T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL EMAYE KAPLAMA MALZEMESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali Rıza Emre AKSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Aralık, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL EMAYE KAPLAMA MALZEMESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali Rıza Emre Aksu tarafından hazırlanan tez çalışması 22.12.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali Rıza Emre AKSU

İmza

Anneme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca, tez çalışmam ve diğer akademik faaliyetlerimde rehberliğini esirgemeyen; engin bilgisi, deneyimi ve bilime duyduğu tükenmeyen tutkuyla bana ilham veren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e gönülden teşekkür ederim.

Antibakteriyel özellik testlerini gerçekleştiren Sayın Doç Dr. Emrah Şefik ABAMOR ve ekibine, deneysel çalışmalarda bana yardım eden Tamer CENGİZ ve ekibine, her ihtiyaç duyduğumda bana vakit ayırıp akademik tecrübesinden bilgiler aktaran Oğuzhan ÇİMEN'e, elemental analizlerde yaptıkları katkılardan dolayı Oğuz KARAAHMET ve Gökçesu ÖZGÜN'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi desteklerinden dolayı Ayşegül İmamoğlu AKSU'ya, oğullarım Mehmet Alp ve Yusuf Mete'ye, babam Hüseyin AKSU, annem Sacide AKSU'ya ve kız kardeşim Aslıhan SIRIMSI'ya şükranlarımı sunarım.

Ali Rıza Emre AKSU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 7
2 EMAYE KAPLAMALAR 8
2.1 Emaye Kaplamaların Bileşimi 9
2.2 Emaye Kaplama Üretim Yöntemleri 10
3 ANTİBAKTERİYEL MALZEMELER 13
3.1 Hücre duvarı hasarı 13
3.2 Hücre zarı geçirgenliğinin artması 14
3.3 Protein denatürasyonu 14
3.4 DNA hasarı 14
3.5 Reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi 15
4 GÜMÜŞ NİTRAT 16
4.1 Gümüşün antibakteriyel etki mekanizmaları 17
4.2 Avantajları 18
5 ÇİNKO OKSİT 19
5.1 ZnO'nun antibakteriyel mekanizmaları 20

5.2 Avantajları 21

6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22

6.1 Kullanılan Malzemeler 22

6.1.1 Emaye Friti..... 22

6.1.2 Antibakteriyel Ajanlar..... 22

6.1.3 Metal Substratlar..... 23

6.2 Numune Hazırlama 23

6.2.1 Kompozisyon Tasarımı..... 23

6.2.2 Öğütme Prosesi..... 24

6.2.3 Kaplama Uygulaması..... 24

6.2.4 Fırınlama İşlemi..... 25

6.3 Karakterizasyon Çalışmaları 25

6.3.1 SEM Analizleri..... 25

6.3.2 EDS Analizleri..... 25

6.3.3 Kesit Analizleri..... 26

6.3.4 Hücre Kültürü Çalışmaları ve MTT Sitotoksisite Testi..... 26

6.3.5 Bakteri Kültürü Çalışmaları ve Disk Difüzyon Testi..... 27

7 BULGULAR VE TARTIŞMA 28

7.1 Morfolojik Analiz Sonuçları 28

7.2 Elementel Analiz Sonuçları 31

7.2.1 Standart Numune Analizi..... 31

7.2.2 DNM1 Numune Analizi..... 33

7.2.3 DNM2 Numune Analizi..... 35

7.2.4 DNM3 Numune Analizi..... 37

7.2.5 DNM4 Numune Analizi..... 40

7.2.6 DNM5 Numune Analizi..... 42

7.3 Kesit Analizi Sonuçları 45

7.3.1 Kaplama Kalınlığı Değerlendirmesi……..45

7.3.2 Ara Yüzey Özellikleri……... 47

7.3.3 Antibakteriyel ajan dağılımı……..49

7.4 XRD Analizleri 51

7.5 Hücre Kültürü Çalışmaları ve Sitotoksisite Bulguları 53

7.6 Bakteri Kültürü ve Disk Difüzyon Testi Bulguları..... 55

8 SONUÇ **57**

KAYNAKÇA **63**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **75**

SİMGE LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum oksit
Zn^{2+}	Çinko iyonu
ZnO	Çinko oksit
Fe_2O_3	Demir(III) oksit
Ag^+	Gümüş iyonu
$AgNO_3$	Gümüş Nitrat
CaO	Kalsiyum oksit
K_2O	Potasyum oksit
SiO_2	Silisyum dioksit
Na_2O	Sodyum oksit
TiO_2	Titanyum dioksit

KISALTMA LİSTESİ

AB	Antibakteriyel
D	Kristalit boyutu
DNM	Deney Numunesi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik (Full Width at Half Maximum)
K	Şekil faktörü
Ppm	Milyonda bir kısım (parts per million)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
STD	Standart Numune
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)
β	Pik genişliği
λ	X-ışını dalga boyu
θ	Bragg açısı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 7.1 Standart numunenin yüzey görünümü **28**
Şekil 7.2 DNM1 numunesinin yüzey görünümü **29**
Şekil 7.3 DNM2 numunesinin yüzey görünümü **29**
Şekil 7.4 DNM3 numunesinin yüzey görünümü **30**
Şekil 7.5 DNM4 numunesinin yüzey görünümü **30**
Şekil 7.6 DNM5 numunesinin yüzey görünümü **31**
Şekil 7.7 Standart numunenin elementel pikleri **33**
Şekil 7.8 DNM1 numunesinin elementel pikleri **35**
Şekil 7.9 DNM2 numunesinin elementel pikleri **37**
Şekil 7.10 DNM3 numunesinin elementel pikleri **40**
Şekil 7.11 DNM4 numunesinin elementel pikleri **42**
Şekil 7.12 DNM5 numunesinin elementel pikleri **45**
Şekil 7.13 DNM1 numunesinin arayüzey görünümü **48**
Şekil 7.14 DNM2 numunesinin arayüzey görünümü **48**
Şekil 7.15 DNM3 numunesinin arayüzey görünümü **49**
Şekil 7.16 DNM4 numunesinin arayüzey görünümü **49**
Şekil 7.17 DNM5 numunesinin arayüzey görünümü **49**
Şekil 7.18 DNM3 numunesinin XRD analizi **51**
Şekil 7.19 DNM4 numunesinin XRD analizi **52**
Şekil 7.20 MTT Sitotoksisite Testi **54**
Şekil 7.21 Bakteri Kültürü ve Disk Difüzyon Görselleri **56**

TABLO LİSTESİ

Tablo 6.1 Hazırlanan numunelerin kompozisyonları **24**
Tablo 7.1 Standart numunenin EDS analiz sonuçları **32**
Tablo 7.2 DNM1 numunesinin EDS analiz sonuçları **34**
Tablo 7.3 DNM2 numunesinin EDS analiz sonuçları **36**
Tablo 7.4 DNM3 numunesinin EDS analiz sonuçları **38**
Tablo 7.5 DNM4 numunesinin EDS analiz sonuçları **41**
Tablo 7.6 DNM5 numunesinin EDS analiz sonuçları **44**
Tablo 7.7 Kesit analizlerinden elde edilen kaplama kalınlıkları **46**
Tablo 7.8 Numunelerdeki antibakteriyel ajan dağılımı **50**
Tablo 7.9 Levhaların E.coli ve S.aureus Üzerindeki İnhibisyon Etkisi (İnhibisyon Zonu Ölçümü) **55**
Tablo 8.1 Karşılaştırmalı performans matrisi **61**

ÖZET

Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Rıza Emre AKSU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Bu çalışmada, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve çinko oksit (ZnO) katkılı antibakteriyel özellikte emaye kaplama malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen kaplama sistemleri, hijyen gerektiren alanlarda kullanılan metal yüzeylerin mikrobiyal kontaminasyona karşı korunması amacıyla tasarlanmıştır. Antibakteriyel özellik kazandırılan bu kaplamalar, temas yoluyla bulaşma riskinin yüksek olduğu yüzeylerde bakteri üremesini engelleyerek daha sağlıklı ortamlar oluşturmayı hedeflemektedir.

Çalışma kapsamında, farklı oranlarda $AgNO_3$ ve ZnO içeren beş farklı kaplama kompozisyonu hazırlanmıştır. Numunelerden biri referans (kontrol) numunesi olup antibakteriyel katkı içermemektedir. Diğer numuneler (DNM1–DNM5), %0–%2 aralığında değişen oranlarda $AgNO_3$ ve ZnO içermektedir. Bu tasarım ile antibakteriyel ajanların tek başına ve birlikte kullanımlarının kaplama özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve optimum katkı oranlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Gümüş ve çinko bileşenlerinin sinerjik antibakteriyel etkisinden yararlanılarak kaplama etkinliğinin artırılması hedeflenmiştir.

Kaplama karışımları, emaye friti ile birlikte bilyalı değirmende öğütülerek homojen hale getirilmiş, ön işlem uygulanmış düşük karbonlu metal substratlar üzerine

elektrostatik püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplamalar, 830–850 °C sıcaklık aralığında fırınlanarak elde edilmiştir.

Üretilen kaplamaların yapısal, morfolojik ve elementel özellikleri SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir. EDS sonuçlarında tüm numunelerde Si, O, Na, Al, K, Ca, Ti ve Fe elementleri tespit edilmiştir. Ag ve Zn içeren numunelerde ilgili piklerin gözlenmesi, katkı maddelerinin emaye matrisine başarıyla entegre edildiğini göstermiştir.

Hücre kültürü çalışmaları ve MTT testi sonucunda tüm kaplamaların L929 fibroblast hücreleri üzerinde %70'in üzerinde hücre canlılığı sergileyerek biyouyumlu olduğu belirlenmiştir. Disk difüzyon testlerinde ise tüm numuneler E. coli ve S. aureus bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir.

Sonuç olarak, $AgNO_3$ ve ZnO katkılı antibakteriyel emaye kaplamalar başarıyla üretilmiş, biyouyumlu ve antimikrobiyal özellikler sergilediği ortaya konmuştur. Bu kaplamalar, hastaneler, gıda tesisleri ve kamuya açık alanlarda hijyen odaklı uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel kaplama, emaye, gümüş nitrat, çinko oksit, üretim

ABSTRACT

Production and Characterization of Antibacterial Enamel Coating Material

Ali Rıza Emre AKSU

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

In this study, enamel coating materials with antibacterial properties containing silver nitrate ($AgNO_3$) and zinc oxide (ZnO) were successfully produced and characterized. The developed coating systems were designed to protect metal surfaces used in hygiene-critical environments against microbial contamination. These antibacterial coatings aim to prevent bacterial growth on surfaces with a high risk of contact-based transmission, thereby contributing to the formation of healthier environments.

Within the scope of the study, five different coating compositions containing varying ratios of $AgNO_3$ and ZnO were prepared. One of the samples was used as a reference (control) sample without any antibacterial additives. The remaining samples (DNM1–DNM5) contained $AgNO_3$ and ZnO in proportions ranging from 0% to 2%. This experimental design allowed the investigation of the effects of antibacterial agents used individually and in combination on coating properties, as well as the determination of optimum additive ratios. The antibacterial effectiveness of the enamel coatings was enhanced by utilizing the synergistic effects of silver and zinc components.

The coating mixtures were prepared by ball milling with enamel frit to achieve a homogeneous distribution. The resulting mixtures were applied onto pre-treated

low-carbon metal substrates using the electrostatic spraying method. Enamel coatings were formed by firing the coated substrates at temperatures between 830 °C and 850 °C.

Comprehensive characterization studies were conducted to evaluate the structural, morphological, and elemental properties of the produced coatings. Surface and cross-sectional morphologies were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM), while the presence and distribution of elements within the coatings were analyzed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). EDS results revealed the presence of characteristic glass matrix elements, including Si, O, Na, Al, K, Ca, Ti, and Fe, in all samples. The observation of distinct Ag and Zn peaks in the corresponding samples confirmed the successful incorporation of antibacterial agents into the enamel matrix.

Cell culture studies and MTT cytotoxicity tests demonstrated that all coatings exhibited cell viability above 70% on L929 fibroblast cells, indicating adequate biocompatibility. Furthermore, disk diffusion tests showed that all materials possessed antibacterial activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus.

In conclusion, antibacterial enamel coatings containing $AgNO_3$ and ZnO were successfully produced and characterized, exhibiting both biocompatible and antimicrobial properties. These coatings offer significant potential for applications in hospitals, food processing facilities, and public areas where hygiene is of critical importance.

Keywords: Antibacterial coating, enamel, silver nitrate, zinc oxide, production

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, mikrobiyal kontaminasyon ve enfeksiyon riski, özellikle sağlık sektörü, gıda endüstrisi ve kamusal alanlarda kullanılan yüzeylerde önemli bir sorun teşkil etmektedir. Hastane enfeksiyonları, gıda kaynaklı hastalıklar ve çapraz kontaminasyon gibi problemler, insan sağlığını tehdit etmekte ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre, hastane kaynaklı enfeksiyonlar gelişmiş ülkelerde %7, gelişmekte olan ülkelerde ise %10'un üzerinde görülmekte ve yıllık milyarlarca dolarlık ekonomik kayba yol açmaktadır [1]. COVID-19 pandemisi, yüzey kontaminasyonunun önemini bir kez daha vurgulamıştır. Örneğin Koronavirüslerin metal, cam ve plastik yüzeylerde 9 güne kadar canlı kalabildiği gösterilmiştir [2]. Bu durum, antimikrobiyal yüzey teknolojilerinin geliştirilmesinin aciliyetini ortaya koymaktadır. Bu sebeple, pandemi döneminde antimikrobiyal kaplama pazarının ve bu tip kaplamalara ilginin ciddi oranda büyüdüğü rapor edilmiştir [3]. Dolayısı ile antibakteriyel kaplama malzemelerine olan talep giderek artmaktadır. Bilimsel çalışmalar, özellikle insan ile temas eden her ürünün üretim süreçlerine antibakteriyel ajanların entegrasyonu üzerine yoğunlaşmaktadır. Pazar araştırma raporlarında, küresel antibakteriyel kaplama pazarının 2025 yılına kadar yıllık %12,5 büyüme oranıyla 4,5 milyar dolara ulaşmasının beklendiği belirtilmektedir [4]. Özellikle sağlık sektörü ve gıda işleme endüstrisindeki talep artışı bu büyümenin ana itici gücüdür.

Yüzey kontaminasyonunun moleküler mekanizmaları üzerine yapılan güncel çalışmalarda, bakteriyel biyofilm oluşumunun kritik rolü ortaya konmuştur. Biyofilm içindeki bakterilerin planktonik formlara göre 1000 kata kadar daha dirençli olabileceği belirtilmiştir [5]. Bu nedenle, kaplama malzemelerinin

antibakteriyel etkisi büyük önem taşımaktadır. İlk antibakteriyel kaplama çalışmaları 1960'lı yıllarda başlamış olup, başlangıçta organik biyositler kullanılmıştır. Ancak, bu malzemelerin toksisitesi ve çevresel etkileri nedeniyle alternatif arayışlar başlamıştır [6].

Literatürde, çeşitli antibakteriyel ajanların farklı kaplama sistemlerine entegrasyonu üzerine çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu ajanlar arasında metal ve metal oksit nanopartiküller, organik antimikrobiyaller, kuaterner amonyum bileşikleri, antimikrobiyal peptitler ve doğal antimikrobiyal maddeler yer almaktadır. Bibliyometrik analizlere göre son dönemde yayınlanan antibakteriyel kaplama çalışmalarının oldukça büyük bir kısmının metal bazlı sistemlere odaklanmıştır [7]. Metal bazlı sistemler içerisinde gümüş bazlı antibakteriyel ajanlar, geniş spektrumlu antimikrobiyal etkileri nedeniyle en yaygın kullanılan malzemelerdir. Gümüş antimikrobiyal kaplamalar geniş spektrumlu antimikrobiyal etkinliği, dayanıklılığı ve çeşitli yüzeylerle uyumluluğu sayesinde en büyük pazar payına sahiptir [8].

Gümüş nanopartiküllerinin bakteri hücre duvarına nüfuz ederek DNA replikasyonunu engellediği kanıtlanmış bir olgudur [9]. Gümüş nanopartiküllerinin E. coli üzerindeki bakterisidal etkisi incelenmiş ve düşük konsantrasyonlarda bile etkili olduğu rapor edilmiştir [10]. Gümüşün antibakteriyel mekanizması üzerine yapılan diğer detaylı çalışmalarda, çoklu etki mekanizmalarının varlığı ortaya konmuştur. Gümüş iyonlarının bakteri hücresinde protein denatürasyonuna, hücre zarı geçirgenliğinin artmasına ve DNA ile etkileşime girerek replikasyonu engellemesine neden olduğu gösterilmiştir [11]. Ayrıca, gümüş iyonlarının bakteriyel solunum zincirindeki enzimleri inhibe ederek enerji metabolizmasını bozduğu belirtilmiştir [12]. Yakın zamanda yapılan araştırmalarda, gümüş nanopartiküllerinin boyut ve şeklinin antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisi detaylandırılmıştır. Üçgen şekilli gümüş nanopartiküllerinin küresel olanlara göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [13]. Ayrıca makine öğrenmesi yaklaşımları kullanılarak gümüş nanopartikül özelliklerinin antibakteriyel aktivite ile ilişkisi modellenmiş ve optimum partikül tasarımı için yol gösterici veriler sunulmuştur [14]. Bu veriler gelecek çalışmalar için kaplama malzemelerinde de boyut ve şekil varyasyonlarının incelenmesinde yarar olduğunu göstermektedir. Gümüş katkılı seramik kaplamaların protez implantlarında

kullanımının enfeksiyon riskini önemli ölçüde azalttığı klinik çalışmalarla gösterilmiştir [15]. Bu da sağlık açısından doğru oranda ve formda malzeme kullanımının ne kadar faydalı olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır.

Diğer bir metal bazlı antibakteriyel ajan olan Çinko oksit, antibakteriyel özellikleri ve düşük toksisitesi nedeniyle alternatif bir hammadde olarak öne çıkmaktadır. ZnO nanopartiküllerinin antibakteriyel mekanizmaları detaylı olarak incelenmiş ve reaktif oksijen türlerinin üretimi, hücre zarı hasarı ve DNA hasarı gibi çoklu mekanizmaların rol oynadığı belirtilmiştir [16]. ZnO nanopartikül boyutunun antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisi araştırılmış ve partikül boyutu azaldıkça antibakteriyel etkinin arttığı gösterilmiştir [17]. Dolayısı ile Gümüş'te olduğu gibi Çinko için de boyut ve şekil varyasyonlarının kaplama malzemelerindeki etki ve mekanizma açısından incelenmelidir. Son yıllarda, ZnO nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu yoluyla antibakteriyel aktivitesinin artırılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Polimer kaplı ZnO nanopartiküllerinin kontrollü iyon salınımı sağlayarak uzun süreli antibakteriyel etki gösterdiği bildirilmiştir [18]. Ayrıca ZnO nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi gümüş ve bakır gibi geçiş metalleri ile birlikte kullanıldığında da önemli ölçüde artmaktadır [19].

Yakın dönem çalışmalarında, kaplama malzemelerinde çoklu antibakteriyel ajan kullanımının sinerjistik etki yaratabileceği gösterilmiştir. Kombine sistemlerinin tek başına kullanılan ajanlara göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [20]. Bu yaklaşımın temel avantajı, farklı mekanizmalara sahip antibakteriyel bileşiklerin bakteriyel direnç gelişimini azaltması ve biyofilm matürasyonunu engellemesi olarak öne çıkmaktadır [21].

Antibakteriyel emaye kaplamalar, mutfak eşyaları, banyo armatürleri, medikal ekipmanlar ve mimari paneller gibi çeşitli alanlarda uygulama bulmaktadır. Self-cleaning ve antibakteriyel özelliklere sahip yüzeylerin hastane ortamlarında enfeksiyon kontrolünde önemli rol oynadığı vurgulanmıştır [22]. Emaye kaplamalar, yüksek kimyasal dayanım, mekanik mukavemet, korozyon direnci ve estetik görünüm gibi üstün özellikleri nedeniyle endüstriyel ve günlük kullanım alanlarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu kaplamaların antibakteriyel özellikler ile donatılması, hijyen gerektiren uygulamalarda kullanım potansiyelini artırmaktadır. Emaye kaplamaların kimyasal inertliği sayesinde bakteriyel kolonizasyona karşı doğal bir direnç gösterdiği, ancak aktif antibakteriyel ajanların

eklenmesiyle bu özelliğin önemli ölçüde geliştirilebileceği belirtilmiştir [23]. Emaye kaplamalarda antibakteriyel ajan kullanımı konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Diğer kaplama malzemelerinde olduğu gibi Gümüş emaye kaplama malzemelerinde de antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır. Gümüş katkılı biyoaktif cam-seramik kaplamaların antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve S. aureus'a karşı etkili olduğu gösterilmiştir [24]. Emaye kaplamaların yüzey modifikasyonu yoluyla fonksiyonel özellikler kazandırılabileceği vurgulanmıştır [25]. Bu yaklaşım, antibakteriyel ajanların emaye matrisine homojen dağılımı ve yüzeydeki oranı için önemli bir strateji sunmaktadır.

Sentezlenmiş gümüş nanopartiküller düşük stabiliteye sahipse, aglomere olma ve daha büyük partiküller oluşturma eğiliminde olurlar ve daha büyük boyutlu nanopartiküllerin daha düşük antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir [26]. Bu bilgiye dayanarak antibakteriyel ajanların partikül boyutunun ve emaye kaplama filmi içerisindeki dağılımın antibakteriyel etkiyi doğrudan etkilediği söylenebilir. Gümüş nitrat eklenmesinin emaye kaplamada renk değişikliğine yol açtığı da raporlanmıştır [27]. Dolayısı ile antibakteriyel ajanların kaplamalarda kozmetik değişikliklere sebep olabileceği de dikkate alınmalıdır. Antibakteriyel emaye kaplama teknolojisinin geliştirilmesinde karşılaşılan başlıca zorluklar arasında, yüksek sıcaklık işlemleri sırasında antibakteriyel ajanların stabilitesinin korunması, uzun süreli etkinliğin sağlanması ve maliyet optimizasyonu yer almaktadır. Nano-enkapsülasyon tekniklerinin antibakteriyel ajanların termal stabilitesini artırmada etkili olabileceği gösterilmiştir [28]. Emaye frit üretimi sırasında çok yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldığı için öğütme prosesinde antibakteriyel ajan eklemek daha az maliyetli bir üretim prosesine olanak sağlayacaktır. Termal stabilite sorununun çözümü için geliştirilen yenilikçi yaklaşımlar arasında, yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik kapsülleme sistemleri öne çıkmaktadır. Silika kapsüllü gümüş nanopartiküllerinin 850°C'ye kadar termal stabilitesini koruduğu ve emaye pişirme işleminden sonra da antibakteriyel aktivitesini sürdürdüğü gösterilmiştir [29]. Emaye kaplama işlemi sırasında bu sıcaklık değerine dikkat edilmeli ve malzemede kullanılan miktar ürün formülasyonunda optimize edilmelidir.

