



RESEARCH ARTICLE

Production of Self-Cleaning Laminate Surfaces with Antimicrobial Effect

* Ahmet GENÇER, ¹ Gül Merve GENÇER, ² Murat AKARSU, ³ Ertuğrul ARPAÇ

^{*} AGT Wood Industry and Trade Co., R&D Center, 07190, Turkey, ahmet88gencer@gmail.com orcid.0000-0002-4961-966X

¹ BelenMed R&D Ltd., Antalya Technopolis, 07070, Turkey, gulmervekurtbelen@gmail.com orcid.0000-0001-7087-609X

² Akdeniz University, Faculty of Science, 07058 Antalya, Turkey, akarsu@akdeniz.edu.tr orcid.0000-0003-2053-2197

³ Akdeniz University, Faculty of Science, 07058 Antalya, Turkey, earpac@akdeniz.edu.tr orcid.0000-0001-8645-6786

HIGHLIGHTS

- Laminate surface coating solution with self-cleaning properties and antimicrobial effect was obtained.
- Sn and Fe doped TiO₂ nanoparticle sols with an average particle size of 15 nm were synthesized in different solvent system using the sol-gel method.
- The functional surface coating solution obtained by the study has the qualities to be used on different surfaces (metal, plastic, glass, etc.) other than laminate, due to its high strength, non-toxic effect and versatility.
- With this research, the production method of doped titanium dioxide nanoparticle that can be synthesized on an industrial scale was determined.

Keywords:

- Doped TiO₂
- Metal oxide nanoparticles
- Photocatalytic activity
- Surface coating material
- Self-cleaning
- Antimicrobial coating

Article Info:

Received : 30.05.2021

Accepted : 14.06.2021

Published : 21.06.2021

DOI:

10.5281/zenodo.4955016

*Correspondence:

Dr. Ahmet GENÇER
ahmet88gencer@gmail.com
+90 533 252 74 37

GRAPHICAL ABSTRACT

Sn and Fe doped TiO₂ nanoparticle sols having a mean particle size of 15±2 nm have been successfully synthesized via a sol-gel method and their absorption behavior were determined. Effects of different types of acids and acid/precursor mol ratio on particle size were investigated. Results indicate that photocatalytic performance decreases as the particle size increases and there is an optimum % wt value of doping. Synthesized sols were also applied as a coating on lignocellulosic industrial materials such as high density (HDF) melamine faced laminate floorings and their self cleaning properties and anti-microbial efficiencies were evaluated. In Figure A self-cleaning properties of doped-TiO₂ nanoparticle coated surfaces against different types of pollutants were observed as %80,1 more efficient against Rodamine B dye, %89,9 against Methylene Blue dye.

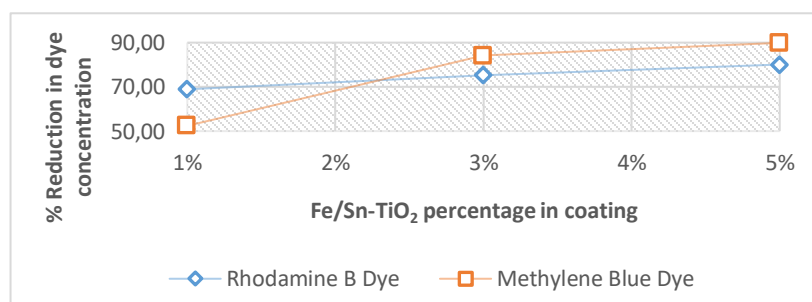


Figure A. Solar-Box weathering test against dyes pollutant results of the samples

Aim of Article: Photocatalytic, anti-bacterial efficient and easy-to-clean coating material for laminate flooring products consists of Sn and Fe doped TiO₂ synthesized via a sol-gel method.

Theory and Methodology: Two different synthesis methods; solvent-based and water-based, were used to obtain nanoparticle sols with the same characteristics. TiO₂ nanoparticles were doped with a combination of Sn and Fe elements in order to shift the absorption behavior of the non-doped TiO₂ from the UV region to the Visible region of the light, so as to obtain much better photocatalytic activity. Synthesized sols were also applied as a coating on lignocellulosic industrial materials such as high density (HDF) melamine faced laminate floorings and their self cleaning properties and anti-microbial efficiencies were evaluated.

Findings and Results: Self-cleaning properties of doped-TiO₂ nanoparticle coated surfaces against different types of pollutants were observed as %80,1 more efficient against Rodamine B dye, %89,9 against Methylene Blue dye, and %50 against oleic acid. It has been observed the coated laminate flooring surfaces perform an antibacterial efficiency with a %97 reduction of bacterial load for *E.coli* and a %87 reduction for the *S.aureus*.

Conclusion: This research focused on an easy and industrial applicable synthesis of doped-titanium dioxide nanoparticles and utilizing of these sols in industrial applications as a coating material on laminate flooring products in order to add functional properties.



