sonra steril edilmiş olan silikon tabanlı pulcuklar aseptik koşullarda (steril kabin içerisinde steril pens yardımıyla) Mueller-Hinton Agar plağı içeren petrilerin tam ortasına malzemenin kaplandığı yüzey agar plağına temas edecek şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir. Her iki test bakterisi için her bir malzeme üç tekrarlı olarak denenmiştir. Ayrıca, her iki test bakterisi için de üzerinde hiçbir kaplama içermeyen silikon tabanlı pulcuklar negatif kontrol olarak, PVP içeren kağıt diskler pozitif kontrol olarak yine üç tekrarlı olacak şekilde denenmiştir. Daha sonra tüm petriler 37<sup>0</sup>C’de inkübe edildikten sonra petrilerde büyümenin inhibe olduğu bir inhisyon zonu oluşup olmadığı incelenmiş ve varsa zon çapları ölçülmüştür. Daha sonra petrilerin fotoğrafları çekilerek bulgularda verilmiştir. Her bir test bakterisi ile çalışmalar herhangi bir karışıklık ve kontaminasyona mahal vermemek için farklı günlerde yürütülmüştür.



Şekil 41. Bakteriyolojik çalışmaların yürütüldüğü laboratuvar ortamı

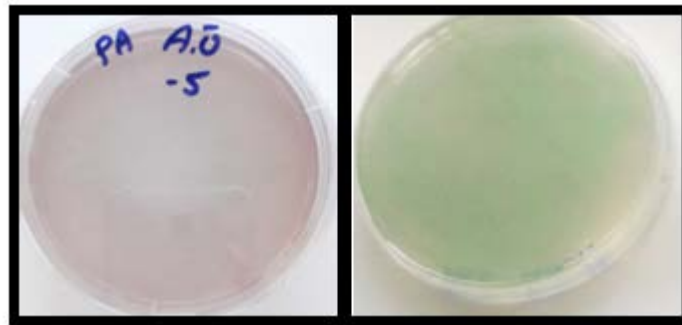
## 5. GÖRÜŞ VE ÖNERİLER

“Mannitol Salt Phenol-red Agar” seçici bir besi ortamıdır ve *Staphylococcus aureus* suşlarının saptanmasında kullanılmaktadır. İçeriğindeki %7,5 NaCl konsantrasyonu *Staphylococcus* suşları dışındakilerin inhibisyonuna sebep olmaktadır. *Staphylococcus aureus* koagülaz pozitif olduğundan besiyeri içeriğindeki mannitolü 37°C’de 24 saat sonucunda fermente ederek fenol kırmızısı indikatörleri sarı renge dönüştürür. Koagülaz negatif bakterilerde ise renk değişimi gözlenmez [40].



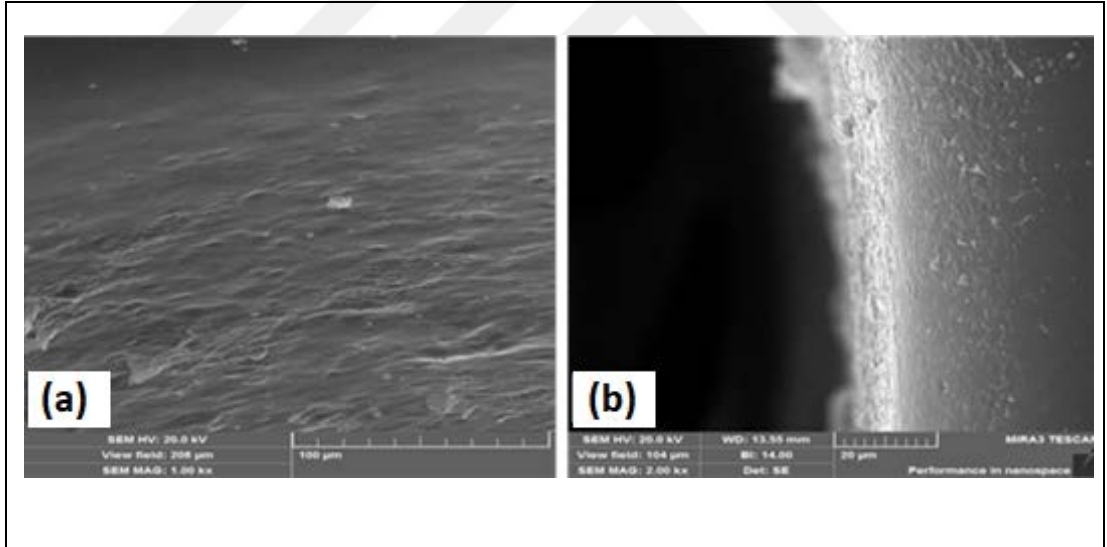
**Şekil 42.** Mannitol Salt Phenol-red Agar’a çizgi plaka yöntemi ile ekim yapılan *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 kültürünün 24 saat sonundaki görüntüleri.