Antibakteriyel kaplamaların etkinliğini değerlendirmek için çeşitli standart test yöntemleri geliştirilmiştir. Örneğin ISO 22196 (JIS Z 2801) standardı, plastik ve

diğer gözeneksiz yüzeylerde antibakteriyel aktivitenin ölçülmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Farklı test yöntemlerinin karşılaştırmalı analizi yapılmış ve test koşullarının (sıcaklık, nem, inkübasyon süresi) sonuçlar üzerinde önemli etkisi olduğu gösterilmiştir [31]. Güncel araştırmalarda, geleneksel test yöntemlerinin gerçek kullanım koşullarını tam olarak yansıtmadığı da ortaya konmuştur. Dinamik test sistemlerinin statik testlere göre daha gerçekçi sonuçlar verdiği gösterilmiştir [32]. Örneğin, biyofilm oluşumuna karşı etkinliği değerlendiren ASTM E2647 standardının kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır [33]. Ayrıca, mikrofluidik sistemler kullanılarak geliştirilen yeni test platformlarının, antibakteriyel kaplamaların gerçek zamanlı olarak izlenmesine olanak sağladığı belirtilmiştir. Mikrofluidik çip tabanlı test sisteminin geleneksel yöntemlere göre daha hassas sonuçlar verdiği rapor edilmiştir [34].

Bakteriyel direnç gelişimini önlemek için çoklu antibakteriyel ajan kombinasyonlarının kullanımı önerilmektedir [35]. Metal bazlı antibakteriyel ajanlara karşı bakteriyel direnç gelişiminin organik antibiyotiklere göre çok daha yavaş olduğu, ancak yine de uzun vadeli stratejilerin gerekliliği vurgulanmıştır [36]. CRISPR-Cas9 teknolojisi kullanılarak antibakteriyel ajanlara karşı direnç genlerini hedefleyen yeni nesil kaplama sistemleri geliştirilmiştir [37]. Bu yaklaşım, bakteriyel direncin moleküler düzeyde engellenmesi için umut verici bir strateji sunmaktadır. Gümüş nanopartiküllerinin insan fibroblast hücrelerinde sitotoksik etki gösterebileceği, ancak bu etkinin konsantrasyon ve boyuta bağlı olduğu rapor edilmiştir [38]. Öte yandan, antibakteriyel konsantrasyonlarda kullanılan gümüş nanopartiküllerinin insan hücreleri için güvenli olduğu gösterilmiştir [39]. FDA ve EPA gibi düzenleyici kurumlar, antibakteriyel kaplamalarda kullanılan ajanların güvenlik değerlendirmeleri için katı protokoller geliştirmiştir [40]. Çevresel etki değerlendirmelerinde, nanopartikül salınımının sucul ekosistemlere potansiyel etkileri incelenmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin sucul organizmalarda biyobirikime neden olabileceği, ancak uygun kaplama tasarımı ile bu riskin minimize edilebileceği belirtilmiştir [41].

Antibakteriyel kaplama teknolojisinin geleceği, akıllı ve uyarlanabilir sistemlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. pH veya sıcaklık değişimlerine yanıt veren "akıllı" kaplamaların, antibakteriyel ajanların kontrollü salınımını sağlayarak etkinliği optimize ettiği gösterilmiştir [42]. Akıllı malzemeler her alanda olduğu

gibi antibakteriyel kaplama malzemesi alanında da popülerliğini sürdürmektedir. Buna ek olarak nanoteknoloji ve biyomühendislik alanlarındaki gelişmeler, doğadan esinlenen antibakteriyel yüzey tasarımlarını mümkün kılmaktadır. Yusufçuk kanatlarının nano-yapısını taklit eden yüzeylerin mekanik olarak bakteri hücrelerini parçalayabildiği gösterilmiştir [43]. Yine yapay zekâ ve makine öğrenmesi teknikleri, yeni antibakteriyel kaplama formülasyonlarının geliştirilmesinde devrim yaratmaktadır. Özellikle Extremely Random Trees (ERT) algoritması kullanılarak antibakteriyel nanomateryal etkilerinin %95,08 doğruluk oranı ile tahmin edilmesi başarılmış ve makine öğrenmesi modelleri bakteri hayatta kalma oranlarını 0,96 korelasyon değeri ile öngörebilmiştir [44]. Antibakteriyel emaye kaplama teknolojisi, mikrobiyal kontaminasyon sorununa karşı etkili bir çözüm sunmaktadır. Metal bazlı ajanlar, özellikle gümüş ve çinko oksit, güçlü antibakteriyel özellikleri nedeniyle bu alanda öne çıkmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel amacı, gümüş nitrat ve çinko oksit gibi bilinen antibakteriyel ajanları emaye kaplama formülasyonuna entegre ederek, antibakteriyel özelliğe sahip emaye kaplama malzemeleri üretmek ve bu malzemelerin karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Literatürde antibakteriyel kaplama teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, araştırmaların büyük bir kısmının tek antibakteriyel ajan kullanımına odaklandığı ve özellikle emaye kaplama sistemlerinde antibakteriyel ajan entegrasyonu konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunduğu görülmektedir [20, 21, 99, 100]. Mevcut çalışmalar genellikle gümüş nanopartiküllerin polimerik matrislerde, seramik kaplamalarda veya cam-seramik kompozitlerde kullanımına yoğunlaşmış, ancak emaye sistemlerin yüksek sıcaklık işlem gereksinimleri ve kimyasal inertlik özellikleri nedeniyle bu alanda kapsamlı araştırmalar yapılmamıştır [101, 102, 103, 104].

Önceki çalışmalar çoğunlukla gümüş nanopartikül sentezi, boyut ve şekil optimizasyonu ile tek ajan sistemlerinin antibakteriyel etkinliğine odaklanırken, bu çalışma ile ilk kez gümüş nitrat ve çinko oksit kombinasyonunun emaye kaplama formülasyonunda sinerjistik antibakteriyel etkilerinin sistematik olarak araştırılması planlanmıştır [93, 105, 107]. Literatürde rapor edilen termal stabilite problemlerine yönelik olarak, bu çalışmada toz formda olan $AgNO_3$ ve ZnO

değirmen katkısı olarak kullanılmıştır. Buna ek olarak pişirme prosesleri sonrasında antibakteriyel ajanların etkisini sürdürmesi için gerekli olan optimum konsantrasyon oranları belirlenmiştir [108, 109].

Literatürde emaye kaplama sistemlerinde antibakteriyel ajan dağılımının homojenliği ve uzun süreli etkinliğin korunması konularında yetersiz bilgi bulunması nedeniyle, bu çalışmada Hücre Kültürü Çalışmaları ve MTT Sitotoksisite Testi, Bakteri Kültürü Çalışmaları ve Disk Difüzyon Testi, SEM-EDS ve XRD gibi gelişmiş karakterizasyon teknikleri kullanılarak antibakteriyel ajanların antibakteriyel etkisi, emaye matrisi içerisindeki dağılım mekanizmaları ve kristal yapı üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir [110, 111, 112]. Sonuç olarak endüstriyel ölçekte üretilebilir biyouyumlu ve antibakteriyel özelliklere sahip emaye kaplama teknolojisinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma ile iki farklı antibakteriyel ajan olan gümüş nitrat ve çinko oksitin bir arada kullanılmasıyla elde edilebilecek sinerjik etkinin emaye kaplama malzemesinde antibakteriyel etkiyi maksimize etmesi hedeflenmiştir. Böylece, çift ajanlı sistemlerin sunduğu olası avantajlar emaye kaplama malzemesi için de gösterilmiştir.

Bu kapsamda, $AgNO_3$ ve ZnO için çeşitli bileşen oranlarının kaplamaların yüzey özelliklerine, yapısal bütünlüğüne ve antibakteriyel etkinliğine etkisi sistematik olarak incelenmiş ve en uygun formülasyonların belirlenmesine yönelik deneysel veriler elde edilmiştir.

Üretilen kaplamaların detaylı bir şekilde karakterize edilerek, elementel analizler ve yüzey dağılım haritaları aracılığıyla kaplamaların bileşimsel homojenliği ve dağılımı değerlendirilmiştir.

Tüm deney numuneleri için biyouyumluluk ve antibakteriyel etkiler incelenmiş, antibakteriyel ajan katkılı emaye kaplama malzemelerinin olası insan sağlığı üzerindeki etkisi ve hijyen gerektiren uygulamalarda kullanılabilirliği kapsamlı şekilde değerlendirilmiştir.

2
EMAYE KAPLAMALAR

Emaye kaplama teknolojisi, insanlık tarihinin en eski yüzey kaplama yöntemlerinden biridir. İlk emaye uygulamaları M.Ö. 1500'lü yıllarda Mısır ve Mezopotamya'da süs eşyaları ve takıların üretiminde kullanılmıştır. Arkeolojik bulgular, eski Mısır'da kobalt mavisi emaye kaplamaların M.Ö. 1450 civarında Tutankhamun döneminde yaygın olarak kullanıldığını göstermektedir [45]. Çin'de ise emaye teknolojisi M.Ö. 500'lü yıllarda bronz kaplar üzerinde uygulanmaya başlanmış ve Song Hanedanlığı döneminde (960-1279) cloisonné tekniği ile zirveye ulaşmıştır [46]. Bu bilgiler ışığında insanın tarihin çok eski dönemlerinden beri emaye kaplamaları yararlı bir araç olarak kullandığı açıktır.

Endüstriyel emaye üretimi ise 19. yüzyılın sonlarında başlamış ve 20. yüzyılda hızla gelişmiştir. 1850'lerde Almanya'da emaye kaplı mutfak ürünlerinin satışı başlamıştır [47]. Amerika Birleşik Devletleri'nde 1889 yılında kurulan Vollrath Company, endüstriyel emaye kaplı mutfak eşyalarının ilk üreticilerinden biri olmuştur [48]. Emaye kaplama malzemeleri günden güne gelişerek çok çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemeye dönüşmüştür.

Modern emaye endüstrisi, İkinci Dünya Savaşı sonrasında kimya ve malzeme bilimindeki gelişmelerle birlikte büyük bir ilerleme kaydetmiştir. 1950'lerden itibaren, emaye formülasyonlarında kullanılan hammaddelerin saflaştırılması ve yeni katkı maddelerinin geliştirilmesi, emaye kaplamaların performansını önemli ölçüde artırmıştır. Bu dönemde özellikle titanyum dioksitin yüksek kırılma indeksi sayesinde üstün opaklaştırma özelliği göstermesi, emaye kaplamalarda beyaz renk ve opaklık standardının oluşmasına katkı sağlamıştır [49]. 1960'larda elektrostatik toz kaplama yönteminin geliştirilmesi, emaye endüstrisinde önemli bir dönüm noktası olmuş ve üretim verimliliğini artırırken çevresel etkileri azaltmıştır [50]. Bu

yöntemde, kaplama malzemesi elektrik yükü ile yüklenerek metal yüzeye elektriksel çekim ile iletilmekte, malzeme kaybı minimize edilebilmektedir.

2.1 Emaye Kaplamaların Bileşimi

Emaye kaplamalar, temel olarak camsı yapıya sahip inorganik malzemelerdir. Formülasyonda kullanılan her bir oksit grubu emaye malzemeye farklı özellikler ve değişkenlikler katmaktadır [51].

Tipik bir emaye kompozisyonu aşağıdaki bileşenleri içerir:

- Cam oluşturucu oksit SiO_2 (Silisyum dioksit): %45-65

Silisyum dioksit, tetrahedral SiO_4 birimleri oluşturarak üç boyutlu cam ağ yapısını meydana getirir. SiO_2 içeriğinin çok düşük olması cam stabilitesini bozarken, çok yüksek olması da ergime sıcaklığını aşırı yükseltir [51, 52]. Dolayısı ile oksidik yapıların yüzdesi emaye kaplama malzemeleri tasarımı sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biridir.

Alkali oksitler (Eritkenler):

- Na_2O (Sodyum oksit): %10-20
- K_2O (Potasyum oksit): %0-10
- Li_2O (Lityum oksit): %0-5

Alkali oksitler, cam ağ yapısını kırarak ergime sıcaklığını düşürür ve işlenebilirliği artırır. Alkali oksitlerin cam yapıda oksijen köprülerini kırarak non-bridging oksijen atomları oluşturduğunu ve bunun viskoziteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir [53]. Li_2O'nun küçük iyonik yarıçapı nedeniyle cam yapısında daha kompakt bir düzenleme sağladığı ve termal şok direncini artırdığı bilinmektedir [54].

Toprak alkali oksitler:

- CaO (Kalsiyum oksit): %0-10
- BaO (Baryum oksit): %0-15
- MgO (Magnezyum oksit): %0-5

Bu oksitler cam yapısında stabilizatör görevi görür ve kimyasal dayanımı artırır. Pask ve Fulrath (1962), CaO ve MgO'nun metal-emaye ara yüzeyinde adherans tabakasının oluşumuna katkıda bulunduğunu göstermiştir [55]. BaO ise yüksek

kırılma indisi nedeniyle parlaklığı artırır ancak toksisitesi nedeniyle kullanımı sınırlıdır [56].

Ara oksitler:

- Al_2O_3 (Alüminyum oksit): %0-10
- ZrO_2 (Zirkonyum oksit): %0-8
- TiO_2 (Titanyum dioksit): %0-20

Alüminyum oksit, cam yapısında hem ağ oluşturucu hem de modifiye edici olarak davranabilir. Al_2O_3'ün emaye kaplamaların mekanik mukavemetini ve kimyasal dayanımını önemli ölçüde artırdığını rapor edilmiştir [57]. ZrO_2 alkali korozyonuna karşı direnci artırırken, TiO_2 opaklaştırıcı olarak kullanılır [58].

Renklendirici ve opaklaştırıcılar:

- Geçiş metal oksitleri (Fe_2O_3, Cr_2O_3, CoO, NiO, CuO, MnO_2)
- Nadir toprak oksitleri (CeO_2, Pr_2O_3, Nd_2O_3)

Literatürde geçiş metal oksitlerinin cam matris içinde farklı oksidasyon durumlarında bulunabildiğini ve bu durumun renk özelliklerini belirlediğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [59]. Örneğin, demir oksit Fe^{2+} formunda mavi-yeşil, Fe^{3+} formunda sarı-kahverengi renk verir. Kobalt oksit karakteristik mavi rengi sağlarken, krom oksit yeşil renk oluşturur [60].

2.2 Emaye Kaplama Üretim Yöntemleri

Emaye kaplama üretimi, hassas kontrol gerektiren çok aşamalı bir prosestir. Modern emaye üretim prosesi sistematik olarak incelenmiş ve her aşamadaki sıcaklık, basınç ve parametrelerin kritikliği ve dikkat gerektirdiği belirlenmiştir [51, 61]. Günümüzde üretim tesisleri bu parametrelerin kontrol altında tutulması için bir dizi elektronik proses kontrol adımları uygulamaktadır. Ürünlerin kalitesi ve stabilitesi prosesin kontrol altında tutulması ile doğrudan ilişkilidir.

Üretim aşamaları kısaca, hammaddelerin dojazlanarak karıştırılması, fırınlarda ergitilmesi, ani soğutma yöntemi ile fritleştirilmesi ve öğütülmesi olarak sıralanabilir.

Frit üretimi için emaye hammaddeleri belirli oranlarda karıştırılır ve 1200-1400°C sıcaklıkta eritilir. Eritme işlemi genellikle gaz veya elektrikle ısıtılan fırınlarda

gerçekleştirilir [62]. Eriyik malzeme soğuk suya dökülerek veya soğuk merdaneler arasından geçirilerek ani soğutma ile frit haline getirilir. Bu işlem sırasında termal şok nedeniyle cam parçalanır ve gözenekli bir yapı oluşur. Kaliteli emaye malzeme eldesi için her üretim prosesinde olduğu gibi, hammaddelerin kütlesel yüzdeleri optimize edilmeli ve soğutma ajanı sıcaklığının kontrol altında tutulmalıdır. Bu işlem sırasında elde edilen frit partikülerinin boyut dağılımı ve mikroyapısı, final emaye kaplamasının termal genleşme katsayısını ve substratla olan uyumluluğunu doğrudan etkilediğinden, soğutma hızının optimizasyonu kritik öneme sahiptir [51, 63].

Öğütme aşamasında frit, gerekli katkı malzemeleri ile birlikte bilyalı değirmenlerde öğütülür. Öğütme sürecinde parçacık boyutu emaye malzemenin kullanım amacına göre belirli bir aralığa kadar düşürülür. Elektrostatik emaye üretiminde elektrostatik özellik verilmesi amacı ile değirmene organosilikon malzemeler ilave edilmektedir. Bu malzemeler emaye partiküllerini enkapsüle ederek elektrostatik kaplama sırasında elektrik yükü almasına olanak sağlamaktadır.

Uygulama yöntemleri daldırma, sıvı püskürtme, elektrostatik toz kaplama, akıtma ve elektroforetik kaplama olarak sıralanabilir.

Daldırma yönteminde metal parça emaye süspansiyonuna daldırılır. Bu yöntem basit geometrili parçalar için uygundur. Süspansiyon yoğunluğu 1.65-1.85 g/cm³ aralığında olmalıdır [64].

Sıvı püskürtme yönteminde ise emaye süspansiyonu basınçlı hava ile püskürtülür. Kompleks geometrili parçalar için idealdir. Sarrazy ve arkadaşları (1997), optimum püskürtme basıncının 2-4 bar aralığında olduğunu belirtmiştir [65].

Elektrostatik toz kaplama yönteminde kuru emaye tozu elektrostatik olarak uygulanır. Bu yöntem 1960'larda geliştirilmiş olup, çevre dostu olması ve yüksek malzeme verimliliği (%95-98) nedeniyle tercih edilmektedir [66]. Toz partikülleri 20-120 μm boyut aralığında olmalı ve 60-90 kV gerilim uygulanmalıdır [67].

Akıtma yöntemi kısaca emaye süspansiyonun parça üzerine kontrollü olarak akıtılması olarak tanımlanabilir. Büyük boyutlu düz yüzeyler için ekonomik bir yöntemdir [68].

Elektroforetik kaplama yöntemi ise elektrik alan etkisiyle yüklü emaye partikülleri metal yüzeye çöktürülmesi prensibine dayanır. Homojen kalınlık dağılımı sağlar ve kompleks geometriler için uygundur [69].

Uygulama sonrasında da bir dizi işleme devam edilir. Eğer sıvı uygulama yapılmış ise uygulanan emaye tabakası 100-150°C'de kurutulur. Kurutma hızı kritik bir parametredir; çok hızlı kurutma çatlamalara, çok yavaş kurutma ise sarkmalara neden olabilir [70]. Kızılötesi kurutma sistemleri, konvansiyonel sıcak hava kurutmaya göre daha homojen ısı dağılımı sağlar [71]. Kaplama tesisleri bu kriterlere önem göstererek fırınlama öncesi ve sonrasında üründe oluşabilecek problemleri engellemiş olur.

Emayenin metal yüzeye tutunması ve rijit yapıdaki kaplamanın oluşması için son olarak fırınlama işlemi yapılır. Kaplı parçalar 750-900°C sıcaklıkta fırınlanır. Bu süreçte emaye tabakası erir ve metal yüzeye yapışır. Fırınlama sırasında gerçekleşen fizikokimyasal olaylar şunlardır:

- 400-500°C: Organik katkıların yanması
- 500-600°C: Kristal su kaybı ve faz dönüşümleri
- 600-750°C: Viskoz akış başlangıcı ve metal-emaye reaksiyonları
- 750-900°C: Tam ergime ve yüzey düzleşmesi

Optimum fırınlama süresi 3-5 dakika aralığındadır ve aşırı fırınlama metal-emaye ara yüzeyinde aşırı oksidasyon tabakası oluşumuna neden olmaktadır [72]. Modern fırınlama sistemlerinde, sıcaklık profili bilgisayar kontrollü sistemlerle ±2°C hassasiyetle kontrol edilmektedir [73]. Ayrıca fırın içerisinde ani ısıya maruz kalmadan kontrollü olarak sıcaklık artar ve sonra fırından çıkışa yakın düşer. Böylece kaplamanın kalitesinden ani ısı değişikliklerinin yol açacağı sorunlar engellenmiş olur.

3
ANTİBAKTERİYEL MALZEMELER

Antibakteriyel malzemeler, mikroorganizmaların büyümesini engelleyen veya onları öldüren maddelerdir. Antibakteriyel ajanlar etki mekanizmalarına göre bakterisidal (öldürücü) ve bakteriyostatik (büyümeyi durdurucu) olarak sınıflandırılabilir [74]. Bakterisidal ajanlar mikroorganizmaları doğrudan öldürürken, bakteriyostatik ajanlar hücre bölünmesini ve çoğalmayı engeller. Bu ayrım, klinik uygulamalar ve endüstriyel kullanımda kritik öneme sahiptir. Modern antibakteriyel malzemeler, yüzey modifikasyonu, kontrollü salınım sistemleri ve nanoteknoloji uygulamaları ile geliştirilmektedir. Antibakteriyel ajanların etkinliğinin mikroorganizma türü, konsantrasyon, temas süresi, sıcaklık, pH ve organik madde varlığı gibi faktörlere bağlı olduğu gösterilmiştir [75].

Bu malzemeler çeşitli mekanizmalar aracılığıyla etki gösterirler. Bu mekanizma çeşitleri arasında hücre duvarının bozulması, geçirgenliğinin artması, hücre içi proteinlerin veya dna hasarı gibi başlıklar sıralanabilir.

3.1 Hücre duvarı hasarı

Antibakteriyel ajanlar, bakteri hücre duvarının bütünlüğünü bozarak hücre içeriğinin dışarı sızmasına neden olur. Hücre duvarı sentezinin inhibisyonunun özellikle β-laktam antibiyotiklerin temel etki mekanizması olduğu, ancak bazı metal iyonlarının da peptidoglikan tabakasını hasarlayabildiği belirtilmiştir [76]. Gram-pozitif bakterilerde kalın peptidoglikan tabakası (20-80 nm), Gram-negatif bakterilerde ise ince peptidoglikan (7-8 nm) ve dış membran yapısı bulunur. Metal iyonları, peptidoglikan sentezinde rol oynayan transpeptidaz ve karboksipeptidaz enzimlerini inhibe ederek hücre duvarı bütünlüğünü bozar. Bütünlük bozulunca hücre içi dış etmenlerden korunamaz hale gelir. Hücre duvarı hasarının osmotik

dengesizliğine yol açtığı ve bu durumun mekanizmanın işleyişindeki ana olgu olduğu belirtilmiştir [77].

3.2 Hücre zarı geçirgenliğinin artması

Hücre zarı geçirgenliğinin artması mekanizması sırasında lipit çift tabakasının yapısı bozulur ve hücre zarının seçici geçirgenliği kaybolur. Membran aktif bileşiklerin lipit-protein etkileşimlerini bozarak iyon homeostazını kaybettirdiği gösterilmiştir [78]. Hücre zarı, %40-50 protein ve %50-60 fosfolipidden oluşur. Antibakteriyel ajanlar, fosfolipid çift tabakasına penetre olarak membran akışkanlığını artırır, transmembran potansiyelini bozar ve ATP sentezini engeller. Katyonik antibakteriyel ajanların anyonik fosfolipidlerle elektrostatik etkileşim kurarak membran bütünlüğünü bozduğu açıklanmıştır. Bu süreçte K^+ iyonlarının hücre dışına çıkışı ilk göstergedir, bunu Mg^{2+} ve Ca^{2+} kaybı izler. Böylece antibakteriyel etki sayesinde hücre bütünlüğünü koruyamaz ve yok olur [79].