ARAŞTIRMA MAKALESİ | RESEARCH ARTICLE

Kendi Kendini Temizleme Özelliğine Sahip Antimikrobiyal Etki Gösteren Laminat Yüzeylerinin Eldesi

* Ahmet GENÇER,¹ Gül Merve GENÇER,² Murat AKARSU,³ Ertuğrul ARPAÇ

* AGT Wood Industry and Trade Co., R&D Center, 07190, Turkey, ahmet88gencer@gmail.com orcid.0000-0002-4961-966X

¹ BelenMed R&D Ltd., Antalya Technopolis, 07070, Turkey, gulmervekurtdelen@gmail.com orcid.0000-0001-7087-609X

² Akdeniz University, Faculty of Science, 07058 Antalya, Turkey, akarsu@akdeniz.edu.tr orcid.0000-0003-2053-2197

³ Akdeniz University, Faculty of Science, 07058 Antalya, Turkey, earpac@akdeniz.edu.tr orcid.0000-0001-8645-6786

Alıntı / Citation :

Gençer A., Gençer G.M, Akarsu M., Ertugrul A. (2021). Kendi Kendini Temizleme Özelliğine Sahip Antimikrobiyal Etki Gösteren Laminat Yüzeylerinin Eldesi, *Journal of Scientific Technology and Engineering Research*, 2(1): 68-76.

DOI: 10.5281/zenodo.4955016

ÖNE ÇIKANLAR / HIGHLIGHTS

- Kendi kendini temizleyebilen özelliğe sahip, antimikrobiyal etki gösteren laminat yüzey kaplama çözeltisinin eldesi sağlanmıştır.
- Ortalama 15 nm partikül boyutuna sahip Sn ve Fe katkılı TiO₂ nanopartikül solları, sol-jel yöntemi kullanılarak farklı çözen ortamlarında sentezlenmiştir.
- Çalışma ile elde edilen fonksiyonel yüzey kaplama çözeltisi dayanımının yüksek olması, toksik etki göstermemesi ve çok yönlü olması sebebiyle laminat dışında farklı yüzeylere de (metal, plastik, cam vb.) kullanılabilir niteliklere sahiptir.
- Bu araştırma ile endüstriyel ölçekte sentezlenebilecek düzeyde katkılı titanyum dioksit nanopartikül üretim yöntemi belirlenmiştir.

Makale Bilgileri/Article Info

Geliş Tarihi : 30.05.2021

Kabul Tarihi: 14.06.2021

Yayın Tarihi: 21.06.2021

DOI:

10.5281/zenodo.4955016

*Sorumlu Yazar /

*Corresponding Author:

Dr. Ahmet GENÇER
ahmet88gencer@gmail.com
+90 533 252 74 37

ÖZET / ABSTRACT

Gelişen teknoloji ile birlikte mevcut malzemelerde sürekli olarak iyileştirme ve geliştirme ihtiyacı oluşmaktadır. Geçmişte, laminat parke ürünlerinden beklenen özellikler, genleşme katsayılarının düşük olması, yüksek dayanım göstermesi, aşınma ve su direncinin yüksek olması vb. mekanik mukavemetlerini iyileştirmek iken, günümüzde bu özelliklere ek olarak antibakteriyel aktivitesinin yüksek olması, kolay temizlenebilir veya kendi kendini temizleme özelliğinin bulunması, yangına karşı yüksek direnç göstermesi, foto-kromik veya termo-krom yüzeye sahip olması, ses bariyeri özelliğinin bulunması vb. özellikler aranmaktadır. Yapılan araştırmalar; insanların zamanlarının %85'inden fazlasını kapalı alanlarda geçirdiğini dolayısıyla kapalı alanlarda kullanılan malzemelerin kalitesinin yaşam kalitesini yakından etkilediğini bildirmektedir. Ayrıca olası pandemi koşulları düşünüldüğünde kapalı alanlarda geçirilen zaman diliminin artması nedeniyle kendi kendine temizlenebilen ve antimikrobiyal aktivite gösteren yüzeylerin iç mekanlarda kullanımının hayati öneme sahip olduğu söylenebilir. Yapılan çalışma sonucunda görünür ışıktaki kendi kendini temizleyebilen ve antimikrobiyal etki gösteren fonksiyonel yüzey çözeltileri elde edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda sentezlenen nanopartiküllerin aktivasyon enerjisi, katılama ile azaltılmış ve absorpsiyon spektrumu ışığın görünür bölgesine doğru kaydırılmıştır. Ortalama partikül boyutu 15±2 nm olan Sn ve Fe katkılı TiO₂ nanopartikül solları bir sol-jel yöntemi ile başarıyla sentezlenmiş ve absorpsiyon davranışları belirlenmiştir. Farklı asit türlerinin ve asit / başlatıcı mol oranının partikül boyutu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen sollar yüksek yoğunluklu (HDF) melamin kaplı laminat parkeler gibi lignoselülozik endüstriyel malzemeler üzerine kaplama olarak uygulanmış ve kendi kendini temizleme özellikleri ve antimikrobiyal etkinlikleri değerlendirilmiştir. Katkılı TiO₂ nanopartikül kaplı yüzeylerin farklı kirletici türlerine karşı kendi kendini temizleme özellikleri Rodamin B boyasına karşı % 80, I, Metilen Mavis boyaya karşı % 89,9 olduğu saptanmıştır. Kaplanmış laminat parke yüzeylerinin, E.coli bakteriyel yükünde %97, S. aureus için %87 azalma ile antibakteriyel etkinlik sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler / Keywords: Katkılı TiO₂, Metal Oksit Nanopartiküller, Fotokatalitik Aktivite, Yüzey Kaplama Malzemesi, Kendi Kendini Temizleme, Antimikrobiyal Kaplama