*Pseudomonas aeruginosa* ise nutrient agarda yapılan çizgi ekimi sonrası tek koloniler elde edilmiş ve türe özgü flouresan pigmenti üretmiştir.



**Şekil 43.** Nutrient agarda *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 19142 çizgi plaka yöntemi ile ekim sonucu tek koloni ve pigment oluşumu (a) 24 saat sonunda (b) 48 saat sonundaki görünüm.

Şekil 44’de GO ile kaplanmış deneme basınç eşitleme tüplerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kaplama bölgelerinin yoğun olduğu ve deneme çalışmalarında arayüzeyin belli bölgelerinde pensetle tutarken uygulanan basınçtan ve yapısal bozukluklardan kaynaklı tutunmama problemleri görülmüştür. Bu problemlerin çözelti farklılaştırılması ve UV kütleme ile giderilmiş ve ayrıca kaplama yapılabilmesi için başka model basınç eşitleme tüp çeşitlerinde de denemeler yapılmıştır. Kaplama yapılan alan dar bir iç yüzey olduğundan yine kaplamalar mikropipetle 20µL’lik uçla yapılmıştır. Dış basıncın yüksek olmasıyla iç cidardan kapiler etkiyle kaplama süspansiyonunun rahatlıkla geçtiği görülmektedir. Yine kaplama sıvısının artırılması ve tekrarlı kaplamalar yapılmasıyla kalınlıkta düzenleme yapılabileceği ve iç cidarın hala uygun açıklıkta kaldığı görülmüştür. Derinlemesine SEM-SE-DEPTH modda yapılan incelemelerde de kaplamanın iç yüzeyde de devamlı olduğu fakat kısmi kuruma çatlaklarına sahip olduğu, bunların tekrarlı kaplamalarla kapatılabileceği veya kurutma rejiminin kontrol edilerek de düzeltilebileceği saptanmıştır.



**Şekil 44.** Deneme kaplamaları, (a) GO-PVP, (b) büyük büyütme arayüzey SEM-SE-DEPTH mod görüntüleri.

### 5.1. Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitesinin Test Edilmesi

<b>Staphylococcus aureus ATCC 25923</b>	<b>Pseudomonas aeruginosa ATCC 19142</b>
Kontrol	
 Etkisiz	 Etkisiz

**Şekil 45.** Kontrol grupları

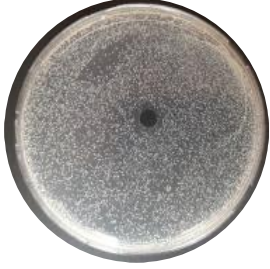
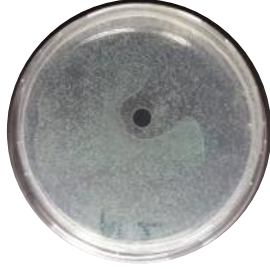
Ribbon-PVP-etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı pulcuklarla yapılan antimikrobiyal aktivite denemeleri sonucunda incelenen her iki bakteri türünde de, denenen her üç konsantrasyonda pulcukların etrafında, büyümenin azaldığı bir zon görülmekle birlikte en yüksek konsantrasyon olan %0,5'lik ribbon konsantrasyonunda hem gram negatif *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142 hem de gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 üzerinde daha etkin bir antimikrobiyal aktivite olduğu saptanmıştır. Tam bir berrak inhibisyon zonu gözlenmemesine rağmen pulcuk etrafında büyümenin oldukça azaldığı bir zon oluşmuştur (Şekil 46).