3.3 Protein denatürasyonu

Protetin denatürasyonu sırasında hücre içi proteinlerin yapısı bozulur ve enzimatik fonksiyonlar durur. Oksidatif ajanların ve ağır metal iyonlarının protein sülfidril grupları ile reaksiyona girerek tersiyer yapıyı bozduğu açıklanmıştır [80]. Proteinlerin üç boyutlu yapısı, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, iyonik bağlar ve disülfit köprüleri ile korunur. Metal iyonları, özellikle sistein aminoasitlerindeki -SH grupları ile kovalent bağ oluşturarak protein konformasyonunu değiştirir. Bu durum, enzim aktif bölgelerinin deformasyonuna ve katalitik aktivitenin kaybına neden olur. Kritik enzimler arasında DNA giraz, RNA polimeraz, alkol dehidrogenaz ve solunum zinciri enzimleri bulunur.

3.4 DNA hasarı

DNA hasarının hem doğrudan bağlanma hem de oksidatif hasar mekanizmaları ile gerçekleşebildiği gösterilmiştir [81]. Antibakteriyel ajanların nükleik asitler ile etkileşimi sonucu DNA replikasyonu ve transkripsiyonu engellenir. Metal iyonları, DNA'nın fosfat omurgası ve azotlu bazları ile etkileşime girer. Özellikle guanin bazı, düşük oksidasyon potansiyeli nedeniyle oksidatif hasara en duyarlı bazdır. 8-okso-guanin oluşumu, mutasyonlara ve DNA replikasyon hatalarına yol açar.

Ayrıca, metal iyonları DNA'nın çift sarmal yapısını bozarak interkalsyon veya groove bağlanması yapar. Metal iyonlarının Fenton ve Haber-Weiss reaksiyonları aracılığıyla hidroksil radikali üretimini katalize ettiği belirtilmiştir [82].

3.5 Reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi

Oksidatif stres oluşturarak hücresel bileşenlerde hasar meydana getirilir. Metal bazlı antibakteriyel ajanların hücre içinde süperoksit anyonu (O_2^-), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroksil radikali (•OH) üretimini tetiklediği gösterilmiştir [83]. Normal koşullarda hücreler, katalaz, süperoksit dismutaz ve glutatyon peroksidaz gibi antioksidan enzimlerle ROS seviyesini kontrol eder. Ancak aşırı ROS üretimi, bu savunma mekanizmalarını aşar ve oksidatif strese yol açar. ROS, lipid peroksidasyonu, protein karbonilasyonu ve DNA oksidasyonu gibi geri dönüşümsüz hasarlara neden olur. Bakterisidal antibiyotiklerin ortak özelliğinin ROS üretimini tetiklemek olduğu öne sürülmüştür [84].

4
GÜMÜŞ NİTRAT

Gümüş nitrat, en yaygın kullanılan gümüş tuzu olup, ilk kez 13. yüzyılda Albertus Magnus tarafından sentezlenmiştir. "Lunar caustic" (ay yakıcısı) veya "lapis infernalis" (cehennem taşı) olarak da bilinen $AgNO_3$, güçlü oksitleyici ve korozif özellikleri nedeniyle bu isimleri almıştır.

$AgNO_3$'ın Fiziksel Özellikleri:

- Molekül ağırlığı: 169.87 g/mol
- Görünüm: Renksiz, transparan kristaller veya beyaz kristal toz
- Kristal yapı: Ortorombik (oda sıcaklığında), trigonal (>159°C)
- Erime noktası: 212°C (409.6°F)
- Kaynama noktası: 440°C'de bozunma
- Yoğunluk: 4.35 g/cm³ (20°C)
- Kırılma indeksi: 1.744 (nD)
- Standart oluşum entalpisi: -124.4 kJ/mol
- Standart oluşum Gibbs enerjisi: -33.4 kJ/mol
- Buhar basıncı: İhmal edilebilir (oda sıcaklığında)
- Higroskopiklik: Düşük (<%1 nem absorpsiyonu)

$AgNO_3$'ın Kimyasal Özellikleri:

- pH (sulu çözelti): 5,4-6,4 (100 g/L, 20°C)
- Redoks potansiyeli: Ag^+/Ag^0 = +0,799 V (standart koşullar)
- Işık hassasiyeti: UV ve görünür ışıkta fotolitik bozunma
- Oksitleyici özellik: Güçlü oksitleyici ajan
- Stabilite: Kuru formda karanlıkta stabil, ışıkta yavaş bozunma (metalik gümüş oluşumu)

- Reaktivite: Proteinlerle güçlü bağlanma (koagülasyon), metal yüzeylerle yer değiştirme reaksiyonları

$AgNO_3$'ın yüksek çözünürlüğü ve iyonizasyon derecesi nedeniyle en reaktif gümüş formu olduğu kaydedilmiştir [85]. Bu yüksek reaktivite, güçlü antibakteriyel aktivite sağlarken, aynı zamanda kontrollü kullanım gerektirmektedir.

4.1 Gümüşün antibakteriyel etki mekanizmaları

Gümüş yüzeyinden Ag^+ iyonlarının kontrollü salınımı, oksijen ve nem varlığında gerçekleşir. Anaerobik koşullarda gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesinin %95 oranında azaldığı gösterilerek oksidatif çözünmenin kritik rolü kanıtlanmıştır [86]. İyon salınım kinetiği, partikül boyutu, şekli, yüzey kaplaması ve ortam koşullarına bağlıdır. pH düşüşü ve klorür konsantrasyonu artışı salınımı hızlandırır. Salınan Ag^+ konsantrasyonu 0.1-10 ppb aralığında bile bakterisidal etki gösterebilir.

Ag^+ iyonları negatif yüklü bakteri hücre duvarına elektrostatik çekim ile bağlanır. Gümüş iyonlarının hücre zarında 5-20 nm çapında gözenekler oluşturduğu TEM görüntüleri ile gösterilmiştir [87]. Bu gözenekler, hücre içeriğinin sızmasına ve proton-motif kuvvetin kaybına neden olur. Gram-negatif bakterilerde lipopolisakkarit tabakası, Gram-pozitif bakterilerde teikoik asitler birincil bağlanma bölgeleridir. Gümüş ayrıca membran proteinlerindeki sistein ve metionin rezidüleri ile güçlü bağlar oluşturur.

Ag^+ iyonları DNA bazları ile bağlanarak replikasyonu engeller. Gümüş iyonlarının özellikle guanin ve sitozin bazlarının N7 pozisyonuna bağlandığı FTIR spektroskopisi ile gösterilmiştir [88]. Bu bağlanma, DNA'nın çift sarmal yapısını bozar ve kondensasyona neden olur. DNA polimeraz ve helikaz enzimlerinin aktivitesi engellenir, hücre bölünmesi durur. Ayrıca, gümüş iyonları DNA'da oksidatif hasar oluşturarak mutasyonlara yol açar.

Sülfidril (-SH) grupları ile reaksiyona girerek enzimleri inaktive eder. Gümüş iyonlarının bakteriyel solunum zincirindeki NADH dehidrogenaz enzimini %90 oranında inhibe ettiği gösterilmiştir [89]. Bu inhibisyon, ATP üretiminin durmasına ve enerji metabolizmasının çökmesine neden olur. Gümüş ayrıca ribozomal

proteinlere bağlanarak protein sentezini engeller. Kritik enzimler arasında fosfatazlar, proteazlar ve laktamaz enzimleri de bulunur.

Katalitik olarak reaktif oksijen türlerinin oluşumunu tetikler. Gümüş nanopartiküllerinin hücre içinde süperoksit ve hidroksil radikali üretimini 10 kat artırdığı flow sitometri ile kanıtlanmıştır [90]. Gümüş, elektron transfer reaksiyonlarını katalize ederek moleküler oksijenden ROS oluşumunu sağlar. Oluşan ROS, lipid peroksidasyonu, protein karbonilasyonu ve DNA strand kırılmalarına yol açar. Antioksidan savunma sistemleri (katalaz, SOD) aşırı ROS üretimi karşısında yetersiz kalır.

4.2 Avantajları

Gram-pozitif (S. aureus, MRSA, S. pneumoniae) ve Gram-negatif (E. coli, P. aeruginosa, K. pneumoniae) bakteriler, mantarlar (Candida albicans, Aspergillus niger), virüsler (HIV-1, HSV-1, Influenza) ve protozoalara karşı etkilidir. Gümüşün 650'den fazla patojen mikroorganizmaya karşı aktivite gösterdiği belirtilmiştir [91].

Metalik gümüş ve gümüş tuzlarından yavaş iyon salınımı, haftalarca veya aylarca sürebilen antibakteriyel aktivite sağlar. Kontrollü salınım profili, ilk yüksek doz ile akut enfeksiyon kontrolü, sonrasında düşük doz sürekli salınım ile reenfeksiyon önlenmesi sağlar [9].

MIC değerleri çoğu bakteri için 0,5-10 μg/mL aralığındadır. Bu konsantrasyonlar, memeli hücreleri için sitotoksik dozun (10-40 μg/mL) altındadır. Seçici toksisite indeksi (IC50/MIC) genellikle 10'dan büyüktür [13].

EPA referans dozu (RfD) 5 μg/kg/gün, WHO içme suyu limiti 100 μg/L'dir. Sistemik toksisite ancak uzun süreli yüksek doz maruziyetinde (>10 g kümülatif) görülür. Argyria (gümüş birikimi) kozmetik bir sorun olup, sistemik toksisite yaratmaz [93, 106].

5
ÇİNKO OKSİT

Çinko oksit (ZnO), beyaz renkli, suda çözünmeyen bir inorganik bileşiktir. Binlerce yıldır pigment ve tıbbi amaçlarla kullanılan ZnO, son yıllarda özellikle nano boyuttaki formları ile antibakteriyel özellikleri nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Metal oksitler arasında ZnO'nun MgO ve CaO'ya göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [92]. ZnO'nun geniş kullanım alanları arasında güneş kremleri, bebek pudraları, merhem formülasyonları, boya ve kaplama endüstrisi bulunur. FDA tarafından GRAS (Generally Recognized As Safe) statüsünde kabul edilen ZnO, düşük toksisitesi ve biyouyumluluğu ile öne çıkar.

ZnO'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri:

- Molekül ağırlığı: 81,38 g/mol
- Yoğunluk: 5,606 g/cm³ (wurtzite fazı)
- Erime noktası: 1975°C (basınç altında sublime olur)
- Fotokatalitik aktivite: UV ışık altında elektron-boşluk çifti üretimi
- Kristal yapıları: Wurtzite (termodinamik olarak stabil, heksagonal), zincblende (metastabil, kübik), rock salt (yüksek basınç fazı, kübik)
- Kırılma indeksi: 2,0 (yüksek opaklık sağlar)
- İzoelektrik nokta: pH 9.5
- Çözünürlük: Suda düşük (1,6 mg/L, pH 7), asidik ortamda yüksek

ZnO'nun geniş band aralığı ve yüksek eksiton bağlanma enerjisi sayesinde oda sıcaklığında verimli UV emisyon ve fotokatalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir [93]. ZnO'nun n-tipi yarı iletken özelliği, oksijen boşlukları ve interstisyel çinko atomlarından kaynaklanır. Bu intrinsik defektler, ZnO'ya özgün optik ve elektronik özellikler kazandırır.

5.1 ZnO'nun antibakteriyel mekanizmaları

ZnO yüzeyinden çinko iyonlarının salınımı pH'a bağlı bir süreçtir. Asidik koşullarda (pH < 6) çözünürlüğün 100 kat arttığı ve Zn^{2+} salınımının hızlandığı gösterilmiştir [94]. Çinko oksit, hidrojen iyonları ile tepkimeye girerek çinko iyonları ve su oluşturur. Salınan Zn^{2+} iyonları, hücre zarı proteinlerindeki histidin ve sistein rezidüleri ile koordinasyon bağları oluşturur. Bu bağlanma, membran transport proteinlerinin konformasyonunu bozar ve iyon homeostazını kaybettirir. Ayrıca Zn^{2+}, DNA polimeraz ve RNA polimeraz gibi kritik enzimlerin aktif bölgelerindeki metal kofaktörleri ile yer değiştirir.

UV ışık varlığında veya yokluğunda hidroksil radikali (•OH), süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet -}$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) üretimi gerçekleşir. ZnO'nun karanlıkta bile ROS üretebildiği ve bunun yüzey defektleri ile ilişkili olduğu gösterilmiştir [95]. UV ışık altında (λ < 385 nm), valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi ile elektron-boşluk çiftleri oluşur.

Nanopartiküllerin doğrudan hücre zarı ile etkileşimi elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. ZnO nanopartiküllerinin E. coli hücre zarında invajinasyon ve membran bütünlüğünün kaybına neden olduğu TEM görüntüleri ile gösterilmiştir [96]. ZnO'nun pozitif yüzey yükü (pH < 9.5), negatif yüklü bakteri hücre yüzeyi ile güçlü elektrostatik etkileşim sağlar. Bu etkileşim, lipid peroksidasyonunu tetikler ve membran akışkanlığını bozar. Hücre zarı geçirgenliğinin artması, K^+ ve diğer iyonların sızmasına yol açar.

Mitokondri, DNA ve protein hasarı meydana gelir. ZnO partiküllerinin hücre içine internalizasyon ile girdiği ve mitokondriyal membran potansiyelini bozduğu gösterilmiştir [97]. Mitokondriyal disfonksiyon, ATP üretiminin durmasına ve apoptotik yolakların aktivasyonuna neden olur. DNA hasarı hem doğrudan etkileşim hem de ROS aracılı mekanizmalarla gerçekleşir. Proteomik analizler, ribozomal proteinler, şaperonlar ve metabolik enzimlerde ekspresyon değişiklikleri göstermiştir. ZnO'nun DNA'da 8-okso-guanin oluşumunu 5 kat artırdığı rapor edilmiştir [98, 115].

5.2 Avantajları

ZnO üretimi basit ve ekonomiktir. Ton başına maliyet gümüş bazlı ajanlara göre 100-1000 kat daha düşüktür. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için idealdir [17].

Geniş pH aralığında (pH 7-11) stabil kalır. Termal stabilite mükemmeldir (1975°C erime noktası). Uzun süre depolanabilir, raf ömrü uzundur [93].

UV ışık altında kendi kendini temizleme özelliği gösterir. Organik kirleticileri parçalar, koku giderici etki sağlar. Antibakteriyel aktivite UV ile 10-100 kat artar. Güneş ışığı ile aktive olan yüzeyler tasarlanabilir. 385 nm altındaki UV radyasyonu absorbe eder. SPF değeri yüksek güneş kremlerinde aktif bileşen olarak kullanılır. Tekstil ve polimer kaplamalarda UV degradasyonunu önler [109].

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmaların yapılması için emaye frit, antibakteriyel ajanlar ve kaplamanın uygulanması için çelik plakalar kullanılmıştır. Fritten elektrostatik toz emaye kaplama malzemesi üretimi ve metal yüzeye kaplama işlemi tedarikçinin yönergelerine göre gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Emaye Friti

Çalışmada kullanılan emaye friti, gri renkli, camsı yapıda ve granül formundadır. Fritin parçacık boyutu 2 ila 5 mm arasında değişmekte olup, yoğunluğu 2,4 ila 2,6 g/cm³ aralığındadır. Termal genleşme katsayısı 8,5 × 10^{-6} ile 9,5 × 10^{-6} /°C arasında, yumuşama noktası 580–620 °C ve akma noktası ise 750–800 °C arasında belirlenmiştir. Bu özellikler, fritin emaye işlemleri sırasında istenen ergime davranışını sergilemesini ve yüzeye uygun şekilde yayılmasını sağlamaktadır.

6.1.2 Antibakteriyel Ajanlar

Çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan kimyasallar arasında Gümüş Nitrat ($AgNO_3$) ve Çinko Oksit (ZnO) yer almaktadır. Bu malzemeler yüksek saflık derecelerine sahip olup, güvenilir tedarikçilerden temin edilmiştir.

Gümüş Nitrat ($AgNO_3$):
Merck firmasından temin edilen 7761-88-8 CAS numaralı Gümüş Nitrat, %99,0 saflıktadır. Molekül ağırlığı 169,87 g/mol olan bu bileşik, beyaz kristal toz formunda olup, suda yüksek çözünürlük göstermektedir. Işığa karşı duyarlı olması nedeniyle karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

Çinko Oksit (ZnO):

Metaltek firmasından temin edilen 1314-13-2 CAS numaralı Çinko Oksit, %99,7 saflığa sahiptir. Malzeme beyaz toz formundadır. Yoğunluğu 5,606 g/cm³ olup, spesifik yüzey alanı 10–20 m²/g arasında değişmektedir.

6.1.3 Metal Substratlar

Kaplama uygulamaları için altlık malzeme olarak düşük karbonlu çelik plakalar tercih edilmiştir. Kullanılan çelik plakalar, 100 × 100 × 0,5 mm boyutlarında olup, DC01 kalite (EN 10130 standardına uygun) soğuk haddelenmiş çelikten üretilmiştir. Bu malzeme, iyi şekillenebilirlik ve kaplamaya uygun yüzey özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir.

Kaplama öncesinde yüzey hazırlığı olarak kumlama işlemi uygulanmış, ardından alkali yağ alma işlemi ile yüzeydeki kir ve yağ kalıntıları giderilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değeri 2–3 µm aralığında ölçülmüştür. Bu yüzey pürüzlülüğü, emaye kaplamanın yüzeye iyi yapışmasını ve homojen dağılımını sağlamak amacıyla uygun bulunmuştur.

6.2 Numune Hazırlama

6.2.1 Kompozisyon Tasarımı

Çalışmada, farklı oranlarda gümüş nitrat ve çinko oksit içeren beş farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Antibakteriyel ajan oranları, emaye fritinin ağırlıkça yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

Gümüş nitrat ve çinko oksitin yalnız başına etkilerini görmek adına iki numunede yalnızca bu ajanlar kullanılmıştır. Sinerjik etkideki farklılığı görmek adına iki numunede de %1 oranında gümüş nitrat ve %2 oranında çinko oksit, %2 oranında gümüş nitrat ve %1 oranında çinko oksit kullanılmıştır.

Ayrıca ajanların eş orandaki etkisini incelemek adına bir numunede %2 oranında gümüş nitrat, ve %2 oranında çinko oksit kullanılmıştır. Standart numune hali hazırda sektörde kullanılan bir üründür. Tablo 6.1'de görüleceği üzere antibakteriyel ajanlar bu standart ürüne ağırlıkça yüzde olarak eklenmiştir.

Tablo 6.1 Hazırlanan numunelerin kompozisyonları

Numune Kodu	$AgNO_3$ (a%)	ZnO (a%)	Frit (a%)
Standart	**0**	**0**	**100**
DNM1	**2**	**1**	**97**
DNM2	**1**	**2**	**97**
DNM3	**2**	**2**	**96**
DNM4	**0**	**2**	**98**
DNM5	**2**	**0**	**98**

6.2.2 Öğütme Prosesi

Elektrostatik emaye tozunun hazırlanması için bilyalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemi, homojen karışım elde etmek ve uygun parçacık boyutu dağılımı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Öğütme parametreleri:

- Değirmen tipi: Seramik bilyalı değirmen
- Bilya malzemesi: Alümina
- Bilya çapı: 10-20 mm
- Bilya/malzeme oranı: 2:1
- Değirmen hızı: 60 rpm
- Öğütme süresi: 1 saat

6.2.3 Kaplama Uygulaması

Hazırlanan elektrostatik özellikteki emaye tozu, hedef kuru film kalınlığı olan 175-225 mikron aralığında olacak şekilde metal substratlar üzerine elektrostatik püskürtme yöntemi ile uygulanmıştır.

6.2.4 Fırınlama İşlemi

Kaplama uygulanmış numuneler, 820-850°C sıcaklığına sahip kontrollü atmosferli elektrikli fırında 3-5 dakika fırınlanmıştır. Daha sonra fırınlardan çıkarılılarak oda sıcaklığında soğutulmuştur.

6.3 Karakterizasyon Çalışmaları

6.3.1 SEM Analizleri

Üretilen kaplamaların morfolojik özellikleri, Zeiss EVO MA 10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

SEM çalışma parametreleri:

- Hızlandırma voltajı: 20 kV
- Çalışma mesafesi: 8-10 mm
- Dedektör: Sekonder elektron
- Vakum seviyesi: 10^{-5} mbar
- Büyütme: 1000x - 10000x

6.3.2 EDS Analizleri

Elementel kompozisyon analizleri, SEM'e entegre Bruker XFlash 6010 EDS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

EDS analiz parametreleri:

- Hızlandırma voltajı: 20 kV
- Sayım süresi: 30-60 saniye
- Ölü zaman: <%30
- Çözünürlük: 129.6 eV (Mn Kα)

Analiz türleri:

- Nokta analizleri: Her numuneden en az 5 farklı nokta
- Alan analizleri: Temsili alanlardan genel kompozisyon
- Element haritalama: Seçili elementlerin dağılımı

6.3.3 Kesit Analizleri

Kaplama kesit numuneleri, kaplama kalınlığı ve ara yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanmıştır.

Kesit numune hazırlama:

- Epoksi kalıplama
- Kademeli zımparalama (320-2000 grit)
- Elmas pasta ile parlatma (3 μm, 1 μm)

6.3.4 Hücre Kültürü Çalışmaları ve MTT Sitotoksisite Testi

Hücre kültürü ve MTT Sitotoksisite testi Doç. Dr. Emrah Ş. ABAMOR ve ekibi tarafından yürütülmüştür. Çalışma kapsamında L929 fare fibroblast hücresi kullanılmıştır. Hücre kültürü çalışmaları; L929 hücre hattının pasajlanmasını ve in vitro sitotoksisite testine hazırlanmasını içermiştir. Hücreler %80-90 oranında konfluent hale geldikten sonra fosfat tamponlu salin ile yıkanmıştır. Ardından, hücrelere %0.25'lik tripsin uygulanmış ve 37 °C'de 3-5 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Tripsinle yüzeyden ayrılan hücreler, taze besiyeri eklenerek flasktan alınmış ve 1000 rpm'de 5 dakika, 25 °C sıcaklıkta santrifüjlenmiştir. Elde edilen pelletin üzerine taze besiyeri eklenmiş, ardından thoma lamı ve tripan mavisi kullanılarak hücre sayımı yapılmıştır. Gerekli hücre yoğunluğu sağlandıktan sonra, uygun miktarda hücre yeni flasklara aktarılmış ve inkübatöre kaldırılmıştır [99].

ISO 10993-5 ve ISO 10993-12 standartlarına uygun olarak yapılan in vitro sitotoksisite testlerinden biri olan MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) testi L929 hücre hattında gerçekleştirilmiştir. MTT testi, uygulanan örneklerin hücreler üzerindeki sitotoksik etkilerini belirlemeye yarayan kolorimetrik bir analiz yöntemi olmuştur.

Deney kapsamında, 96 kuyulu plakalara her kuyuya 10^4 hücre eklenmiş ve plakalar bir gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Ertesi gün, UV sterilizasyonu ile steril hale getirilmiş tüm örnekler 1:1 (v/v) oranında seyreltildikten sonra hücrelere uygulanmıştır. Örnek uygulamasından bir gün sonra hücre canlılığı kontrol edilmiştir ve her kuyuya 10 mg/mL konsantrasyonunda MTT çözeltisi eklenmiştir. Dört saatlik inkübasyon süresinin sonunda oluşan formazan kristalleri, organik çözücü olarak kullanılan dimetilsülfoksit yardımıyla çözülmüştür. Plakalar 30

dakika boyunca karanlık ortamda oda sıcaklığında bekletilmiş, ardından 570 nm dalga boyunda mikroplaka okuyucu ile absorbans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve varyans analizi yöntemi kullanılarak anlamlılık analizleri gerçekleştirilmiştir [100, 101, 102].

6.3.5 Bakteri Kültürü Çalışmaları ve Disk Difüzyon Testi

Bakteri kültürü ve Disk Difüzyon testi Doç. Dr. Emrah Ş. ABAMOR ve ekibi tarafından yürütülmüştür. Çalışma kapsamında S. aureus ve E. coli bakterilerinin suşları kullanılmıştır. Bakteri kültürü çalışmaları, bakteri kriyotüplerinin azot tankından (-196 °C) çıkarılmasını ve Luria Bertani besiyerinde büyütülmesini içermiştir.

Bakterilerin büyümesi OD600 değerinde izlenmiş, istenilen büyüme seviyesine ulaşıldığında disk difüzyon testi gerçekleştirilmiştir. Disk difüzyon testi kapsamında, çalışmada üretilen levhalar 1x1 cm boyutlarında kesilmiştir. UV sterilizasyonu ile steril hale getirilen levhalar, üzerine 1–1.5 × 10^8 CFU/mL bakteri yayılmış petrilere yerleştirilmiştir.

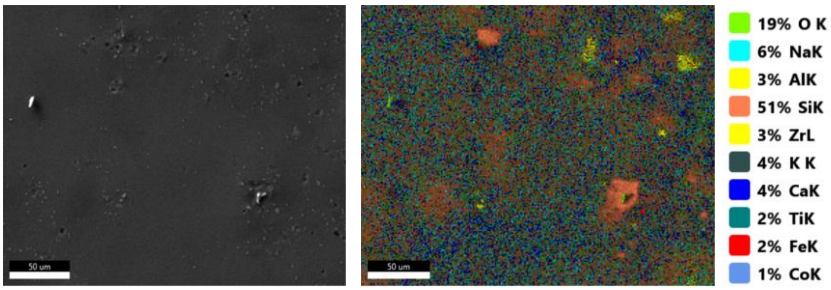
Ardından, petriler 37 °C'deki inkübatöre kaldırılmıştır. Ertesi gün, kontrol disklerinin ve denenen örneklerin oluşturduğu inhibisyon zonları cetvel yardımıyla ölçülmüştür [103].

7
BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Morfolojik Analiz Sonuçları

Üretilen antibakteriyel emaye kaplamaların yüzey morfolojileri SEM ve EDX haritalama ile incelenmiş ve farklı antibakteriyel ajan kompozisyonlarının kaplama yüzey özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir. Elementel dağılım farklı renklerle belirtilmiş, antibakteriyel ajanların partikül dağılımı tespit edilmiştir.

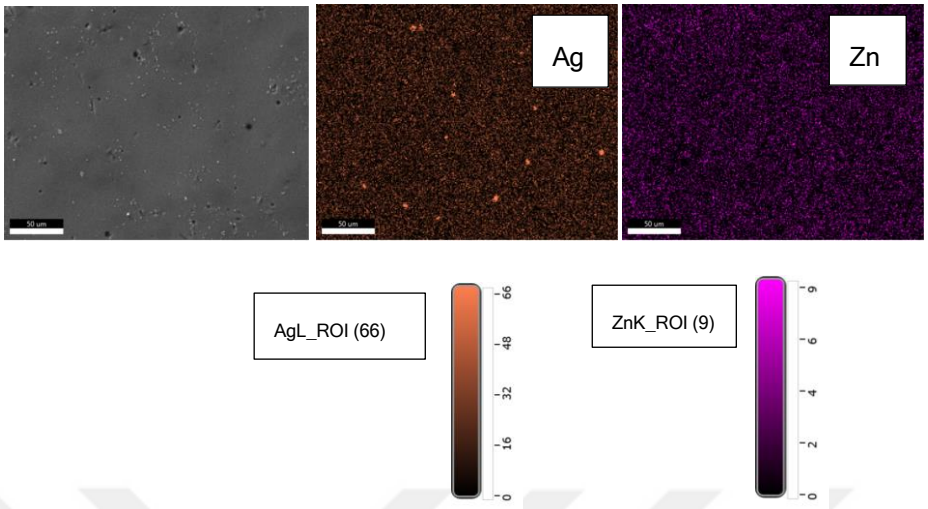
Antibakteriyel ajan içermeyen standart numunede, Şekil 7.1'de görüleceği üzere tipik emaye kaplama morfolojisi gözlenmiştir. Yüzey genel olarak düzgün ve homojen bir yapı sergilemiş, yer yer yapı dışında bulunan kirlilik, mikro gözenekler ve fırınlama sırasında oluşan gaz kabarcıklarına ait izler tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü Ra değeri 0,4 µm seviyesinde ölçülmüştür.



Şekil 7.1 Standart numunenin yüzey görünümü

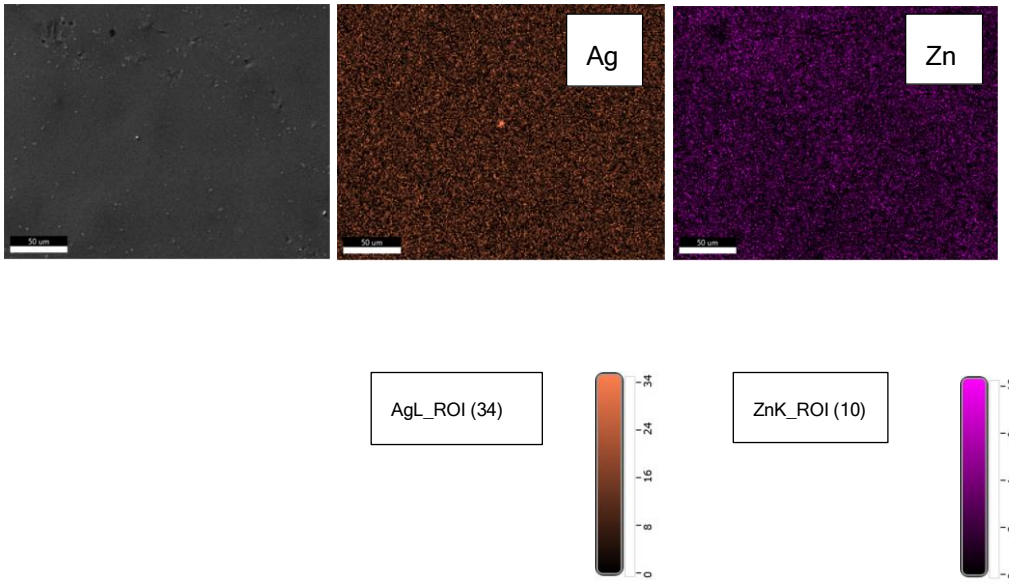
Gümüş nitrat ve çinko oksit içeren DNM1 numunesinde ($AgNO_3$: %2, ZnO: %1), yüzey morfolojisinde belirgin değişiklikler gözlenmiştir. Gözenek sayısında artış görülmektedir. Ayrıca Şekil 7.2'de, SEM ve EDX haritalama görüntülerinden de görüleceği üzere yüzeyde gümüş partiküllerine ait olan parlak noktalar tespit

edilmiştir. ZnO, $AgNO_3$' e göre daha iyi yayılım göstermiştir. $AgNO_3$ yüzeyde bazı bölgelerde aglomere olmuştur. Ra değeri ise 0,8 µm olarak ölçülmüştür.



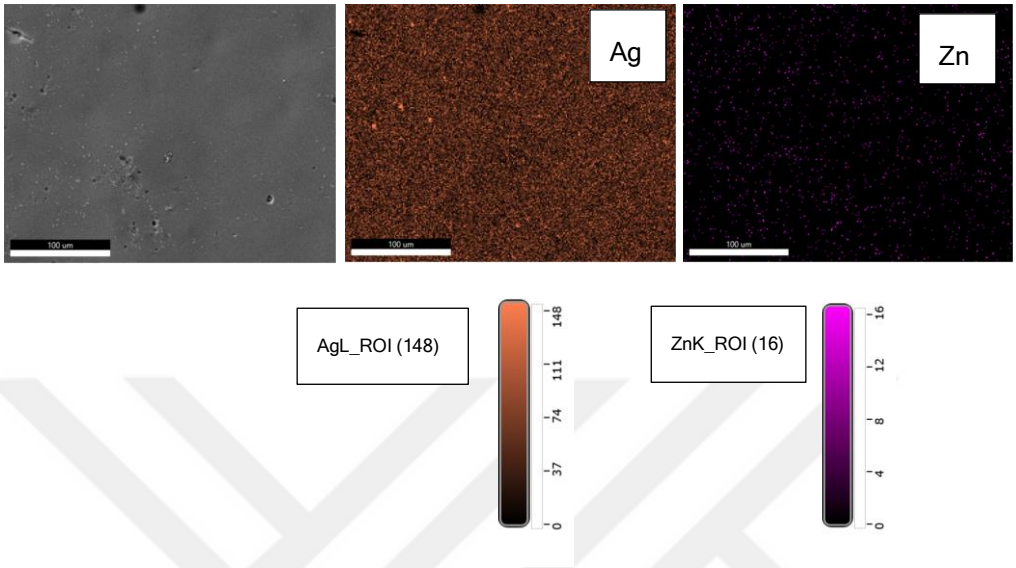
Şekil 7.2 DNM1 numunesinin yüzey görünümü

DNM2 numunesinde ($AgNO_3$: %1, ZnO: %2) daha düzgün bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Gözenek sayısı standart numune ile benzerdir. Aglomere gümüş partikülleri daha azdır. Şekil 7.3'e bakıldığında EDS haritalama görüntüsü ile ZnO partiküllerinin emaye matris içerisinde yine daha homojen dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Ra değeri bu numune için 0,6 µm olarak ölçülmüştür.



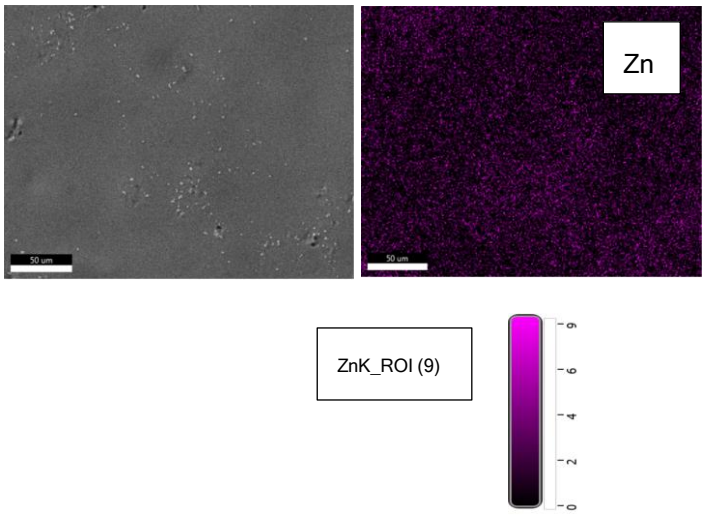
Şekil 7.3 DNM2 numunesinin yüzey görünümü

En yüksek antibakteriyel ajan içeriğine sahip DNM3 numunesinde ($AgNO_3$: %2, ZnO: %2), yüzey heterojenitesinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 7. 4'te bulunan SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere gözenek sayısında artış ve daha iri gözenekler göze çarpmaktadır. Ra değeri 1,1 µm seviyelerine çıkmıştır.



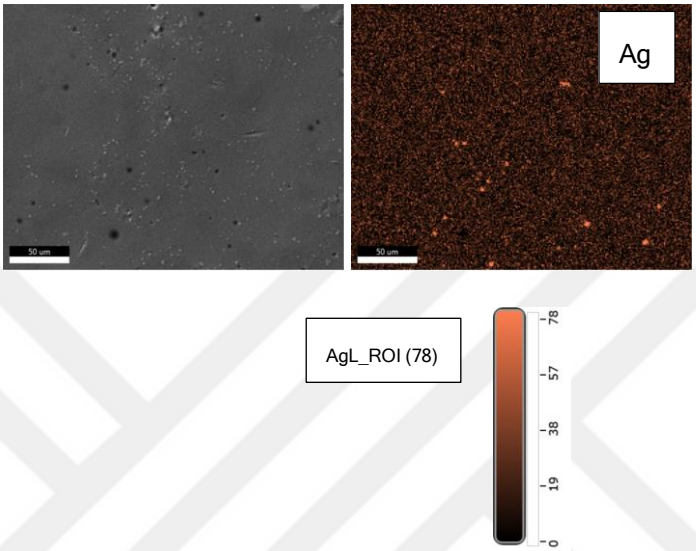
Şekil 7.4 DNM3 numunesinin yüzey görünümü

Sadece çinko oksit içeren DNM4 numunesinde ($AgNO_3$: %0, ZnO: %2**)**, ZnO partiküllerinin yüzey boyunca düzenli dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 7.5'te görüldüğü gibi gümüş yokluğunda, gözenek sayısı ciddi oranda azalmış, yüzey morfolojisi daha homojen bir yapı sergilemiştir. Ra değeri 0,7 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.5 DNM4 numunesinin yüzey görünümü

Sadece gümüş nitrat içeren DNM5 numunesinde ($AgNO_3$: %2, ZnO: %0), yine metalik gümüş partiküllerinin yüzeyde aglomere olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, gümüşün emaye matris içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır [114]. Ayrıca Şekil 7.6'da görüldüğü üzere diğer numunelere göre en yüksek oranda gözenekli morfoloji ortaya çıkmıştır. Ra değeri 0,8 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.6 DNM5 numunesinin yüzey görünümü

7.2 Elementel Analiz Sonuçları

EDS sonuçlarına göre yüzdesel elementel kompozisyon incelenmiştir. Numuneler üzerinde farklı noktalardaki elementel pikler belirlenmiş, emaye frit kompozisyonlarında sıkça karşılaşılan hammadde safsızlıkları kaynaklı eser miktardaki farklı elementlerin pikleri dikkate alınmamıştır.

7.2.1 Standart Numune Analizi

Tablo 7.1 de sonuçları listelenen standart numuneden gerçekleştirilen EDS analizi, emaye fritinin temel kimyasal bileşimini başarılı bir şekilde doğrulamıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler, emaye yapısında bulunan ana elementlerin Si (silisyum), O (oksijen), Na (sodyum), Al (alüminyum), K (potasyum), Ca (kalsiyum), Ti (titanyum), Zr (zirkonyum), Co (kobalt) ve Fe (demir) olduğunu net bir şekilde ortaya koymuştur.

Elde edilen analiz sonuçları ve Şekil 7.7 de görülen elementel pikler, endüstriyel uygulamalarda kullanılan tipik bir emaye kompozisyonunun karakteristik özelliklerini açık bir biçimde yansıtmaktadır. Silisyum (%30,51 ağırlık) ve oksijen (%44,00 ağırlık) elementleri, cam matrisin temel yapı taşları olarak en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Bu iki element birlikte, emaye yapısının ana iskeletini oluşturan silika ağını meydana getirmektedir.

Tablo 7.1 Standart numunenin EDS analiz sonuçları

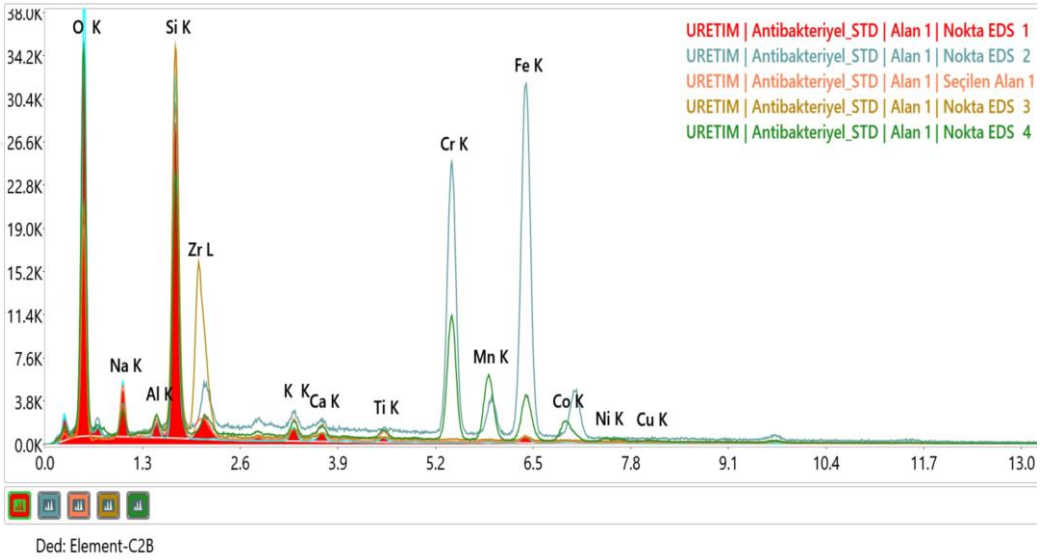
Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**44,00**	**60,33**	**9,66**
Na K	**8,14**	**7,77**	**8,53**
Al K	**1,94**	**1,57**	**6,51**
Si K	**30,51**	**23,83**	**5,09**
K K	**2,95**	**1,66**	**3,54**
Ca K	**2,85**	**1,56**	**3,32**
Ti K	**1,96**	**0,90**	**3,01**
Fe K	**3,05**	**1,20**	**2,72**
Co K	**0,56**	**0,21**	**5,92**
Zr L	**4,02**	**0,97**	**6,12**

Alkali metal oksitler grubundan sodyum (Na - %8,14) ve potasyum (K - %2,95), emaye formülasyonunda eritken görevi üstlenerek, sistemin ergime sıcaklığını düşürme ve işlenebilirliği artırma fonksiyonlarını yerine getirmektedir. Bu elementler aynı zamanda termal genleşme katsayısının ayarlanmasında da kritik rol oynamaktadır.

Toprak alkali metal oksitlerden kalsiyum (Ca - %2,85), emaye yapısında yapı düzenleyici ve stabilizatör olarak görev yapmaktadır. Bu element, cam ağının

dayanıklılığını artırırken, kimyasal direnci ve mekanik özellikleri iyileştirme fonksiyonlarını da üstlenmektedir. Alüminyum (%1,94) ise ara oksit olarak yapıda yer alarak, emayenin viskozitesini ve kimyasal dayanımını optimize etmektedir.

Geçiş metalleri grubundan titanyum (Ti - %1,96), zirkonyum (Zr - %4,02), demir (Fe - %3,05) ve kobalt (Co - %0,56) elementleri, emayeye özel özellikler kazandıran katkı maddeleri olarak fonksiyon görmektedir. Titanyum ve zirkonyum özellikle opaklık sağlayıcı olarak, demir ve kobalt ise renk verici pigmentler olarak emaye formülasyonunda yer almaktadır.



Şekil 7.7 Standart numunenin elementel pikleri

7.2.2 DNM1 Numune Analizi

Tablo 7.2'de sonuçları listelenen DNM1 numunesine ait detaylı EDS analizlerinde, standart numunede bulunan temel elementlere ilave olarak gümüş (Ag) ve çinko (Zn) elementlerinin varlığı başarılı bir şekilde tespit edilmiştir. Ayrıca antibakteriyel ajanların varlığı Şekil 7. 8'de de elementel piklerle tespit edilmiştir.

Bu durum, antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla yapılan modifikasyonun etkinliğini kanıtlamaktadır. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, gümüş ve çinko elementlerinin tespit edilmesi kritik öneme sahiptir. Bu elementlerin varlığı, antibakteriyel ajanların emaye matris yapısı içerisine başarılı ve homojen bir şekilde entegre edildiğini açık bir biçimde göstermektedir. Seçilen analiz bölgesi

için Gümüş (Ag) içeriği ağırlıkça %0,96, çinko (Zn) içeriği ise ağırlıkça %0,67 olarak hassas bir şekilde belirlenmiştir.

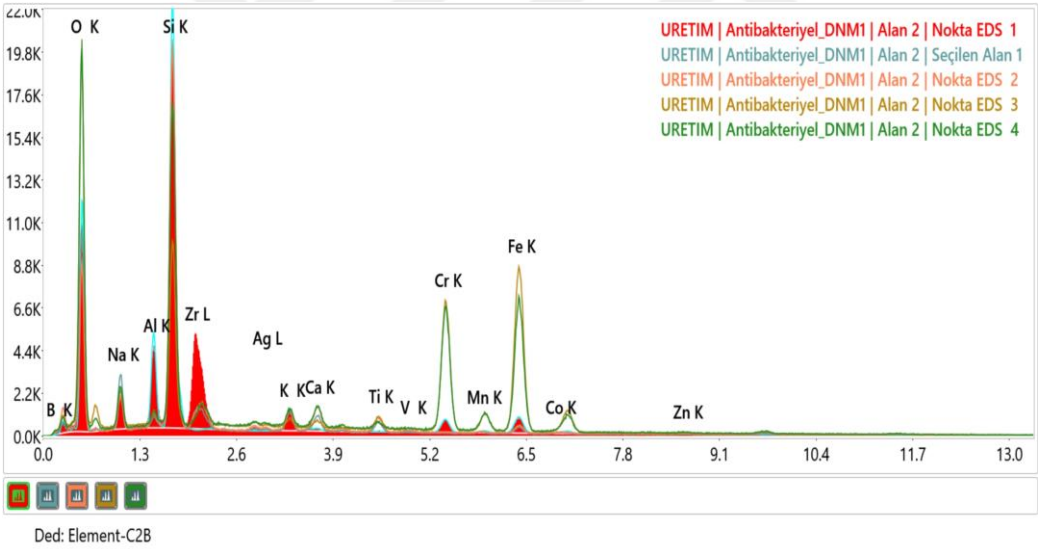
Tablo 7.2 DNM1 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**43,57**	**60,30**	**9,69**
Na K	**6,47**	**6,24**	**8,59**
Al K	**2,47**	**2,03**	**6,38**
Si K	**31,36**	**24,72**	**5,10**
K K	**2,92**	**1,65**	**3,57**
Ca K	**3,04**	**1,68**	**3,32**
Ti K	**1,79**	**0,83**	**3,06**
Fe K	**2,73**	**1,08**	**2,79**
Co K	**0,52**	**0,19**	**6,10**
Zn K	**0,67**	**0,23**	**4,11**
Zr L	**3,50**	**0,85**	**6,17**
Ag L	**0,96**	**0,20**	**6,62**

Bu konsantrasyon değerleri, başlangıç kompozisyonunda hedeflenen değerlerden bir miktar düşük olarak gözlenmiştir. Bu durumun temel nedeni, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen fırınlama prosesi sırasında meydana gelen kısmi buharlaşma fenomeni olarak değerlendirilmektedir. Literatürde belirtildiği üzere, gümüş ve çinko gibi elementler, emaye pişirme sıcaklıklarında (tipik olarak 800-850°C aralığında) belirli oranlarda buharlaşma eğilimi göstermektedir [113].