## 5.2. Grafen Tabanlı Nanoparçacıkların Antimikrobiyal Aktivitesi

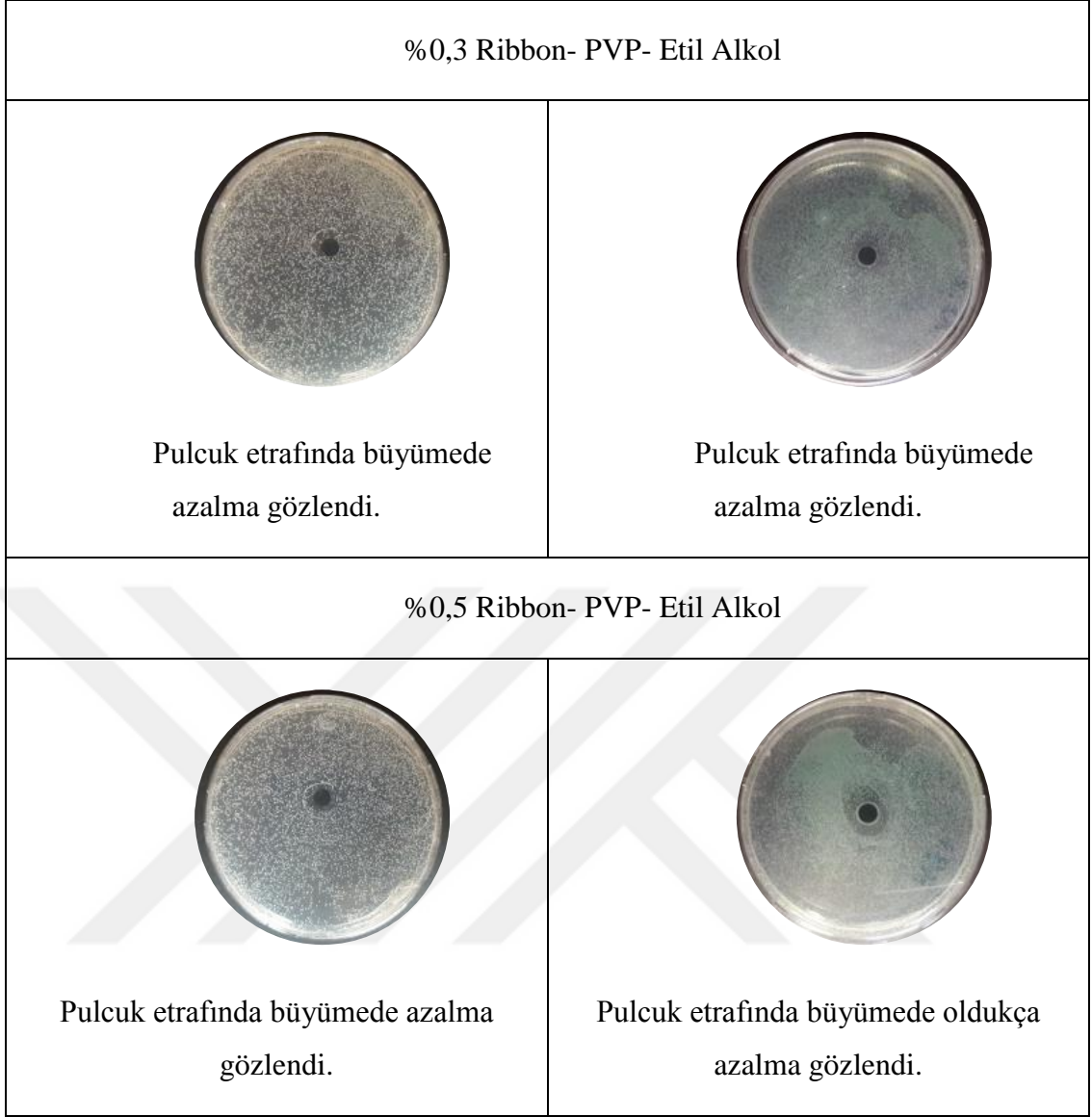
Çalışmamızda grafen tabanlı nanoparçacıklar olarak grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), karbon nanotüp nanoşerit (ribbon) ve indirgenmiş ribbon (r-ribbon)'un antimikrobiyal aktivite sonuçları incelenmiş ve bulgular aşağıda sunulmuştur.