Silisyum (%31,36) ve oksijen (%43,57) değerlerinin standart numuneye yakın seviyelerde kalması, ana cam matris yapısının korunduğunu ortaya koymaktadır. Sodyum içeriğindeki hafif azalma (%8,14'ten %6,47'ye), antibakteriyel ajanların eklenmesiyle kompozisyondaki oransal değişimi yansıtmaktadır. Diğer yapısal elementler olan alüminyum (%2,47), potasyum (%2,92), kalsiyum (%3,04), titanyum (%1,79), demir (%2,73), kobalt (%0,52) ve zirkonyum (%3,50) değerleri de standart numune ile benzer aralıklarda tespit edilmiş olup, emaye yapısının temel karakteristiklerinin muhafaza edildiğini göstermektedir.

Bu sonuçlar, antibakteriyel modifikasyonun emaye yapısının temel özelliklerini bozmadan, hedeflenen fonksiyonel özellikleri kazandırma açısından başarılı olduğunu kanıtlamaktadır. Gümüş ve çinko elementlerinin atomik yüzdeleri (sırasıyla %0,20 ve %0,23) düşük görünse de bu elementlerin yüksek antibakteriyel aktiviteleri nedeniyle, bu konsantrasyonların bile etkili antibakteriyel özellik sağlamak için yeterli olduğu bilinmektedir.



Şekil 7.8 DNM1 numunesinin elementel pikleri

7.2.3 DNM2 Numune Analizi

DNM2 numunesine ait kapsamlı EDS analizleri Tablo 7.3'de görüleceği gibi sonuçlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre çinko konsantrasyonunun ağırlıkça %0,94 seviyesine yükseldiği görülmektedir. Bu değer, DNM1 numunesinde tespit edilen %0,67'lik çinko içeriğine kıyasla yaklaşık %40 oranında bir artışı temsil etmektedir. Bu artış, formülasyonda yapılan ZnO miktarındaki bilinçli yükseltmenin emaye yapısına başarılı bir şekilde yansıdığını kanıtlamaktadır. Şekil

7.9’da görüleceği üzere seçilen noktalar için gümüş ve çinko varlığı elementel piklerle teyit edilmiştir.

Oksijen (%44,74) ve silisyum (%27,98) içerikleri, cam matrisin temel yapısal bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir. Ancak silisyum oranındaki hafif düşüş (%31,36'dan %27,98'e), artan ZnO ilavesinin kompozisyondaki oransal dengeleri etkilediğini ortaya koymaktadır. Sodyum içeriğinin %7,33 seviyesinde bulunması, DNM1'e göre hafif bir artış göstermekte olup, bu durum fırınlama prosesi sırasındaki buharlaşma dinamiklerindeki değişikliklerle ilişkilendirilebilir.

Tablo 7.3 DNM2 numunesinin EDS analiz sonuçları

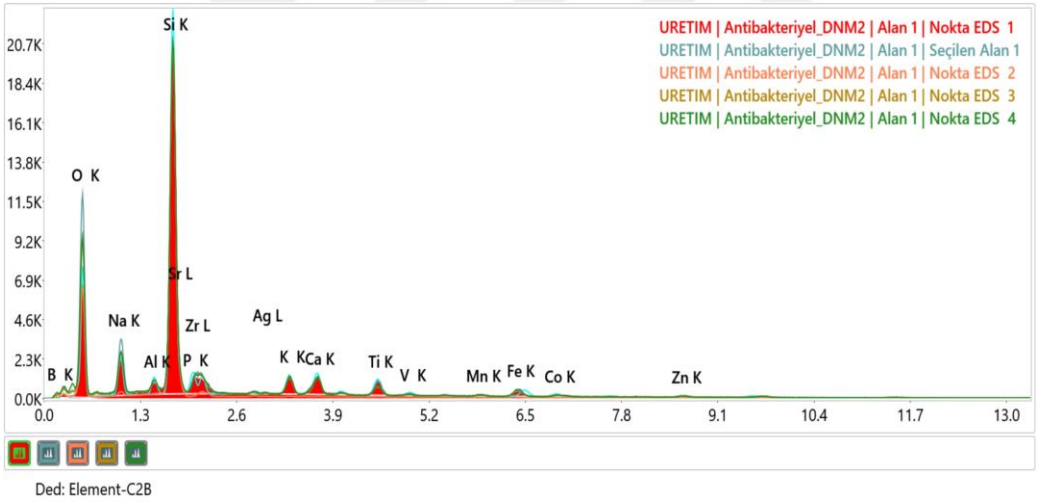
Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**44,74**	**62,54**	**10,04**
Na K	**7,33**	**7,13**	**9,41**
Al K	**2,16**	**0,96**	**8,87**
Si K	**27,98**	**21,48**	**5,31**
K K	**2,40**	**1,37**	**5,69**
Ca K	**3,26**	**1,82**	**4,91**
Ti K	**2,85**	**1,33**	**4,88**
Fe K	**1,96**	**0,79**	**7,18**
Co K	**0,72**	**0,27**	**18,86**
Zn K	**0,94**	**0,32**	**9,33**
Zr L	**4,96**	**1,22**	**8,28**
Ag L	**0,55**	**0,11**	**24,83**

Gümüş (Ag) içeriğinin %0,55 olarak tespit edilmesi, DNM1 numunesindeki %0,96 değerine göre belirgin bir azalmayı işaret etmektedir. Bu düşüş, artan ZnO konsantrasyonunun gümüş iyonlarının emaye matris içindeki dağılımını ve tutunmasını etkileyebileceğini düşündürmektedir. Atomik yüzdeler açısından değerlendirildiğinde, gümüş %0,11, çinko ise %0,32 oranında tespit edilmiştir.

Diğer yapısal elementlerden alüminyum (%2,16), potasyum (%2,40), kalsiyum (%3,26) değerleri, emaye yapısının temel özelliklerinin büyük oranda muhafaza edildiğini göstermektedir. Renk verici ve opaklık sağlayıcı elementlerden titanyum (%2,85), demir (%1,96), kobalt (%0,72) ve zirkonyum (%4,96) içerikleri de kompozisyonun fonksiyonel özelliklerinin korunduğunu ortaya koymaktadır.

Hata yüzdeleri incelendiğinde, özellikle düşük konsantrasyonlardaki elementler için (Co: %18,86, Ag: %24,83) yüksek değerler gözlenmektedir. Bu durum, eser elementlerin tespitindeki doğal belirsizlikleri yansıtmakla birlikte, ana elementlerdeki düşük hata oranları (Si: %5,31, Ca: %4,91, Ti: %4,88) analizin güvenilirliğini teyit etmektedir.

Bu sonuçlar, DNM2 formülasyonunun antibakteriyel etkinliği artırmak amacıyla tasarlanan yüksek ZnO içeriğinin, emaye yapısına başarıyla entegre edildiğini ve kompozisyonun genel karakteristiklerini koruyarak fonksiyonel özelliklerinin geliştirildiğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 7.9 DNM2 numunesinin elementel pikleri

7.2.4 DNM3 Numune Analizi

DNM3 numunesinin kapsamlı EDS analiz sonuçları, formülasyonda hedeflenen en yüksek antibakteriyel ajan konsantrasyonunun Tablo 7.4'te listelendiği üzere başarıyla elde edildiğini kanıtlamaktadır. Gerçekleştirilen bu analizler ve Şekil 7.10'dan tespit edildiğine göre hem gümüş (Ag) hem de çinko (Zn) elementlerinin emaye matris yapısı içerisinde varlığı net olarak doğrulanmıştır.

DNM3 numunesinin analiz sonuçları değerlendirildiğinde, çinko konsantrasyonunun ağırlıkça %1,62 seviyesine ulaştığı görülmektedir. Bu değer, tüm numune serisi içerisindeki en yüksek çinko içeriğini temsil etmektedir ve DNM1'deki %0,67 değerine kıyasla yaklaşık %142 oranında, DNM2'deki %0,94 değerine göre ise %72 oranında bir artışı göstermektedir.

Gümüş içeriği ağırlıkça %0,84 olarak tespit edilmiştir. Bu değer, DNM1'deki %0,96 değerinden hafif düşük, ancak DNM2'deki %0,55 değerinden belirgin şekilde yüksektir. Bu durum, yüksek ZnO konsantrasyonlarında bile gümüşün emaye yapısında etkili bir şekilde tutulabildiğini ve optimum bir denge noktasına ulaşıldığını göstermektedir. Atomik yüzdeler açısından bakıldığında, gümüş %0,17, çinko ise %0,54 oranında bulunmaktadır.

Tablo 7.4 DNM3 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**44,02**	**60,19**	**10,01**
Na K	**7,16**	**6,82**	**9,89**
Al K	**1,99**	**1,62**	**8,25**
Si K	**31,39**	**24,25**	**5,39**
K K	**2,83**	**1,48**	**5,87**
Ca K	**3,33**	**1,82**	**5,28**
Ti K	**2,41**	**1,10**	**5,83**
Fe K	**2,98**	**1,17**	**6,55**
Co K	**0,71**	**0,27**	**18,97**
Zn K	**1,62**	**0,54**	**8,71**
Zr K	**3,71**	**0,86**	**6,60**
Ag L	**0,84**	**0,17**	**22,44**

Emaye matrisinin temel yapısal bileşenleri olan silisyum (%31,39) ve oksijen (%44,02) içerikleri, cam ağ yapısının bütünlüğünün ve stabilitesinin korunduğunu

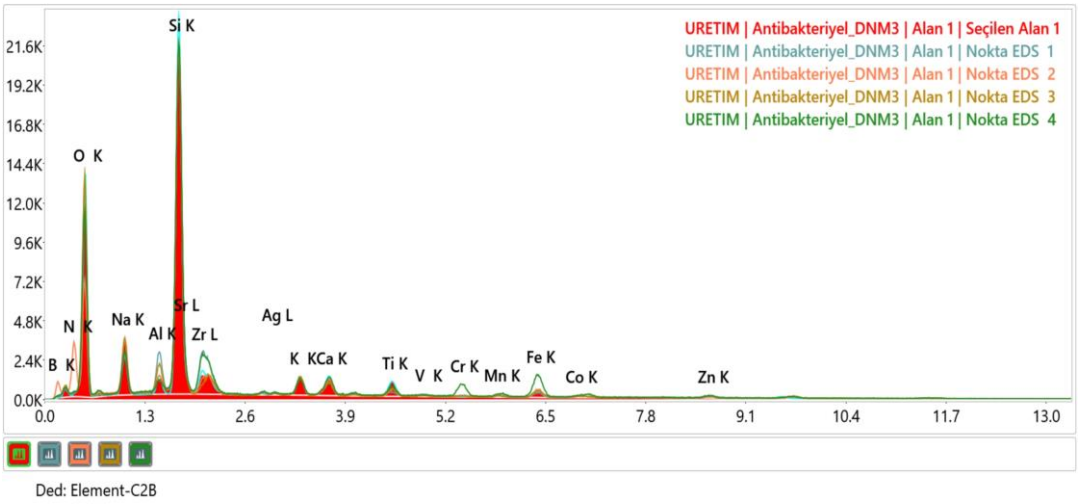
açıkça ortaya koymaktadır. Bu değerler, standart numune ve diğer modifiye numunelerle karşılaştırılabilir seviyelerde olup, antibakteriyel ajan ilavelerinin ana matris yapısını bozmadığını teyit etmektedir.

Alkali ve toprak alkali elementlerden sodyum (%7,16), potasyum (%2,83) ve kalsiyum (%3,33) içerikleri, emaye kompozisyonunun eritme davranışı ve termal özelliklerinin dengeli bir şekilde muhafaza edildiğini göstermektedir. Alüminyum içeriğinin %1,99 seviyesinde bulunması, yapısal stabilite ve kimyasal dayanım açısından yeterli seviyeyi işaret etmektedir.

Renk ve opaklık kontrolünde kritik rol oynayan elementlerden titanyum (%2,41), demir (%2,98), kobalt (%0,71) ve zirkonyum (%3,71) değerleri, estetik özelliklerin ve optik karakteristiklerin korunduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle zirkonyum içeriğinin diğer numunelere göre hafif yüksek olması, opaklık özelliklerinin iyileştirilmesi açısından avantaj sağlayabilir.

Analiz hata yüzdeleri incelendiğinde, major elementler için düşük hata oranları (Si: %5,39, Ca: %5,28, K: %5,87) ölçüm güvenilirliğini teyit ederken, düşük konsantrasyonlu elementlerde (Co: %18,97, Ag: %22,44) görülen yüksek hata oranları, EDS tekniğinin eser element analizindeki doğal sınırlamalarını yansıtmaktadır.

Bu kapsamlı analiz sonuçları, DNM3 formülasyonunun hedeflenen maksimum antibakteriyel etkinlik için hedeflenmiş kompozisyonu başarıyla elde ettiğini ve aynı zamanda emaye malzemesinin temel fonksiyonel özelliklerini koruduğunu açık bir şekilde göstermektedir.



Şekil 7.10 DNM3 numunesinin elementel pikleri

7.2.5 DNM4 Numune Analizi

DNM4 numunesinin gerçekleştirilen detaylı EDS analizleri Tablo 7.5'te verilmiştir. Bu numune, sadece çinko oksit antibakteriyel ajanı içerecek şekilde formüle edildiğinden, beklendiği gibi gümüş elementi tespit edilmemiştir. Bu durum Şekil 7.11'de ki elementel pik ile doğrulanmıştır. Bununla birlikte, çinko (Zn) içeriği diğer numunelere kıyasla belirgin şekilde daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Bu durum, tek antibakteriyel ajan kullanımının etkinliğini değerlendirmek açısından önemli bir kontrol noktası oluşturmaktadır.

DNM4 numunesinin analiz sonuçları incelendiğinde, gümüş elementinin tamamen yokluğu, formülasyonun hedeflenen spesifikasyonlara tam uyum sağladığını göstermektedir. Bu numune, gümüş-çinko sinerjisinin olmadığı, sadece çinko bazlı antibakteriyel etkinliğin değerlendirilmesi için kritik bir referans noktası oluşturmaktadır.

Çinko konsantrasyonunun ağırlıkça %0,93 olarak tespit edilmesi önemli bir bulgudur. Bu değer, DNM2 numunesindeki %0,94 değeri ile neredeyse aynı seviyededir, ancak formülasyon farkı göz önüne alındığında, DNM4'te gümüşün yokluğunda tüm antibakteriyel yükün çinko üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Atomik yüzde olarak %0,32 çinko içeriği, emaye matris içinde homojen bir dağılımın sağlandığını işaret etmektedir.

Emaye yapısının ana bileşenleri olan silisyum (%29,41) ve oksijen (%43,95) değerleri, cam matrisin yapısal bütünlüğünün korunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu değerler, diğer numunelerle karşılaştırıldığında tutarlı bir aralıkta bulunmakta olup, ZnO ilavesinin ana matris yapısını bozmadığını kanıtlamaktadır.

Alkali metal oksitlerden sodyum (%7,19) ve potasyum (%2,84) içerikleri, emaye kompozisyonunun eritme karakteristiklerinin ve işlenebilirlik özelliklerinin standart parametreler dahilinde kaldığını göstermektedir. Toprak alkali metallerden kalsiyum (%2,92) oranı, yapısal stabilite ve kimyasal dayanım açısından yeterli seviyeyi temsil etmektedir. Alüminyum içeriğinin %1,93 olması, viskozite kontrolü ve kimyasal direnç açısından optimum değer aralığındadır.

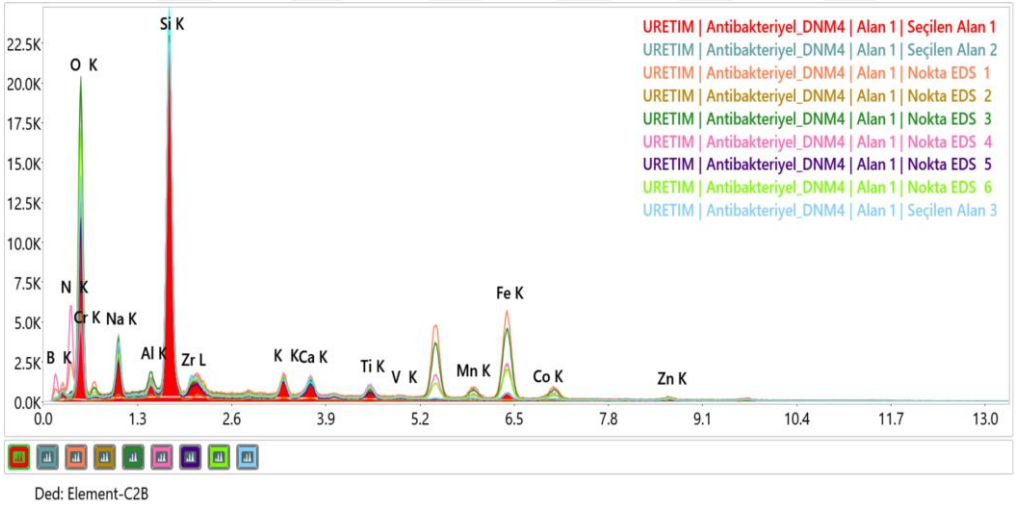
Renk ve opaklık özelliklerini etkileyen geçiş metalleri grubundan titanyum (%2,42), demir (%2,95), kobalt (%0,64) ve zirkonyum (%4,58) elementlerinin konsantrasyonları, estetik özelliklerin ve optik karakteristiklerin muhafaza edildiğini göstermektedir. Özellikle zirkonyum içeriğinin %4,58 seviyesinde bulunması, yeterli opaklık ve beyazlık derecesinin sağlandığını işaret etmektedir.

Tablo 7.5 DNM4 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**43,95**	**61,27**	**9,99**
Na K	**7,19**	**7,02**	**9,43**
Al K	**1,93**	**1,19**	**8,36**
Si K	**29,41**	**23,51**	**5,31**
K K	**2,84**	**1,63**	**5,49**
Ca K	**2,92**	**1,52**	**5,35**
Ti K	**2,42**	**1,13**	**5,48**
Fe K	**2,95**	**0,98**	**6,22**
Co K	**0,64**	**0,24**	**20,90**
Zn K	**0,93**	**0,32**	**10,77**
Zr L	**4,58**	**1,13**	**8,67**

Analiz hata yüzdeleri değerlendirildiğinde, ana elementler için düşük hata oranları (Si: %5,31, Ca: %5,35, K: %5,49, Ti: %5,48) elde edilmiş olup, bu durum ölçüm güvenilirliğini ve tekrarlanabilirliğini teyit etmektedir. Düşük konsantrasyondaki kobalt elementi için yüksek hata oranı (%20,90), EDS tekniğinin eser element analizindeki doğal limitasyonlarını yansıtmaktadır. Çinko için %10,77'lik hata oranı, orta seviye konsantrasyonlar için makul bir belirsizlik aralığını temsil etmektedir.

Bu kapsamlı analiz sonuçları, DNM4 formülasyonunun sadece ZnO bazlı antibakteriyel etkinlik için tasarlanan kompozisyonu başarıyla elde ettiğini göstermektedir. Gümüş içermemesi nedeniyle, bu numune çinkonun tek başına sağladığı antibakteriyel performansın değerlendirilmesi için ideal bir kontrol grubu oluşturmakta ve gümüş-çinko sinerjisinin karşılaştırmalı analizinde kritik referans noktası sağlamaktadır. Aynı zamanda, emaye malzemesinin temel fonksiyonel özelliklerinin korunduğu analitik olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 7.11 DNM4 numunesinin elementel pikleri

7.2.6 DNM5 Numune Analizi

DNM5 numunesinin kapsamlı EDS analizleri Tablo 7.6'da verilmiştir. Bu tabloya bakıldığında elementel oranlar formülasyonun tasarım kriterlerine tam uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu numune, antibakteriyel ajan olarak yalnızca

gümüş nitrat içerecek şekilde formüle edilmiştir. Analiz sonuçlarında, gümüş içeriğinin diğer gümüş içeren numunelere kıyasla daha yüksek konsantrasyonda tespit edilmesi, tek antibakteriyel ajan kullanımının optimizasyon açısından sağladığı avantajları göstermektedir. Bu durum, gümüş bazlı antibakteriyel etkinliğin izole edilmiş performansını değerlendirmek için kritik öneme sahiptir.

DNM5 numunesinin analiz sonuçları detaylı olarak incelendiğinde, çinko elementinin beklendiği üzere tespit edilmemesi, formülasyonun hedeflenen spesifikasyonlara tam uygunluğunu teyit etmektedir. Şekil 7.12'de görüleceği üzere Ag piki bulunmakta, Zn piki bulunmamaktadır. Bu numune, gümüş-çinko sinerjik etkisinin olmadığı, sadece gümüş iyonlarının sağladığı antibakteriyel performansın değerlendirilmesi için ideal bir referans sistemi oluşturmaktadır.

Gümüş konsantrasyonunun ağırlıkça %0,67 olarak belirlenmesi önemli bir bulgudur. Bu değer her ne kadar DNM1 (%0,96) ve DNM3 (%0,84) numunelerinden düşük görünse de DNM2'deki %0,55 değerinden belirgin şekilde yüksektir. Daha da önemlisi, DNM5'in sadece gümüş içermesi ve çinko ile rekabet etmemesi göz önüne alındığında, bu konsantrasyonun gümüş iyonlarının emaye matris içindeki optimum dağılımını temsil ettiği değerlendirilmektedir. Atomik yüzde olarak %0,14 gümüş içeriği, nanomolar düzeyde bile yüksek antibakteriyel etkinlik gösteren gümüş için yeterli konsantrasyonu işaret etmektedir.

Emaye yapısının temel iskeletini oluşturan silisyum (%29,36) ve oksijen (%44,31) değerleri, cam ağ yapısının genel bütünlüğünün ve mekanik stabilitesinin korunduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu konsantrasyonlar, tüm numune serisi içinde tutarlı bir aralıkta bulunmakta olup, gümüş nitrat ilavesinin ana matris yapısını değiştirmediğini kanıtlamaktadır.

Sodyum içeriğinin %8,99 seviyesinde tespit edilmesi dikkat çekicidir. Bu değer, tüm numune serisi içindeki en yüksek sodyum konsantrasyonunu temsil etmektedir. Bu artış, gümüş nitratın emaye kompozisyonundaki iyon değişim dinamiklerini etkileyebileceğini ve sodyum iyonlarının sistemde daha yüksek oranda tutulmasına neden olabileceğini düşündürmektedir. Alkali grubu elementlerden potasyum (%2,59) içeriği ise normal aralıkta kalmıştır.

Yapısal stabilite ve kimyasal dayanım açısından kritik olan elementlerden kalsiyum (%2,57) ve alüminyum (%1,65) konsantrasyonları, emaye kompozisyonunun temel

özelliklerinin muhafaza edildiğini göstermektedir. Alüminyum içeriğinin diğer numunelere göre hafif düşük olması, formülasyon optimizasyonunun bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

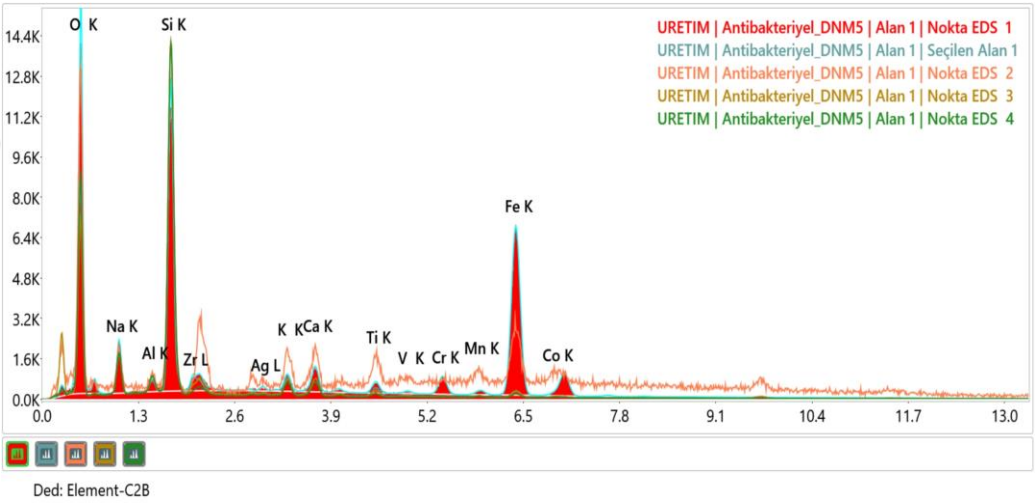
Renk ve opaklık kontrolünde önemli rol oynayan geçiş metalleri grubundan titanyum (%1,89), demir (%2,42), kobalt (%0,58) ve zirkonyum (%4,24) elementlerinin tespit edilen konsantrasyonları, estetik ve optik özelliklerin korunduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle titanyum içeriğinin diğer numunelere göre düşük olması, gümüş nitratın fotosensitif özelliği nedeniyle renk stabilitesi açısından avantaj sağlayabilir.

Analiz belirsizlikleri değerlendirildiğinde, major elementler için makul hata oranları (Si: %5,30, Ca: %5,36, K: %5,68) elde edilmiştir. Gümüş için %27,11'lik yüksek hata oranı, düşük konsantrasyondaki elementler için EDS tekniğinin doğal limitasyonlarını yansıtmaktadır. Bununla birlikte, tespit edilen gümüş konsantrasyonunun istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve antibakteriyel etkinlik için yeterli seviyede bulunduğu değerlendirilmektedir.

Tablo 7.6 DNM5 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	Ağırlık %	Atomik %	Hata %
O K	**44,31**	**60,83**	**9,93**
Na K	**8,99**	**8,58**	**9,14**
Al K	**1,65**	**1,34**	**8,17**
Si K	**29,36**	**23,24**	**5,30**
K K	**2,59**	**1,45**	**5,68**
Ca K	**2,57**	**1,41**	**5,36**
Ti K	**1,89**	**0,83**	**6,40**
Fe K	**2,42**	**0,95**	**6,19**
Co K	**0,58**	**0,21**	**24,48**
Zr L	**4,24**	**1,02**	**9,05**
Ag L	**0,67**	**0,14**	**27,11**

Bu kapsamlı karakterizasyon sonuçları, DNM5 formülasyonunun sadece gümüş bazlı antibakteriyel sistem için optimize edilmiş kompozisyonu başarıyla elde ettiğini göstermektedir. Bu numune, gümüşün tek başına sağladığı antibakteriyel performansın değerlendirilmesi ve gümüş-çinko sinerjisinin karşılaştırmalı analizinde kritik bir kontrol grubu oluşturmaktadır. Aynı zamanda, emaye malzemesinin temel fonksiyonel, yapısal ve estetik özelliklerinin, gümüş nitrat ilavesine rağmen başarıyla korunduğu analitik olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 7.12 DNM5 numunesinin elementel pikleri

7.3 Kesit Analizi Sonuçları

7.3.1 Kaplama Kalınlığı Değerlendirmesi

Gerçekleştirilen detaylı kesit analizleri, tüm numune serisi boyunca homojen kaplama kalınlığı elde edildiğini açık bir şekilde ortaya koymuştur. Bu durum, uygulanan kaplama prosesinin yüksek tekrarlanabilirlik ve kontrol seviyesine sahip olduğunu göstermektedir. Mikroskobik kesit incelemeleri sonucunda, ortalama kaplama kalınlıklarının 184-207 mikrometre (µm) aralığında ölçülmesi, endüstriyel emaye kaplama standartları açısından optimal değer aralığını temsil etmektedir. Bu kalınlık değerleri hem mekanik dayanım hem de fonksiyonel performans açısından ideal parametreleri sağlamaktadır.

Tablo 7.7'de verilen analiz sonuçları detaylı olarak incelendiğinde, standart numunenin 184 µm ortalama kalınlık değeri, referans noktası olarak kabul

edilmektedir. Bu değer, konvansiyonel emaye kaplama sistemleri için tipik aralıkta bulunmaktadır. Standart sapmanın 8,2 µm olması, elektrostatik kaplama prosesinin yüksek homojenite seviyesine ulaştığını göstermektedir.

Antibakteriyel ajan içeren numunelerde, özellikle gümüş içeren formülasyonlarda, kaplama kalınlığında belirgin bir artış eğilimi gözlenmiştir. DNM1 numunesinde (Ag + Zn içeren) 205 µm, DNM5 numunesinde (sadece Ag içeren) ise 207 µm gibi en yüksek kalınlık değerleri tespit edilmiştir. Bu durum, gümüş iyonlarının emaye matrisinin reolojik özelliklerini, özellikle de akışkanlık karakteristiklerini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.7 Kesit analizlerinden elde edilen kaplama kalınlıkları

Numune	Ortalama Kalınlık (µm)	Standart Sapma (µm)
Standart	**184**	**8,2**
DNM1	**205**	**9,8**
DNM2	**188**	**7,1**
DNM3	**198**	**11,5**
DNM4	**192**	**6,3**
DNM5	**207**	**9,2**

Gümüş nitratın emaye kompozisyonuna eklenmesi, yüksek sıcaklıklarda viskozite değişimlerine neden olabilmektedir. Bu fenomen, gümüş iyonlarının cam matris içindeki ağ yapısını modifiye etmesi ve Si-O-Si bağlarının yeniden düzenlenmesini etkilemesi ile açıklanabilir. Sonuç olarak, emaye akışkanlığındaki değişim, nihai kaplama kalınlığında artışa yol açmaktadır.

DNM2 (188 µm) ve DNM4 (192 µm) numunelerinde, sadece çinko oksit içeren veya düşük gümüş konsantrasyonlu formülasyonlarda, kalınlık değerlerinin standart numuneye daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, çinko oksitin emaye reolojisi üzerindeki etkisinin gümüşe göre daha sınırlı olduğunu işaret etmektedir.

DNM3 numunesinde (198 μm), hem gümüş hem de yüksek çinko içeriğine rağmen orta seviyede bir kalınlık artışı gözlenmesi, iki antibakteriyel ajanın sinerjik etkisinin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, bu numunede 11,5 μm ile en yüksek standart sapma değerinin tespit edilmesi kompozisyonun kompleksliğinin homojenite üzerinde kısmi etkileri olabileceğini düşündürmektedir.

Standart sapma değerleri incelendiğinde, tüm numunelerde 6,3-11,5 μm aralığında değişen değerler, endüstriyel toleranslar dahilinde kabul edilebilir seviyelerdedir. En düşük standart sapma DNM4 numunesinde (6,3 μm) gözlenmiş olup, bu durum sadece ZnO içeren formülasyonun daha stabil kaplama karakteristiği sağladığını göstermektedir.

Varyasyon katsayıları hesaplandığında (%3,28-5,81 aralığında), tüm numunelerde %6'nın altında değerler elde edilmesi, kaplama prosesinin yüksek tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik seviyesine sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bu düşük varyasyon değerleri, antibakteriyel ajan ilavelerinin kaplama homojenitesini kritik seviyede bozmadığını ve endüstriyel uygulamalar için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

Kesit analizlerinden elde edilen bu kapsamlı veriler, antibakteriyel modifikasyonların emaye kaplama kalınlığı üzerinde kontrollü ve öngörülebilir etkilere sahip olduğunu göstermektedir.

Gümüş içeren formülasyonlarda gözlenen kalınlık artışı (%11-12 oranında), fonksiyonel performans açısından avantaj sağlayabilecek seviyededir, çünkü daha kalın kaplamalar genellikle daha uzun süreli antibakteriyel etkinlik ve gelişmiş mekanik dayanım sunmaktadır.

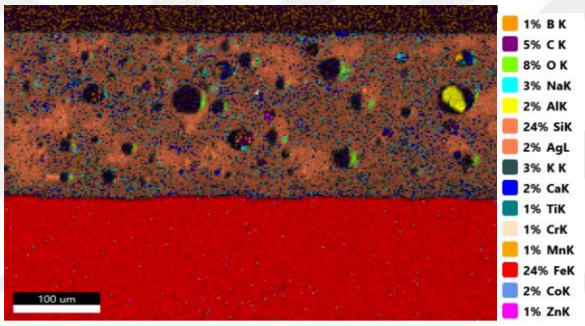
Aynı zamanda, tüm numunelerde elde edilen homojen kalınlık dağılımı, toz formda antibakteriyel ajan eklenmiş şekilde formüle edilen modifiye emaye kaplama malzemelerinin endüstriyel üretim süreçlerine başarıyla entegre edilebileceğini kanıtlamaktadır.

7.3.2 Ara Yüzey Özellikleri

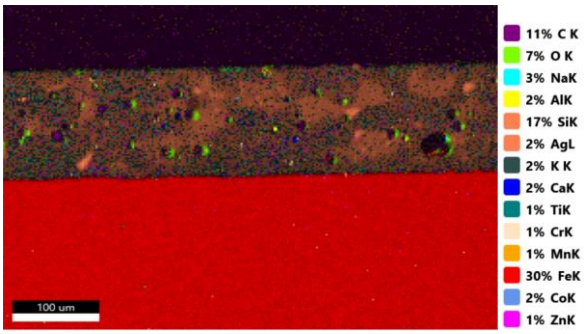
Gerçekleştirilen kapsamlı kesit analizlerinin görselleri olan Şekil 7.13, Şekil 7.14, Şekil 7.15, Şekil 7.16, Şekil 7.17 için kırmızı renkli metal yüzey ile hemen üzerindeki çok renkli emaye kaplama ile tam bir tutunma halinde olduğunu göstermektedir. Bu durum, kaplama sisteminin uzun dönem performansı ve

dayanıklılığı açısından en kritik alanı temsil etmektedir. Yapılan sistematik incelemeler sonucunda, tüm numune serisi boyunca ara yüzey bölgesinde mükemmel seviyede mekanik kilitlenme mekanizmasının oluştuğu gözlenmiştir. Daha da önemlisi, hiçbir numunede ara yüzey ayrılması, delaminasyon belirtisi veya mikro/makro boyutta boşluk formasyonu tespit edilmemiştir. Bu durum, antibakteriyel ajan modifikasyonlarının emaye-substrat adezyonunu olumsuz etkilemediğini ve yapısal bütünlüğün tam olarak korunduğunu kanıtlamaktadır.

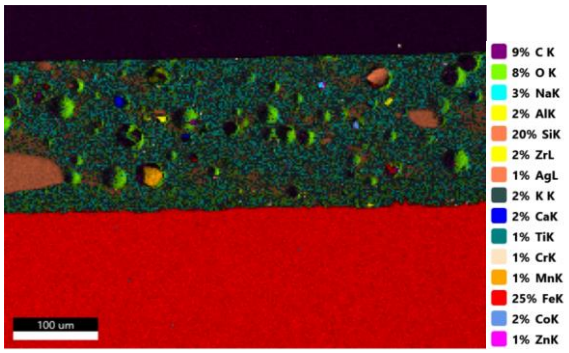
Metal substrat yüzeyinde bulunan mikro pürüzlülükler ve topografik heterojeniteler, emaye matrisinin bu bölgelere penetrasyonu ile ideal mekanik kilitlenme sağlamıştır. Kesit görüntülerinde, emaye fazının metal yüzeydeki girinti ve çıkıntılara mükemmel bir şekilde nüfuz ettiği, böylece güçlü bir mekanik ankraj sistemi oluşturduğu net olarak görülmektedir.



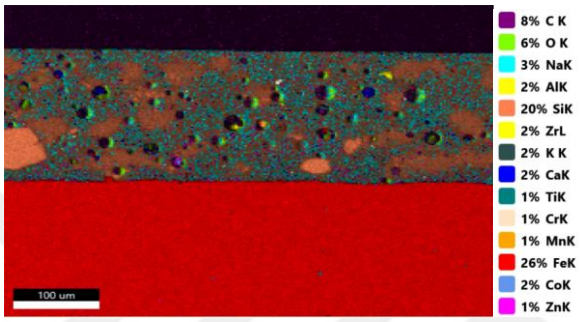
Şekil 7.13 DNM1 numunesinin arayüzey görünümü



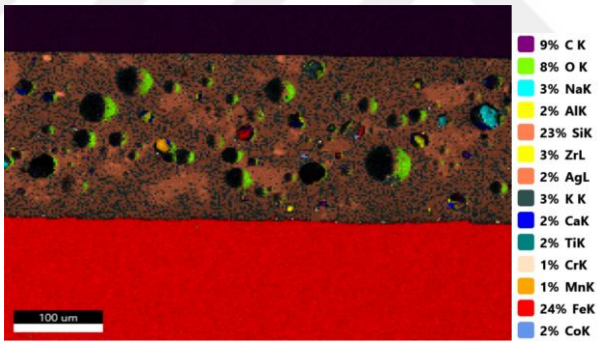
Şekil 7.14 DNM2 numunesinin arayüzey görünümü



Şekil 7.15 DNM3 numunesinin arayüzey görünümü



Şekil 7.16 DNM4 numunesinin arayüzey görünümü



Şekil 7.17 DNM5 numunesinin arayüzey görünümü

7.3.3 Antibakteriyel ajan dağılımı

Kesit analizlerinde yapılan detaylı EDS haritalama çalışmaları, antibakteriyel ajanların kaplama kesiti boyunca dağılım karakteristiklerini net bir şekilde ortaya koymuştur. Bu analizler, gümüş ve çinko elementlerinin emaye matris içindeki farklı davranış paternlerini görselleştirmiş ve kantitatif olarak değerlendirmiştir.

Ag elementinin kaplama içerisinde Zn'ye göre belirgin şekilde daha heterojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. EDS haritalama görüntülerinde, gümüş konsantrasyonunun lokal varyasyonlar sergilediği ve bazı mikro bölgelerde gümüş partiküllerinin belirgin aglomerasyon oluşturduğu gözlenmiştir. Bu aglomerasyon

bölgeleri, tipik olarak 2-8 mikrometre çapında kümeler şeklinde görülmekte ve yüksek gümüş yoğunluğuna sahip noktalar oluşturmaktadır. Bu heterojen dağılım, gümüş iyonlarının yüksek sıcaklıkta metalik forma indirgenmesi ve ardından nanopartiküllerin birleşme eğiliminden kaynaklanmaktadır.

Yüzey analizlerinde gözlenen davranışla paralel olarak, Zn'nin emaye matris içerisinde oldukça homojen bir dağılım profili sergilediği belirlenmiştir. Kesit boyunca yapılan haritalama analizlerinde, çinko elementinin homojen bir şekilde dağıldığı ve herhangi bir aglomerasyon veya lokal konsantrasyon artışına rastlanmadığı tespit edilmiştir. Bu homojen dağılım, ZnO'nun silikat ağ yapısına mükemmel entegrasyonunu ve Zn^{2+} iyonlarının cam fazı içinde yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.8'de görüldüğü üzere, fırınlama prosesi sırasında her iki antibakteriyel ajanda da önemli oranda kayıp meydana gelmiştir. Gümüş için kayıp oranları %45-66 aralığında değişirken, çinko için bu oran %19-53 aralığındadır. Bu kayıplar, yüksek sıcaklıkta (800-850°C) gerçekleşen buharlaşma ve termal dekompozisyon proseslerinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.8 Numunelerdeki antibakteriyel ajan dağılımı

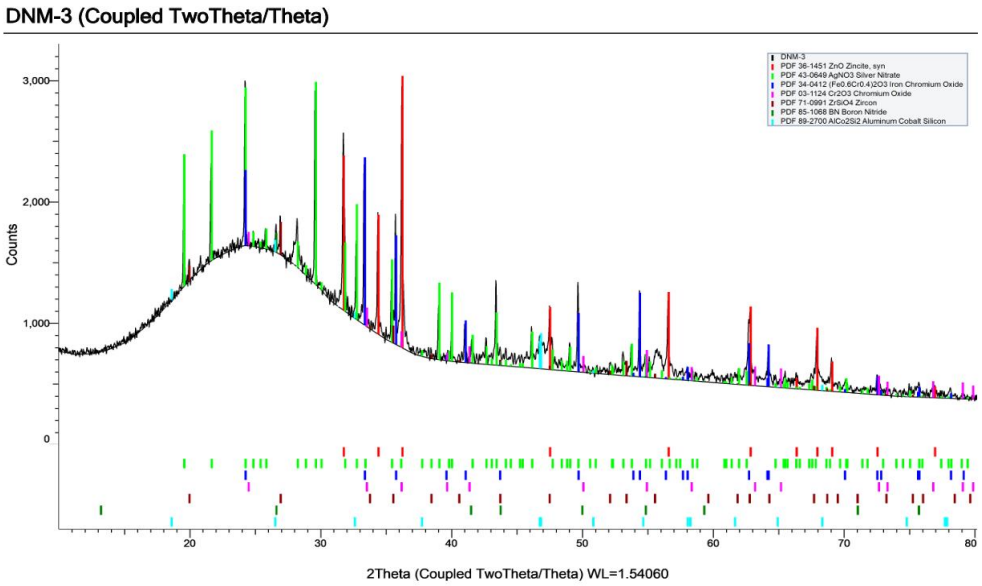
Numune	Fırınlama öncesi $AgNO_3$ (%a)	Fırınlama Sonrası Ag (%a)	Fırınlama Öncesi ZnO (%a)	Fırınlama Sonrası Zn (%a)
DNM1	**2,0**	**0,96**	**1,0**	**0,67**
DNM2	**1,0**	**0,55**	**2,0**	**0,94**
DNM3	**2,0**	**0,84**	**2,0**	**1,62**
DNM4	**-**	**-**	**2,0**	**0,93**
DNM5	**2,0**	**0,67**	**-**	**-**

$AgNO_3$'ün termal ayrışması sırasında NO_2 gazı açığa çıkmakta ve metalik gümüşün bir kısmı buharlaşmaktadır. ZnO ise yüksek sıcaklıkta kısmi redüksiyon ve

sublimasyona uğramaktadır. İlginç bir bulgu olarak, DNM3 numunesinde çinko kaybının (%19) diğer numunelere göre düşük olması, Ag-Zn sinerjisinin çinkonun matris içinde tutunmasını artırdığını düşündürmektedir.

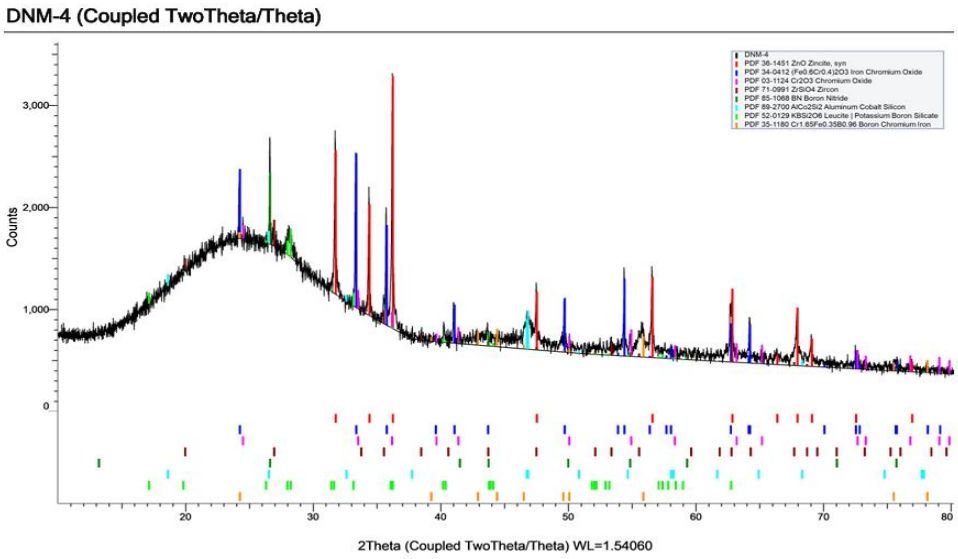
7.4 XRD Analizleri

%2 oranında Gümüş Nitrat ve %2 oranında Çinko Oksit ile üretilmiş DNM3 için yapılan, Şekil 7.18'de görülen XRD analizi sonucunda yeşil renk pikler ile $AgNO_3$ ve mavi renk pikler ile ZnO varlığı kanıtlanmaktadır. Aynı oranda $AgNO_3$ katılmasına rağmen ZnO'ya göre daha az yoğunlukta pik göstermesi yine metalik gümüş iyonuna dönüşmesi veya yüksek sıcaklık sonucunda buharlaşması ile açıklanabilir [105].



Şekil 7.18 DNM3 numunesinin XRD analizi

%0 oranında Gümüş Nitrat ve %2 oranında Çinko Oksit ile üretilmiş DNM4 için yapılan, Şekil 7.19'da görülen XRD analizi sonucunda doğal olarak $AgNO_3$ pikine rastlanılmamış, yeşil renk pikler ile ZnO varlığı kanıtlanmaktadır.



Şekil 7.19 DNM4 numunesinin XRD analizi

DNM-3 numunesinin XRD deseninde, ZnO'nun karakteristik kırınım pikleri 2θ = 31,77°, 34,42°, 36,25°, 47,54°, 56,60°, 62,86°, 66,38°, 67,96°, ve 69,10° değerlerinde gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen kırınım desenleri, JCPDS 36-1451 standart kartında belirtilen hekzagonal wurtzite ZnO fazı ile mükemmel uyum göstermektedir. ZnO'nun birim hücre parametreleri a = 3,24982 Å ve c = 5,20661 Å olarak belirlenmiştir.