### a) Ribbon-PVP-etil alkol

Ribbon-PVP-etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı pulcuklarla yapılan antimikrobiyal aktivite denemeleri sonucunda incelenen her iki bakteri türünde de, denenen her üç konsantrasyonda pulcukların etrafında, büyümenin azaldığı bir zon görülmekle birlikte en yüksek konsantrasyon olan %0,5'lik ribbon konsantrasyonunda hem gram negatif *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142 hem de gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 üzerinde daha etkin bir antimikrobiyal aktivite olduğu saptanmıştır. Tam bir berrak inhibisyon zonu gözlenmemesine rağmen pulcuk etrafında büyümenin oldukça azaldığı bir zon oluşmuştur. Buna göre gelecek dönem %0,5'ten daha yüksek ribbon-PVP-etil alkol dozlarını içeren malzemenin her iki bakteri üzerindeki etkisinin incelenmesi planlanmaktadır.

<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142
%0,1 Ribbon-PVP-Etil Alkol	
	
Pulcuk etrafında büyümede azalma gözlemlendi.	Pulcuk etrafında büyümede azalma gözlemlendi.


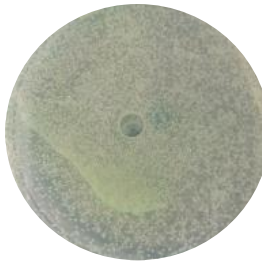

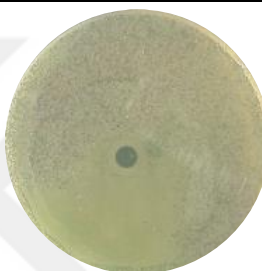

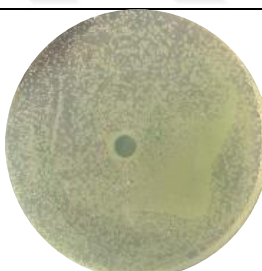




**Şekil 46.** Ribbon (%0,1-%0,3-%0,5)-PVP-etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi

**b) r-ribbon (reduced-ribbon) nanoparçacıkları ile yapılan denemeler:**

Bu grupta sadece indirgenmiş ribbon (r-ribbon) nanoparçacıkları ile THP taban akışkanıyla hazırlanmış malzemenin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. r-ribbon-THF ile kaplanmış silikon tabanlı pulcuklarla yapılan antimikrobiyal aktivite denemeleri sonucunda incelenen her üç konsantrasyonda da pulcukların etrafında ne *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ne de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142 üzerinde inhibisyon zonu ya da büyümenin azaldığı bir zon gözlenememiştir (Şekil 47).

<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142
%0,1 r-Ribbon-THF	
 Etkisiz	 Etkisiz
%0,3 r-Ribbon-THF	
 Etkisiz	 Etkisiz
%0,5 r-Ribbon-THF	
 Etkisiz	 Etkisiz

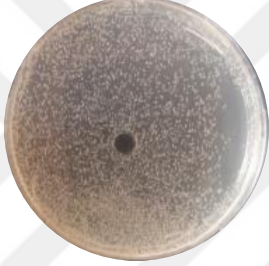
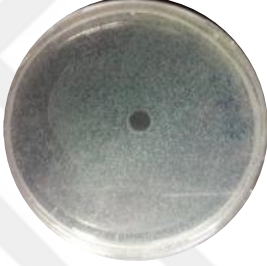

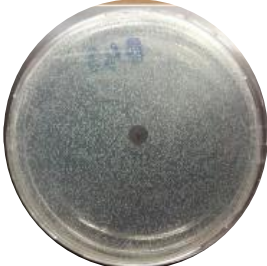
**Şekil 47.** r-Ribbon (%0,1-%0,3-%0,5)-THP ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.

**c) Grafen Oksit (GO) nanoparçacıkları ile yapılan denemeler:**

Bu grupta grafen oksit-etil alkol ve grafen oksit-PVP-etil alkol ile hazırlanmış malzemelerin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.

- **Grafen oksit-Etil alkol**

Grafen oksit (%0,1-%0,3-%0,5)-Etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı pulcuklarla yapılan antimikrobiyal aktivite denemeleri sonucunda %0,3 ve %0,5'lik konsantrasyonlarda pulcukların etrafında, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 üzerinde büyümenin azaldığı bir zon görülmekle birlikte grafen oksit-etil alkolün denenen tüm konsantrasyonlarında gram negatif *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142 üzerinde herhangi bir antimikrobiyal aktivite saptanamamıştır. Tam bir berrak inhibisyon zonu gözlenmemesine rağmen pulcuk etrafında büyümenin azaldığı bir zon oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 48).