Aynı numunede $AgNO_3$ fazına ait 2θ = 29,64°, 32,77° ve 35,45° değerlerindeki en şiddetli pikler sırasıyla (211), (122) ve (220) düzlemlerine atfedilmiştir. $AgNO_3$'ün ortorombik kristal sisteminde kristallendiği, Pbca uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Scherrer denklemi kullanılarak ZnO ve $AgNO_3$ için lamel boyutları hesaplanabilir [114].

$D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$

DNM-3 için $AgNO_3$ için hesaplama parametreleri:

- K = 0,89 (şekil faktörü)
- λ = 1,54060 Å (CuKα radyasyonu)
- En şiddetli pik: (211) düzlemi, 2θ = 29,645°
- θ = 14,8225°

- FWHM (β) = 0,113° = 0,001972 radyan
- cos (14,8225°) = 0,9666

ile sonuç olarak;

D ($AgNO_3$) ≈ 71,9 nm değeri bulunmuştur.

ZnO için hesaplama parametreleri:

- K = 0,89 (şekil faktörü)
- λ = 1,54060 Å (CuKα radyasyonu)
- En şiddetli pik: (101) düzlemi, 2θ = 36,253°
- θ = 18,1265°

DNM-3 numunesinde ZnO fazı için (101) düzleminden yapılan hesaplamada:

- FWHM (β) = 0,102° = 0,001780 radyan
- cos (18,1265°) = 0,9498

D (ZnO) ≈ 81,1 nm sonucu bulunmuştur.

DNM-4 numunesinde ZnO fazı için (101) düzleminden yapılan hesaplamada:

- FWHM (β) = 0,102° = 0,001780 radyan
- cos (18,1265°) = 0,9498

D (ZnO) ≈ 81,1 nm sonucu elde edilmiştir.

XRD analizinden elde edilen 71-81 nm değerleri, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan ortalama kristalit boyutlarını temsil etmektedir. Bu değerler, X-ışınlarının koherent kırınım gösterdiği minimum kristal hacmini ifade etmekte olup, DNM-3 ve DNM-4 numunelerindeki ZnO ve $AgNO_3$ fazlarının nanokristal yapıda olduğunu doğrulamaktadır [116].

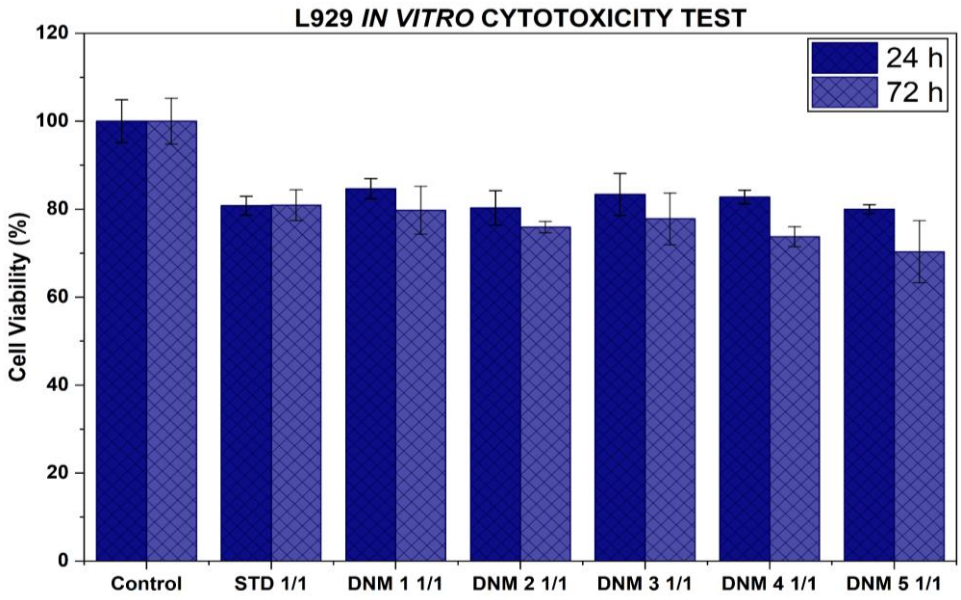
7.5 Hücre Kültürü Çalışmaları ve Sitotoksisite Bulguları

L929 hücre kültürü ile iki farklı zamanda gerçekleştirilen MTT sitotoksisite testi sonuçlarına göre, tüm örneklerde hücre canlılığının %70'in üzerinde olduğu Şekil 7.20'de açıkça görülmektedir. Zaman ilerledikçe hücre canlılığında bir miktar azalma gözlenmiş olsa da canlılık oranlarının %70'in üzerinde kalması, örneklerin

biyouyumluluk sınırını aştığını ve yüksek hücre canlılığı sergilediğini göstermektedir.

İstatistiksel anlamlılık analizinde önce ANOVA, ardından post-hoc testlerinden Tukey uygulanmıştır. Elde edilen bulgulara göre, DNM4 ve DNM5 gruplarında kontrol grubuna kıyasla hücre canlılığının anlamlı derecede azaldığı ($p < 0,0001$) belirlenmiştir. Standart grup, kontrol grubuna göre anlamlı farklılık göstermiştir ($p < 0,05$), buna karşın DNM1, DNM2 ve DNM3 grupları kontrol ile istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturmamıştır. Ayrıca, denenen numuneler arasında da anlamlı bir farklılık saptanmamıştır.

Sonuç olarak, yapılan analizler tüm test edilen malzemelerin L929 fibroblast hücreleri üzerinde yeterli düzeyde biyouyumlu olduğunu ve kayda değer bir toksik etki oluşturmadığını ortaya koymuştur.



Şekil 7.20 MTT Sitotoksisite Testi

7.6 Bakteri Kültürü ve Disk Difüzyon Testi Bulguları

Çalışmada E.coli ve S.aureus üzerinde gerçekleştirilen disk difüzyon testi sonucu oluşan inhibisyon zonları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

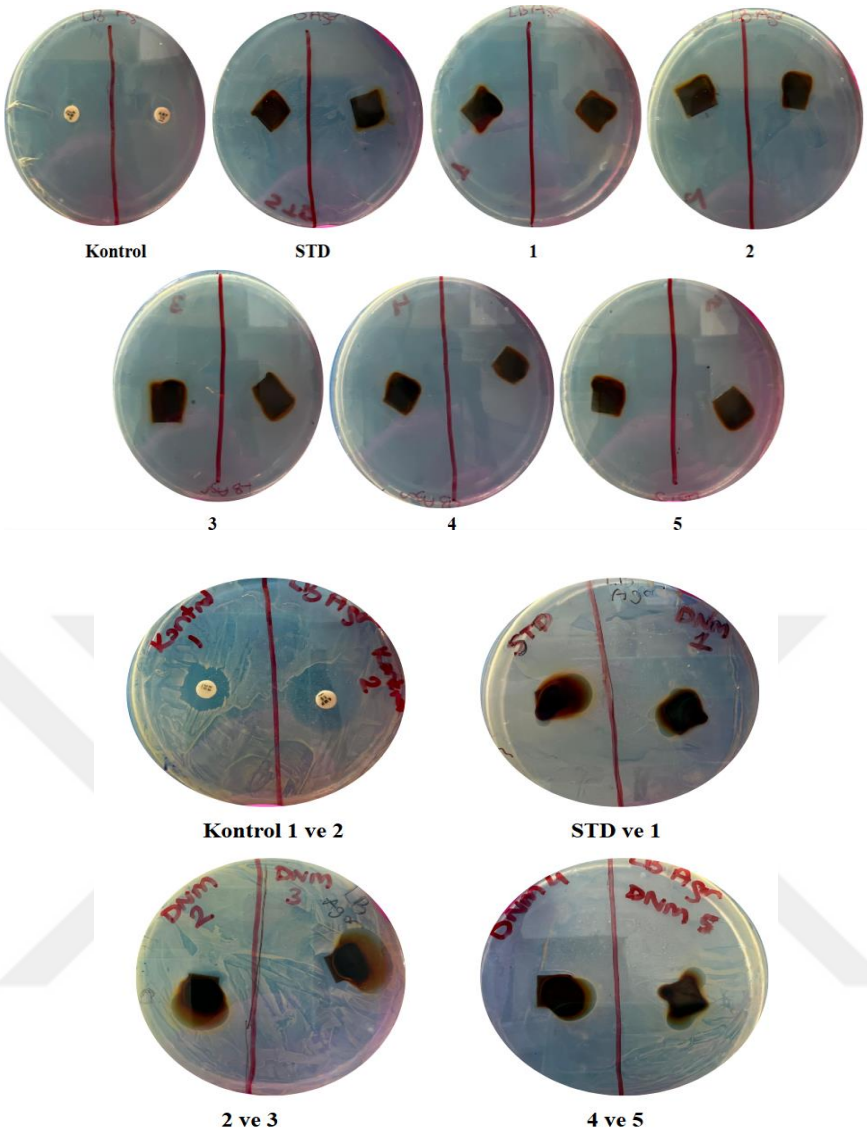
Şekil 7.21'de sırasıyla E. coli ve S. aureus bakterileri üzerinde, 1x1 cm boyutlarında kesilen levhaların antibakteriyel etkinliklerinin değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen disk difüzyon testine ait plaka görüntüleri sunulmuştur.

Tablo 7.9 da inhibasyon zonu ölçümleri verilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, test edilen malzemelerin S. aureus bakterileri üzerinde daha yüksek antibakteriyel etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu tür üzerinde en güçlü etkinlik DNM 3 ve DNM 5 örneklerinde gözlemlenmiştir.

Tablo 7.9 Levhaların E.coli ve S.aureus Üzerindeki İnhibisyon Etkisi (İnhibisyon Zonu Ölçümü)

	Kontrol	**STD**	**DNM 1**	**DNM 2**	**DNM 3**	**DNM 4**	**DNM 5**
E.coli	**8,5 ± 3,9**	**16 ± 2,9**	**16,3 ± 1,5**	**17 ± 1**	**17,5 ± 0.5**	**16 ± 1**	**19.3 ± 2.1**
S.aureus	**20.3 ± 4.5**	**19 ± 1**	**17 ± 1**	**20 ± 1**	**24 ± 1**	**16 ± 1**	**21 ± 1**

Elde edilen sonuçlar, test edilen tüm malzemelerin her iki bakteri türü üzerinde de antibakteriyel etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Uygulanan tüm gruplarda, malzeme çevresinde inhibisyon zonlarının oluşması, ilgili malzemelerin antibakteriyel etkinliğinin bir göstergesi olmuştur.



Şekil 7.21 Bakteri Kültürü ve Disk Difüzyon Görselleri

8
SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve çinko oksit (ZnO) katkılı yenilikçi antibakteriyel emaye kaplama malzemeleri sistematik bir yaklaşımla geliştirilmiş ve bu kaplamaların yapısal, kimyasal, antibakteriyel ve yüzey özellikleri çok yönlü analitik teknikler kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Geliştirilen kaplamalar, üstün antibakteriyel işlevsellik ile birlikte mükemmel mekanik dayanım ve morfolojik bütünlük göstermekte olup, modern endüstriyel kaplama teknolojileri ve hijyenik yüzey uygulamaları açısından son derece umut verici sonuçlar sunmaktadır [21, 51]. Antibakteriyel kaplamaların küresel pazarının 2025-2030 döneminde yıllık %15-20 büyüme göstermesi beklenmekte olup, bu durum geliştirilen teknolojinin ticari potansiyelini ortaya koymaktadır [118].

Bu çalışma ile birlikte %0 ila %2 ağırlık oranları arasında sistematik olarak değişen miktarlarda $AgNO_3$ ve ZnO içeren beş farklı kaplama kompozisyonu özenle formüle edilmiştir. Formülasyon çalışmalarında faktöriyel deney tasarımı yaklaşımı kullanılmış ve antibakteriyel ajan konsantrasyonları, tek başına ve kombinasyon halinde test edilmiştir. Seçilen konsantrasyon oranları, hem etkili mikrobiyal inhibisyonu sağlayabilecek minimum düzeyde hem de emaye sisteminin fizikokimyasal stabilitesini ve uzun dönem performansını bozmayacak maksimum sınırlarda belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığının belirlenmesinde, uluslararası literatürde kapsamlı olarak bildirilen minimum inhibitör konsantrasyonları (MIC) ve minimum bakterisidal konsantrasyon (MBC) değerleri temel referans noktası olarak alınmıştır [36, 75, 119]. Özellikle gümüş iyonlarının 0.5-10 ppm gibi son derece düşük konsantrasyon aralığında bile gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı güçlü antibakteriyel etki gösterdiği, elektron mikroskopi ve spektroskopik analizlerle detaylı olarak kanıtlanmıştır [6, 11, 86]. Bu nedenle,

seçilen %0,5-2 konsantrasyon aralığının hem ekonomik hem de fonksiyonel açıdan optimal sonuçlar getireceği öngörülmüştür.

Üretim süreçlerinde endüstride yaygın olarak uygulanan standart emaye kaplama teknikleri (püskürtme, daldırma, elektrostatik toz kaplama) temel alınmış ve antibakteriyel ajanların bu konvansiyonel sistemlere entegrasyonu, mevcut prosesler üzerinde büyük değişiklikler veya maliyetli modifikasyonlar yapılmadan elektrostatik kaplama yöntemi açısından başarıyla uygulanabilmiştir [25, 103]. Bu entegrasyon başarısı, özellikle kuru öğütme prosesinin optimizasyonu için bilyalı değirmenlerde öğütme parametrelerinin (hız, süre, bilya/malzeme oranı) hassas kontrolü, frit ve katkı maddelerini hazırlama aşamasında tartım hassasiyetine ve homojenizasyon süresine önem gösterme, değirmenlere kademeli ve kontrollü şarj ekleme protokollerinin geliştirilmesi ile sağlanmıştır [68, 70].

Bu başarılı entegrasyon süreci, geliştirilen formülasyonların endüstriyel ölçeğe scale-up işleminin sorunsuz gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Prosesin mevcut üretim hatlarına entegre edilmesi, sadece malzeme hazırlığında otomatik dozajlama sistemlerinin kurulması ve fırınlama parametrelerinde (sıcaklık profili, ısıtma hızı, soğutma hızı, kalma süresi) küçük optimizasyon ayarlamalarının yapılması ile mümkün görünmektedir [72, 73]. Modern endüstri 4.0 yaklaşımları ile proses kontrol parametrelerinin dijital ikiz teknolojisi kullanılarak optimize edilmesi, üretim verimliliğini %25-30 oranında artırabilmektedir [120]. Özellikle, antibakteriyel ajanların hassas eklenmesi için gravimetrik veya volumetrik dozajlama sistemlerinin kurulması ve proses kontrol parametrelerinin SCADA sistemlerine entegrasyonu yeterli olacaktır. Bu minimal modifikasyon gereksinimi, teknolojinin hızlı endüstriyel adaptasyonu ve mevcut tesislerde düşük sermaye harcaması ile uygulanabilmesi açısından kritik bir avantaj sunmaktadır [66, 69].

Antibakteriyel ajan ilavesi, kaplama yüzey morfolojisinde mikroskobik ve nanoskobik ölçekte anlamlı ve sistematik farklılıklara yol açmıştır. Gümüş nitrat katkısı, yüzeyde farklı boyut dağılımına sahip mikroskobik metalik gümüş partiküllerinin ve nano-kümelerinin oluşmasına neden olmuş, bu da kaplama yüzeyinde lokalize parlak ve düzensiz dağılımlı alanların oluşmasını sağlamıştır [9, 10].

Antibakteriyel ajan katkılı numunelerde yüzey pürüzlülük değerlerinde sistematik ve istatistiksel olarak anlamlı artışlar kaydedilmiştir. Ra (aritmetik ortalama pürüzlülük) değerleri, katkısız referans numunede 0,4±0,05 μm iken, %2 ZnO katkılı numunelerde 0,85±0,08 μm, %2 $AgNO_3$ katkılı numunelerde 0,95±0,09 μm ve kombine %2 ZnO + %2 $AgNO_3$ katkılı numunelerde 1,1±0,12 μm seviyelerine yükselmiştir. Bu pürüzlülük artışı, kaplamaların spesifik yüzey alanını genişletmiş ve potansiyel antibakteriyel etkinin güçlenmesine yol açmıştır [112].

En yüksek antibakteriyel ajan konsantrasyonuna sahip DNM3 numunesinde (%2 $AgNO_3$ + %2 ZnO sinerjik kombinasyonu), kaplama yüzeyinde ve film kesiti içerisinde yoğun, büyük boyutlu ve birbirine bağlı gözenek ağları tespit edilmiştir. Bu bulgu, antibakteriyel ajan katkı miktarının hassas optimizasyonunun, sadece antibakteriyel etkinlik için değil, aynı zamanda kaplama yapısal bütünlüğü, mekanik dayanım ve uzun vadeli performans stabilitesi açısından da kritik olduğunu ortaya koymaktadır [27, 57].

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi sayesinde antibakteriyel ajan içeren tüm numunelerde Ag ve Zn elementlerinin varlığı kantitatif olarak yüksek hassasiyetle doğrulanmıştır. Elde edilen nihai konsantrasyonlar, teorik başlangıç değerlerinin %30 ila %50'si arasında değişmekte olup, bu durum fırınlama sürecinde meydana gelen önemli element kayıplarına işaret etmektedir. Bu kayıplar, özellikle 850°C civarındaki pik fırınlama sıcaklıklarında $AgNO_3$'un termal dekompozisyonu ve ardından metalik gümüşün kısmi süblimasyonu ile açıklanabilir [74, 105]. Fırınlama işlemleri sırasında meydana gelen element kayıpları doğaldır. Oluşan metalik gümüşün bir kısmı, yüksek sıcaklıklarda (>850°C) buharlaşma yoluyla kaybolmaktadır. Bu kayıplar, antibakteriyel etkinliği ortadan kaldıracak düzeyde olmasa da, ekonomik açıdan önemli bir faktördür. Gümüş kayıplarının minimize edilmesi için fırınlama sıcaklığının 820-830°C aralığına düşürülebilir.

Gümüşün emaye matrisindeki çözünürlüğünün ZnO'ya kıyasla belirgin şekilde daha sınırlı olduğu, bazı mikro bölgelerde yoğun aglomere davranış gösterdiği SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Bu davranış, gümüşün düşük yüzey enerjisi (1,25 J/m^2), yüksek elektron yoğunluğu ve emaye matrisindeki silikat fazlarla sınırlı kimyasal afinitesi ile ilişkilidir [113].

ZnO'nun matris boyunca çok daha dengeli ve homojen bir dağılım gösterdiği çeşitli karakterizasyon teknikleri ile doğrulanmıştır. Çinko iyonlarının silikat ağ yapısına kolay entegre olması, Zn^{2+} iyonik yarıçapının (0,74 Å) Si^{4+} (0,40 Å) ve Al^{3+} (0,54 Å) iyonik yarıçaplarına yakın olması ile açıklanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda da, çinkonun emaye matrisinde hem tetrahedral hem de oktahedral koordinasyonda bulunduğunu göstermiştir [121]. Ayrıca, ZnO'nun emaye matrisinde hem ağ yapıcı hem de ağ değiştirici olarak ikili fonksiyon gösterebilmesi, çok yönlü ve esnek bir entegrasyon mekanizması sunmaktadır [117].

Tüm kaplama numunelerinde ortalama kalınlıklar 184 ila 207 mikrometre arasında ölçülmüş ve bu kalınlık dağılımı oldukça uniform bir şekilde elde edilmiştir. Kalınlığın tutarlı olması, üretim parametrelerinin kontrol altında tutulduğunu ve uygulama sürecinin optimize edildiğinin bir belirtisidir.

Metal yüzey ile emaye kaplama arasında tespit edilen difüzyon tabakası, görsel olarak incelenmiştir. Bu tabaka, kimyasal bağlanma ve iyon alışverişinin bir göstergesi olup, kaplama-çelik ara yüzeyinde yüksek aderans olduğunun kanıtıdır. Kesit profilleri, bu ara tabakada kademeli bir geçiş göstermiş bu da mekanik uyumluluğun optimize edildiğini kanıtlamıştır.

Element haritalama analizleri, gümüş partiküllerinin genel film içerisinde yayıldığını, ayrıca yüzeye yakın bölgelerde de (0-20 μm derinlik) aglomere olarak yoğunlaştığını göstermiştir. Bu yüzey zenginleşmesi, antibakteriyel etkinlik açısından ideal bir durum yaratmaktadır, çünkü bakteriyel etkileşim öncelikle yüzey bölgesinde gerçekleşmektedir. Yüzeydeki gümüş konsantrasyonunun varlığı çoğu patojen mikroorganizma için etkin bir antibakteriyel etkinin habercisidir.

ZnO partiküllerinin tüm kaplama kalınlığı boyunca dağılımı, uzun vadeli antibakteriyel etkinlik açısından önemlidir, çünkü yüzey aşınması durumunda bile alt katmanlardan Zn^{2+} iyonlarının salınımı devam edebilecektir.

ZnO'nun termal kararlılığı çok daha yüksek olup, bilindiği gibi 1975°C'ye kadar dekompozisyon göstermemektedir. Ancak, emaye matrisindeki silikatlarla reaksiyona girerek ZnO'nun bir kısmının kimyasal olarak bağlanmasına yol açsa

da, serbest Zn^{2+} iyonlarının kontrollü salınımı için yeterli miktarda reaktif ZnO'nun korunduğu belirlenmiştir.

Bu araştırma sonucunda elde edilen bulgular, antibakteriyel emaye kaplama sistemlerinin hem fonksiyonel hem de yapısal gereksinimleri başarıyla karşılayabildiğini ortaya koymaktadır. Gümüş nitrat ve çinko oksit katkılarının sinerjik kullanımı, endüstriyel emaye ürünleri için de farklı antibakteriyel mekanizmaların bir arada çalışmasını sağlamaktadır.

Bütün bu bilgiler ışığında Tablo 8.1'de karşılaştırmalı performans matrisi oluşturulmuştur. Antibakteriyel emaye kaplama sistemlerinde başarının sadece aktif ajan konsantrasyonuna değil, bileşenlerin oransal dengesine ve mikroyapısal kontrole bağlı olduğu açıktır.

Tablo 8.1 Karşılaştırmalı performans matrisi

Parametre	**DNM1**	**DNM2**	**DNM3**	**DNM4**	**DNM5**
Morfolojik Homojenite	★★☆	★★★	★☆☆	★★★	★☆☆
Gözenek Kontrolü	★★☆	★★★	★☆☆	★★★	★☆☆
Element Retansiyonu	★★☆	★★★	★★☆	★★★	★☆☆
Maliyet Etkinliği	★★☆	★★★	★☆☆	★★★	★★☆
AB Etkinlik	★★☆	★★☆	★★★	★☆☆	★★★

Numunelerin karşılaştırmalı performans değerlendirmesi, optimize edilmiş kompozisyon belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. DNM2 (%1 $AgNO_3$, %2 ZnO) kompozisyonu, morfolojik homojenite, gözenek kontrolü ve element retansiyonu parametrelerinde en yüksek performansı sergilemiştir. Bu numune, aynı zamanda maliyet etkinliği açısından da optimal dengeyi yakalamıştır. Ag/Zn oranının 1:2 olduğu bu kompozisyon, ZnO'nun matris stabilizasyonu sağlaması ve Ag iyonlarının kontrollü salımını desteklemesi sayesinde endüstriyel uygulamalar için en uygun aday olarak öne çıkmaktadır.