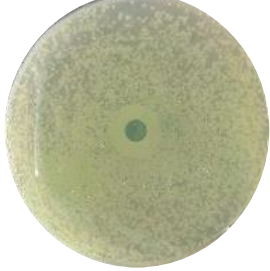
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142
%0,1 GO - Etil alkol	
 Etkisiz	 Etkisiz
%0,3 GO - Etil Alkol	
 Pulcuk etrafında büyümede hafif bir azalma gözlendi.	 Etkisiz
%0,5 GO - Etil Alkol	

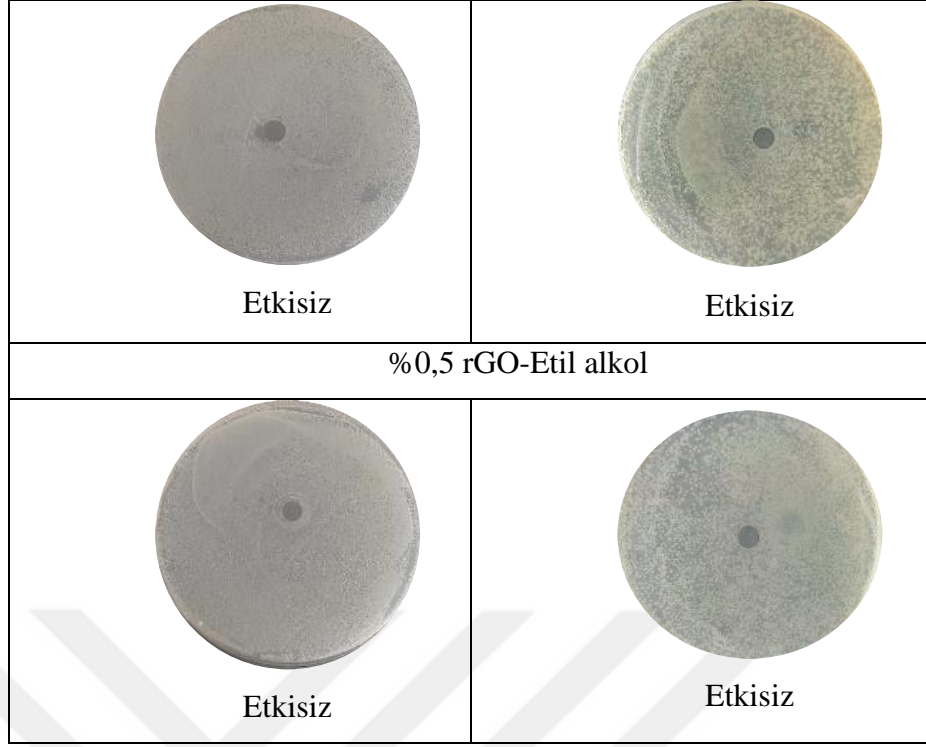


**Şekil 48.** Grafen oksit (%0,1-%0,3-%0,5)-Etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi

**d) r-Grafen Oksit (rGO) nanoparçacıkları ile yapılan denemeler:**

Bu grupta r-grafen oksit-etil alkol, r-grafen oksit-PVP-etil alkol, r-grafen oksit-aseton ve r-grafen oksit-PVP-aseton nanoparçacıkları ile hazırlanmış malzemelerin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. r-grafen oksit-etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı pulcuklarla yapılan antimikrobiyal aktivite denemeleri sonucunda incelenen her üç konsantrasyonda da pulcukların etrafında ne *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ne de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142 üzerinde inhibisyon zonu ya da büyümenin azaldığı bir zon gözlenememiştir (Şekil 49).

<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 19142
%0,1 rGO-Etil alkol	
 <p>Etkisiz</p>	 <p>Etkisiz</p>
%0,3 rGO-Etil alkol	



**Şekil 49.** rGO (%0,1-%0,3-%0,5)-Etil alkol ile kaplanmış silikon tabanlı malzemenin *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 19142'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Yapılan kaplamalarda da görüldüğü üzere, büyük aglomere olmuş nanoparçacıklar olmasına rağmen kaplama süreklidir.
- Silikon tüplerin kaplama yüzeyleri düşük kaplama kalınlığı almakta ve kaplama renklerinin farklılaşmasından yüzeyin kaplandığı anlaşılmaktadır. Gerekirse kaplama katı arttırılarak yani kurumayı takiben 1.-2.-3.kez kaplamalar yapılarak kalınlık arttırılabilir.
- Kaplama bölgelerinin yoğun olduğu ve deneme çalışmalarında arayüzeyin belli bölgelerinde pensetle tutarken uygulanan basınçtan ve yapısal bozukluklardan kaynaklı tutunmama problemleri görülmüştür.
- Derinlemesine SEM-SE-DEPTH modda yapılan incelemelerde de kaplamanın iç yüzeyde de devamlı olduğu fakat kısmi kuruma çatlaklarına sahip olduğu, bunların tekrarlı kaplamalarla kapatılabileceği veya kurutma rejiminin kontrol edilerek de düzeltilebileceği saptanmıştır.

## 7. KAYNAKÇA

- [1]. **Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M.** 2010. "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS Nano*, 4, 4806-4814
- [2]. [https://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi\\_02\\_2010.pdf](https://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi_02_2010.pdf)
- [3]. **Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M.** (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334.
- [4]. **Obraztsov, A. N.** (2009). CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 212-213.
- [5]. **Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., . . . Zhang, J.** (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6.
- [6]. **Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M.** (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274.
- [7]. **Pei, S. F., & Cheng, H. M.** (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
- [8]. **M. Barakate, E. Beckenham, J. Curotta, M. Dacruz,** "Bacterial biofilm adherence to middle-ear ventilation tubes: scanning electron micrograph images and literature review."
- [9]. **Costerton JW, Stewart PS, Greenberg EP.** (1999). Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections. *Science*, 284:1318–22
- [10]. **Rayner MG, Zhang Y, Gorry MC, Chen Y, Post JC, Ehrlich GD.** (1998). Evidence of bacterial metabolic activity in culture-negative otitis media with effusion., 279:296–9
- [11]. **Post JC.** (2001). Direct evidence of bacterial biofilms in otitis media. *Laryngoscope*, 111:2083–94
- [12]. **Berry JA, Biedlingmaier JF, Whelan PJ.** (2000). In vitro resistance to bacterial biofilm formation on coated fluoroplastic tympanostomy tubes. *Otolaryngol Head Neck Surg*, 123: 246–51
- [13]. **Costerton W, Veeh R, Shirliff M, Pasmore M, Post C, Ehrlich G.** (2003). The application of biofilm science to the study and control of chronic bacterial infections. *J Clin Invest* ,112:1466–77
- [14]. **Biedlingmaier JF, Samaranayake R, Whelan P.** (1997). Resistance to biofilm formation on otologic implant materials. *Otolaryngol Head Neck Surg* 118:444–51