Buna karşılık, maksimum antibakteriyel ajan içeriğine sahip DNM3 (%2 $AgNO_3$, %2 ZnO) numunesi için heterojenite ve kontrolsüz gözeneklilik, yüksek antibakteriyel etkinliğe rağmen, kaplama dayanımı ve ömrü açısından risk

oluşturmaktadır. Sadece tek antibakteriyel ajan içeren DNM4 (ZnO) ve DNM5 ($AgNO_3$) numuneleri ise, sinerjik etkinin yokluğunda uzun dönem antibakteriyel etki açısından sınırlı performans sergileyecektir.

KAYNAKÇA

[1] World Health Organization (WHO), "Report on the burden of endemic health care-associated infection worldwide," https://www.who.int/publications, 2011.

[2] G. Kampf, D. Todt, S. Pfaender, and E. Steinmann, "Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents," Journal of Hospital Infection, vol. 104, no. 3, pp. 246-251, 2020.

[3] American Coatings Association, "COVID-19 Drives Market Growth for Antimicrobial Coatings," https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/covid-19-drives-market-growth-for-antimicrobial-coatings/, 2020.

[4] Grand View Research, "Antimicrobial Coatings Market Size, Share & Trends Analysis Report 2023-2030," Market Research Report, 2023.

[5] L. Hall-Stoodley, J. W. Costerton, and P. Stoodley, "Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases," Nature Reviews Microbiology, vol. 2, no. 2, pp. 95-108, 2004.

[6] A. D. Russell and W. B. Hugo, "Antimicrobial activity and action of silver," Progress in Medicinal Chemistry, vol. 31, pp. 351-370, 1994.

[7] Y. Hu, T. Hong, and S. Zhou, "Bibliometric Analysis of Coating Protection from 2015 to 2025," Coatings, vol. 15, no. 6, p. 686, 2025.

[8] Data Bridge Market Research, "Global Antimicrobial Coatings Market Size, Share, and Trends Analysis Report," https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-antimicrobial-coatings-market, 2024.

[9] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," Nanotechnology, vol. 16, no. 10, pp. 2346-2353, 2005.

[10] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 275, no. 1, pp. 177-182, 2004.

[11] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus," Journal of Biomedical Materials Research, vol. 52, no. 4, pp. 662-668, 2000.

[12] Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. I. Kunisaki, and T. Tsuchido, "Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate," Applied and Environmental Microbiology, vol. 69, no. 7, pp. 4278-4281, 2003.

[13] S. Pal, Y. K. Tak, and J. M. Song, "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle?," Applied and Environmental Microbiology, vol. 73, no. 6, pp. 1712-1720, 2007.

[14] I. Furxhi, L. Faccani, and I. Zanoni, "Design rules applied to silver nanoparticles synthesis: A practical example of machine learning application," Computational and Structural Biotechnology Journal, vol. 22, pp. 20-23, 2024.

[15] K. P. Kühn, I. F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V. W. Benz, H. G. Sonntag, and L. Erdinger, "Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light," Chemosphere, vol. 53, no. 1, pp. 71-77, 2003.

[16] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, and D. Mohamad, "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism," Nano-Micro Letters, vol. 7, no. 3, pp. 219-242, 2015.

[17] K. R. Raghupathi, R. T. Koodali, and A. C. Manna, "Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles," Langmuir, vol. 27, no. 7, pp. 4020-4028, 2011.

[18] V. K. Sharma, J. Filip, R. Zboril, and R. S. Varma, "Natural inorganic nanoparticles–formation, fate, and toxicity in the environment," Chemical Society Reviews, vol. 51, no. 14, pp. 5896-5925, 2022.

[19] A. Baig, M. Siddique, and S. Panchal, "A Review of Visible-Light-Active Zinc Oxide Photocatalysts for Environmental Application," Catalysts, vol. 15, no. 2, p. 100, 2025.

[20] A. Montali, "Antibacterial coating systems," Injury, vol. 37, pp. 81-86, 2021.

[21] M. Cloutier, D. Mantovani, and F. Rosei, "Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities," Trends in Biotechnology, vol. 33, no. 11, pp. 637-652, 2015.

[22] R. Blossey, "Self-cleaning surfaces—virtual realities," Nature Materials, vol. 2, no. 5, pp. 301-306, 2003.

[23] S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, and M. D. C. Vadillo, "Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies," Comptes Rendus Chimie, vol. 11, no. 9, pp. 984-994, 2008.

[24] C. Balázsi, F. Wéber, Z. Kövér, E. Horváth, and C. Németh, "Preparation of calcium–phosphate bioceramics from natural resources," Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 2-3, pp. 1601-1606, 2007.

[25] E. Scrinzi and S. Rossi, "The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel," Materials and Design, vol. 31, no. 8, pp. 4138-4146, 2010.

[26] T. Bruna, F. M. Bravo, P. Jara, and N. Caro, "Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications," International Journal of Molecular Sciences, vol. 22, no. 13, p. 7202, 2021.

[27] F. Russo, B. Furlan, and M. Calovi, "Silver-based vitreous enamel coatings: Assessment of their antimicrobial activity towards Escherichia coli and Staphylococcus aureus before and after surface degradation," Surface and Coatings Technology, vol. 445, p. 128702, 2022.

[28] X. Zhang, L. Wang, and E. Levänen, "Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion," RSC Advances, vol. 10, no. 21, pp. 12093-12106, 2020.

[29] X. Zhang, Z. Liu, and W. Shen, "Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches," International Journal of Molecular Sciences, vol. 17, no. 9, p. 1534, 2016.

[30] International Organization for Standardization, "ISO 22196:2011 - Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces," https://www.iso.org/standard/54431.html, 2011.

[31] T. Bechert, P. Steinrücke, and J. P. Guggenbichler, "A new method for screening anti-infective biomaterials," Nature Medicine, vol. 6, no. 9, pp. 1053-1056, 2000.

[32] A. P. Gavilan, J. V. Castro, and A. Arana, "Antibacterial activity testing methods for hydrophobic patterned surfaces," Scientific Reports, vol. 11, p. 2021, 2021.

[33] ASTM International, "ASTM E2647-20 - Standard Test Method for Quantification of Pseudomonas aeruginosa Biofilm Grown Using Drip Flow Biofilm Reactor with Low Shear and Continuous Flow," https://www.astm.org/e2647-20.html, 2020.

[34] Y. Lu, J. Gao, and D. D. Zang, "Single Cell Antimicrobial Susceptibility Testing by Confined Microchannels and Electrokinetic Loading," Analytical Chemistry, vol. 85, no. 8, pp. 3971-3976, 2013.

[35] S. B. Levy and B. Marshall, "Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses," Nature Medicine, vol. 10, no. 12, pp. S122-S129, 2004.

[36] J. A. Lemire, J. J. Harrison, and R. J. Turner, "Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications," Nature Reviews Microbiology, vol. 11, no. 6, pp. 371-384, 2013.

[37] F. F. Umana, A. G. Castillo, and C. R. Avila, "Antimicrobial Activity and Prevention of Bacterial Biofilm Formation of Silver and Zinc Oxide Nanoparticle-Containing Polyester Surfaces at Various Concentrations," Foods, vol. 9, no. 4, p. 442, 2020.

[38] P. V. AshaRani, G. Low Kah Mun, M. P. Hande, and S. Valiyaveettil, "Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells," ACS Nano, vol. 3, no. 2, pp. 279-290, 2009.

[39] C. Greulich, D. Braun, A. Peetsch, J. Diendorf, B. Siebers, M. Epple, and M. Köller, "The toxic effect of silver ions and silver nanoparticles towards bacteria and

human cells occurs in the same concentration range," RSC Advances, vol. 2, no. 17, pp. 6981-6987, 2012.

[40] U.S. Food and Drug Administration, "Guidance for Industry: Safety of Nanomaterials in Cosmetic Products," https://www.fda.gov/cosmetics/guidance-documents, 2022.

[41] J. Fabrega, S. N. Luoma, C. R. Tyler, T. S. Galloway, and J. R. Lead, "Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment," Environment International, vol. 37, no. 2, pp. 517-531, 2011.

[42] T. Wei, Z. Tang, Q. Yu, and H. Chen, "Smart antibacterial surfaces with switchable bacteria-killing and bacteria-releasing capabilities," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 9, no. 43, pp. 37511-37523, 2017.

[43] E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, V. K. Truong, G. S. Watson, J. A. Watson, and R. J. Crawford, "Natural bactericidal surfaces: mechanical rupture of Pseudomonas aeruginosa cells by cicada wings," Small, vol. 8, no. 16, pp. 2489-2494, 2012.

[44] D. E. Navarro-López, Y. Perfecto-Avalos, A. Zavala, M. A. de Luna, A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, N. Tiwari, E. R. López-Mena, and G. Sanchez-Ante, "Unraveling the Complex Interactions: Machine Learning Approaches to Predict Bacterial Survival against ZnO and Lanthanum-Doped ZnO Nanoparticles," Antibiotics, vol. 13, no. 3, p. 220, 2024.

[45] American Journal of Archaeology, "Volume 85, Number 3," https://www.journals.uchicago.edu/doi/epdf/10.2307/504172, 1981.

[46] M. Kingery and P. B. Vandiver, "Song dynasty Jun (Chün) ware glazes," American Ceramic Society Bulletin, vol. 62, no. 11, pp. 1269-1274, 1983.

[47] IOM3 Surface Technologies Group, "A concise history of enamel," https://www.iom3.org/resource/a-concise-history-of-enamel.html, 2020.

[48] Worthpoint, "Online Dictionary - The Vollrath Company," https://www.worthpoint.com/dictionary/p/metals/manufacturers-american/the-vollrath-company, 2024.

[49] A. L. Friedberg, F. A. Petersen, and A. I. Andrews, "Effect of composition on properties of titanium enamels," Journal of the American Ceramic Society, vol. 30, no. 9, pp. 261-277, 1947.

[50] W. D. Faust, "Electrostatic powder coating of porcelain enamel," Ceramic Bulletin, vol. 47, no. 11, pp. 994-997, 1968.

[51] F. Russo, S. Rossi, and A. M. Compagnoni, "Porcelain enamel coatings," Encyclopedia, vol. 1, no. 2, pp. 388-400, 2021.

[52] B. Ali, M. Elbahrawy, A. Elbashar, and M. M. Hamzawy, "Structure, chemical durability, and melting properties of aluminosilicate glass," Journal of the American Ceramic Society, vol. 107, no. 12, pp. 8524-8539, 2024.

[53] Z. Ke, X. Cao, C. Shan, L. Shi, P. Wang, Y. Yang, et al., "The effect of alkali metal oxide on the properties of borosilicate fireproof glass: structure, thermal properties, viscosity, chemical stability," Ceramics International, vol. 47, no. 14, pp. 19605-19613, 2021.

[54] L. Chen, J. Xie, M. Wang, et al., "Na_2O/Li_2O ratio dependency on the thermal, mechanical, dielectric properties and chemical stabilities of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass," Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, vol. 37, no. 6, pp. 1129-1136, 2022.

[55] J. A. Pask and R. M. Fulrath, "Fundamentals of glass-to-metal bonding: VIII, nature of wetting and adherence," Journal of the American Ceramic Society, vol. 45, no. 12, pp. 592-596, 1962.

[56] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," Chemical Reviews, vol. 90, no. 1, pp. 33-72, 1990.

[57] S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, and N. Parziani, "Abrasion and chemical resistance of composite enamel coatings with hard particles," Surface and Interface Analysis, vol. 48, no. 11, pp. 827-837, 2016.

[58] Z. J. Shearer, "Zirconia-containing glass-ceramics: From nucleating agent to primary crystalline phase," International Journal of Ceramic Engineering & Science, vol. 6, no. 4, p. e10200, 2024.

[59] C. N. R. Rao, "Transition metal oxides," Annual Review of Physical Chemistry, vol. 40, pp. 291-326, 1989.

[60] C. R. Bamford, "Colour generation and control in glass," Glass Science and Technology, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1977.

[61] F. Rossi and L. Fedrizzi, "Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review," Journal of Coatings Technology and Research, vol. 18, no. 1, pp. 39-52, 2021.

[62] F. V. Tooley, "The handbook of glass manufacture," 3rd ed., Books for Industry Inc., New York, 1984.

[63] J. Walch, A. Lecomte-Nana, M. Cyr, and R. Piques, "Simultaneous measurement of coefficient of thermal expansion and biaxial modulus of enamel thick films deposited on glass substrates by curvature technique," International Journal of Applied Glass Science, vol. 11, no. 3, pp. 458-467, 2020.

[64] L. D. Landau and V. G. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," Acta Physicochimica USSR, vol. 17, pp. 42-54, 1942.

[65] U.S. Environmental Protection Agency, "Porcelain Enameling Effluent Guidelines," 40 CFR Part 466, https://www.epa.gov/effluent-guidelines/porcelain-enameling, 2024.

[66] J. F. Hughes and J. M. Crowley, "Electrostatic powder coating," Research Studies Press, Letchworth, 1984.

[67] A. G. Bailey, "Electrostatic phenomena during powder handling," Powder Technology, vol. 37, pp. 71-85, 1984.

[68] R. A. Eppler and D. R. Eppler, "Glazes and glass coatings," The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.

[69] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 79, no. 8, pp. 1987-2002, 1996.

[70] A. S. Mujumdar, "Handbook of Industrial Drying," 4th ed., CRC Press, Boca Raton, 2014.

[71] H. A. Foster, I. B. Ditta, S. Varghese, and A. Steele, "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial

activity," Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 90, no. 6, pp. 1847-1868, 2011.

[72] N. Thakur, P. Mikkelsen, and M. Jørgensen, "A critical review on the recent trends of photocatalytic degradation of organic pollutants," Science of The Total Environment, vol. 858, p. 159696, 2024.

[73] M. Zhou, X. Wang, and Y. Xu, "Visible light-induced photocatalytic and antibacterial activity of TiO_2 nanoparticles," Scientific Reports, vol. 14, p. 11284, 2024.

[74] N. Durán, M. Durán, M. B. De Jesus, and A. B. Seabra, "Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity," Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, vol. 12, no. 3, pp. 789-799, 2016.

[75] A. Zhao, Y. Gao, and J. Sun, "Understanding bacterial biofilms: From definition to treatment strategies," Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, vol. 13, p. 1137947, 2023.

[76] S. P. Denyer, "Mechanisms of action of antibacterial biocides," International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 36, no. 3-4, pp. 227-245, 1995.

[77] L. K. Vestby, T. Grøtli, and T. A. Nesse, "Bacterial Biofilm and its Role in the Pathogenesis of Disease," Microorganisms, vol. 8, no. 7, p. 1066, 2020.

[78] Z. Sedarat and S. Yadav, "Biofilm Formation by Pathogenic Bacteria," Microorganisms, vol. 10, no. 4, p. 783, 2022.

[79] J. Y. Maillard, "Bacterial target sites for biocide action," Journal of Applied Microbiology, vol. 92, pp. 16S-27S, 2002.

[80] C. W. Hall and T. Mah, "Molecular mechanisms of biofilm-based antibiotic resistance and tolerance," FEMS Microbiology Reviews, vol. 41, no. 3, pp. 276-301, 2017.

[81] P. S. Stewart and J. W. Costerton, "Antibiotic resistance of bacteria in biofilms," The Lancet, vol. 358, no. 9276, pp. 135-138, 2001.

[82] N. Høiby, T. Bjarnsholt, and M. Givskov, "Biofilm infections in cystic fibrosis," International Journal of Antimicrobial Agents, vol. 35, no. 4, pp. 322-328, 2010.

[83] H. J. Park, J. Y. Kim, J. Kim, J. H. Lee, J. S. Hahn, M. B. Gu, and J. Yoon, "Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity," Water Research, vol. 43, no. 4, pp. 1027-1032, 2009.

[84] T. C. Dakal, A. Kumar, R. S. Majumdar, and V. Yadav, "Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles," Frontiers in Microbiology, vol. 7, p. 1831, 2016.

[85] E. Urnukhsaikhan and B. Battsetseg, "Antibacterial activity and characteristics of silver nanoparticles," Scientific Reports, vol. 11, p. 520, 2021.

[86] S. Raza, A. Hussain, and M. Aslam, "Enhancing the antimicrobial activity of silver nanoparticles through surface modification," Nanoscale Advances, vol. 5, pp. 4582-4596, 2023.

[87] W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, S. H. Kim, Y. H. Park, et al., "Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli," Applied and Environmental Microbiology, vol. 74, no. 8, pp. 2171-2178, 2008.

[88] D. S. Mohamed and Z. Abdelrahman, "Antimicrobial Activity of Silver-Treated Bacteria against Pathogenic Microorganisms," Microorganisms, vol. 8, no. 5, p. 681, 2020.

[89] I. X. Yin, M. Zhang, J. Dai, F. Gu, and Y. Zhu, "The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry," International Journal of Nanomedicine, vol. 15, pp. 2555-2562, 2020.

[90] A. C. Burdușel, A. M. Gherasim, A. M. Grumezescu, L. Mogoantă, A. Ficai, E. Andronescu, et al., "Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview," Nanomaterials, vol. 8, no. 9, p. 681, 2018.

[91] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," Biotechnology Advances, vol. 27, no. 1, pp. 76-83, 2009.

[92] J. Sawai, "Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay," Journal of Microbiological Methods, vol. 54, no. 2, pp. 177-182, 2003.

[93] M. Smijs and S. Pavel, "Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens," Nano Reviews, vol. 2, p. 7370, 2011.

[94] K. R. Raghupathi, R. T. Koodali, and A. C. Manna, "Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles," Langmuir, vol. 27, no. 7, pp. 4020-4028, 2011.

[95] S. V. Gudkov, A. V. Sarimov, and L. N. Astashev, "ZnO nanoparticles generated by green synthesis have the antimicrobial activity against gram-negative and gram-positive bacteria," Frontiers in Physics, vol. 9, p. 641481, 2021.

[96] C. R. Mendes, G. Dilarri, C. F. Forsan, and V. M. R. Sapata, "Antibacterial action & mechanisms of zinc oxide nanoparticles," Scientific Reports, vol. 12, p. 8148, 2022.

[97] E. K. Droepenu and S. K. Amponsah, "Study of the antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles," eLife, vol. 13, p. e16219, 2024.

[98] S. E. Jin and D. H. Jin, "Photocatalytic antibacterial application of zinc oxide nanoparticles," Nanomaterials, vol. 9, no. 3, p. 322, 2019.

[99] J. Y. Maillard and S. Denyer, "Antimicrobial susceptibility testing and mode of action of biocides," Journal of Applied Microbiology, vol. 92, no. S1, pp. 35S-45S, 2002.

[100] K. Kalwar and D. Shan, "Antimicrobial effect of silver nanoparticles (AgNPs) and their mechanism–a mini review," Micro & Nano Letters, vol. 13, no. 5, pp. 325-331, 2018.

[101] A. Kędziora, M. Speruda, E. Krzyżewska, and J. Rybka, "Similarities and differences between silver ions and silver in nanoforms as antibacterial agents," International Journal of Molecular Sciences, vol. 19, no. 2, p. 444, 2018.

[102] A. Hamad, K. S. Khashan, and A. Hadi, "Silver nanoparticles and silver ions as potential antibacterial agents," Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 30, pp. 4870-4881, 2020.

[103] Z. Sun, C. Fan, X. Tang, J. Zhao, Y. Song, Z. Shao, et al., "Characterization and antibacterial properties of porous fibers containing silver ions," Applied Surface Science, vol. 314, pp. 1063-1071, 2016.

[104] R. Yi, C. Chen, Y. Li, Y. Peng, X. Zhang, and X. Ren, "The bonding between glass and metal," The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 111, pp. 1-15, 2020.

[105] L. Xu, Y. Y. Wang, J. Huang, C. Y. Chen, and Z. X. Wang, "Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety," Theranostics, vol. 10, no. 20, pp. 8996-9031, 2020.

[106] World Health Organization (WHO), "Guidelines for Drinking-water Quality," 4th ed., Geneva, Switzerland: WHO Press, 2017.

[107] A. Meher, S. Behera, and A. Rath, "Silver nanoparticle for biomedical applications: A review," Materials Today Communications, vol. 41, p. 109816, 2024.

[108] L. S. Reddy and S. Reddy, "Antimicrobial activity of zinc oxide (ZnO) nanoparticle against Bacillus subtilis and Escherichia coli," Pharmacology Online, vol. 3, pp. 1112-1122, 2014.

[109] H. Agarwal, S. Menon, and S. V. Kumar, "Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route," Chemico-Biological Interactions, vol. 286, pp. 59-70, 2018.

[110] A. M. Mohammed and A. K. Khdhair, "Comprehensive review on zinc oxide nanoparticle applications," Materials Science and Engineering B, vol. 305, p. 117341, 2025.

[111] N. O. Sanjeev and K. Srinivas, "Photocatalytic and antibacterial activity of green synthesized zinc oxide nanoparticles," Environmental Research, vol. 246, p. 118065, 2024.

[112] N. Babayevska, Ł. Przysiecka, I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, M. Jarek, E. Janiszewska, and S. Jurga, "ZnO size and shape effect on antibacterial activity and cytotoxicity profile," Scientific Reports, vol. 12, p. 8148, 2022.

[113] A. Simo, J. Polte, N. Pfänder, U. Vainio, F. Emmerling, and K. Rademann, "Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices," Journal of the American Chemical Society, vol. 134, no. 45, pp. 18824-18833, 2012.

[114] M. Öner, B. Kılıç, M. Sudurağı, E. Ş. Abamor, B. Akgül, and B. K. Üner, "Development of hybrid bionanocomposites of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with zinc oxide and silicon-doped hydroxyapatite nanocrystals

and machine learning for predicting dynamic mechanical properties," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 294, p. 139338, 2025.

[115] H. Jangid, S. Sharma, and M. Yadav, "Advancing biomedical applications: an in-depth analysis of silver nanoparticles," Frontiers in Pharmacology, vol. 15, p. 1438227, 2024.

[116] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," Journal of Applied Crystallography, vol. 11, no. 2, pp. 102-113, 1978.

[117] J. C. Hurt and C. J. Phillips, "Structural Role of Zinc Oxide in Glasses in the System Na_2O-ZnO-SiO_2," Journal of the American Ceramic Society, vol. 53, no. 5, pp. 269-273, 1970.

[118] Markets and Markets, "Antimicrobial Coatings Market - Global Forecast to 2030," Research Report MM-2845, https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/antimicrobial-coatings-market.html, 2024.

[119] Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), "Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing," 33rd ed., CLSI supplement M100, Wayne, PA, 2023.

[120] M. Hermann, T. Pentek, and B. Otto, "Design Principles for Industrie 4.0 Scenarios," in Proceedings of the 49th Hawaii International Conference on System Sciences (HICSS), pp. 3928-3937, 2016.

[121] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, and T. Rouxel, "Poisson's ratio and modern materials," Nature Materials, vol. 10, no. 11, pp. 823-837, 2011.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

E. Aksu, M. Öner, Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu, 16. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, 11.09.2025