- [15]. **Chul Ho J., Yong Beom C., Cheol Hee C.,** (2012). "Effect of ion-bombarded silicone tympanostomy tube on ciprofloxacin-resistant *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation"
- [16]. **D.M. Bielinski, J. Jagielski, P. Lippinski, D. Pieczynska, U. Ostaszewska, A. Piat-kowska,** (2009). Modification of polymer materials by ion bombardment: case studies, *AIP Conf. Proc.* 1099 357–360.
- [17]. **I.S. Saidi, J.F. Biedlingmaier, P. Whelan,** (1999). In vivo resistance to bacterial biofilm formation on tympanostomy tubes as a function of tube material, *Otolaryngol. Head Neck Surg.* 120 621–627.
- [18]. **M.S. Karlan, B. Skobel, M. Grizzard, N.J. Cassisi, G.T. Singleton, P. Buscemi, et al.,** (1980) Myringotomy tube materials: bacterial adhesion and infection, *Otolaryngol. Head Neck Surg.* 88 783–795.
- [19]. **C. Hjang, H. Park, Y.B. Cho, C.H. Choi,** (2010). "Effect of vancomycin-coated tympanostomy tubes on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* biofilm formation: in vitro study"
- [20]. **Chole RA, Hubbell RN.** (1995). Antimicrobial activity of silastic tympanostomy tubes impregnated with silver oxide. *Arch Otolaryngol Head Neck Surg*;121:562–5
- [21]. **Carolyn P., Ojano-Dirain, Rodrigo C., Silva, Patrick J., Antonelli,** (2013). "Biofilm formation on coated silicone tympanostomy tubes"
- [22]. **P.J. Antonelli, E.M. Sampson, C. Ojano-Dirain,** (2011). Biofilm formation on silicone tympanostomy tubes with polyvinylpyrrolidone coating, *Arch. Otolaryngol. Head Neck Surg.* 137 19–23.
- [23]. **S.G. Dunkirk, S.T. Gregg, L.W. Duran, J.D.** (1991). Monfils, J.E. Haapala, J.A. Marcy, et al., Photochemical coatings for the prevention of bacterial colonization, *J. Biomater. Appl.* 6 131–156.
- [24]. **J.F. Biedlingmaier, R. Samaranayake, P.** (1998) Whelan, Resistance to biofilm formation on otologic implant materials, *Otolaryngol. Head Neck Surg.* 118 444–451.
- [25]. **Haekyun P., Chul-ho J., Young Bum C., Cheol-hee C.,** (2007). "Antibacterial Effect of Tea-tree Oil on Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* Biofilm Formation of the Tympanostomy Tube: An In Vitro Study"
- [26]. **Donlan RM and Costerton JW** (2002). "Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms." *Clin Microbiol Rev* 15:167-193,
- [27]. **Liu, S. Z.** (2011). "Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress." *5(9)(6971-6980).*
- [28]. **Li, X. L.** (2015). "Toxicology of graphene oxide nanosheets against *paecilomyces catenlannulatus.*" *95(1)*



- [29]. **Moon I.K., Lee J., Rodney S.R., Hyoyoung L.** 2010. “Reduced graphene oxide by chemical graphitization”, *Nature Communications*, 1:73
- [30]. **Akhavan, O. &** (2010). “Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria.” *4(10)* (5731-5736).
- [31]. **Arao Y., Kubouchi M.** (2015). “High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication”, *Carbon*, 95, 802-808
- [32]. **Ciesielski A., Samori P.** (2013). “Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation”,
- [33]. **Chem. Soc Faria, A. F.** (2014). “Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets.” *113*(115-124).
- [34]. **Chabot V., Kim B., Sloper B., Tzoganakis C., Yu A.** (2013). “High yield production and purification of few layer graphene bu Gum arabic assisted physical sonication” *Scientific Reports*, 3:1378.
- [35]. **Paton K.R. vd.** (2014). “Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids”, *Natura Materials*, 13, 624-630.
- [36]. **Akhavan, O. &** (2010). “Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria.” *4(10)* (5731-5736).
- [37]. **Bykkam, S. R.** (2013). “Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsella and staphylococcus.” *4(1)*(14).
- [38]. **Al-Thani, R. F.-M.** (2014). “Graphene oxide as antimicrobial against two gram-positive and two gram negative bacteria in addition to one fungus.”
- [39]. **Krishnamoorthy, K. U.** (2012). “Antibacterial activity of graphene oxide nanosheets.” *4(11)*(1111-1117).
- [40]. **Camporese, A., Balick, M. J., Arvigo, R., Esposito, R. G., Morsellino, N., De Simone, F., & Tubaro, A.** (2003). “Screening of anti-bacterial activity of medicinal plants from Belize (Central America)” *Journal of Ethnopharmacology*, 87(1), 103-107.
- [41]. **Chapman, G. H.** (1945). “The significance of sodium chloride in studies of staphylococci. *J. Bacteriol*” . , *50*(201-203), 50:201-203.

## ÖZGEÇMİŞ



### **Kişisel bilgiler**

Adı Soyadı Ummuhan Hilal ÖZER  
Doğum Yeri ve Tarihi Dört Yol, 09/10/1994  
Medeni Hali Bekar  
Yabancı Dil İngilizce  
İletişim Adresi Yıldırım Beyazıt Mahallesi, Mareşal Fevzi Çakmak  
Caddesi, No:24 Payas / Hatay  
E-posta Adresi Hilalozerr1@gmail.com

### **Eğitim ve Akademik Durumu**

Lise Payas Anadolu Lisesi, 2012  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2016

### **İş Tecrübesi**

Ekinciler Demirçelik Fabrikası Stajer, 2014  
İskenderun Demirçelik Fabrikası Stajer, 2015