I. GİRİŞ [INTRODUCTION]

Ahşap ve ahşap esaslı malzemeler, iç mekan dekorasyonuna sıcak ve samimi bir atmosfer sağladıkları için uzun yıllardır en çok kullanılan döşeme ürünleri olmaktadır. Bu ürünler arasında laminat parkeler, 1977 yılında piyasaya ilk girişlerinden bu yana en çok kullanılan arasındadır. Laminatlar genellikle, yüzeyi aşınmadan korumak için bir melamin-formaldehit reçinesi ile muamele edilmiş bir dekoratif ve bir kaplama tabakası ile sağlanan bir temel fiber levhadan (HDF, yüksek yoğunluklu ve MDF, orta yoğunluklu) yapılmaktadır. Bu tabakalar belirli bir süre ısı ve basınç ile birbirine kaynaştırılmaktadır [1].

Gelişen teknoloji nedeniyle mevcut malzemelerde sürekli olarak iyileştirme ve geliştirme ihtiyacı oluşmaktadır. Geçmişte, laminat parke ürünlerinden beklenen özellikler, genleşme katsayılarının düşük olması, daha iyi dayanıklılık göstermesi, aşınma ve su direncinin yüksek olması vb. mekanik mukavemetlerini iyileştirmek iken [2], günümüzde bu özelliklere ilave olarak anti-bakteri aktivitesinin yüksek olması, kolay temizlenebilir veya kendi kendini temizleme özelliğinin bulunması, yangına karşı yüksek direnç göstermesi, foto-kromik veya termo-krom yüzeye sahip olması, ses bariyeri özelliğinin bulunması vb. özellikler de aranmaktadır [3]. Bu fonksiyonel özellikler arasında kendi kendini temizleme özelliğine [4] ve antibakteriyel etkinliğe sahip olması [5] laminat parkelerin iç mekan kullanımı için oldukça önemlidir.

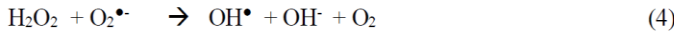
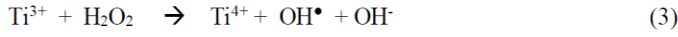
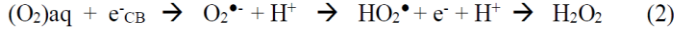
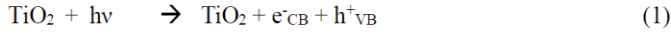
Enfeksiyon ve hastalığa neden olan zararlı mikroorganizmalar (norovirüsler, bakteriler vb.) sürekli olarak ortam havasında dolaşarak zeminde birikmektedir [6]. Suzuki vd. [7] sıradan bir ahşap esaslı laminat parkenin yüzeyinde 3,3 - 488 CFU / 10 cm² bakteri (CFU: koloni oluşturan birim) bulunduğunu ve bu kolonilerin yaklaşık %15'inin yüzeyde yürüme, fırçalama ve temizleme gibi mekanik etkiler ile havalanabildiğini belirtmektedir [8]. Bu sebeple zamanımızın çoğunu ev, çalışma ortamı, kafe ve restoranlar gibi kapalı ortamlarda geçirdiğimiz düşünüldüğünde (Meadow vd. ve Lax vd. insanların çoğunun zamanlarının %85'inden fazlasını kapalı alanlarda geçirdiğini saptamıştır) zemin kaplamada kullanılan materyellerin niteliğinin oldukça önemli olduğu söylenebilir [9,10]. Günümüzdeki pandemi koşulları düşünüldüğünde kendiliğinden aktivite gösterebilen yüzeylerin iç mekanlarda kullanımı hayati niteliktedir. Zeminde biriken mikroorganizmalar ve kirlilikler temizlik ürünleri ile de giderilmektedir. Fakat yüzeyleri temizlemek için kullanılan malzemeler uçucu

organik bileşikler (VOC) olarak adlandırılan, ortamdaki hava kalitesini düşüren gazlar salmaktadır. Kapalı alanlarda temizlik amacıyla sıklıkla kullanılan malzemelerden salınan uçucu organik bileşikler; göz veya burunda tahriş, boğazda veya deride kuruluk, baş ağrısı ve yorgunluk gibi semptomlara neden olmaktadır [11]. Bu problem "Bina Kaynaklı Hasta Sendromu" olarak adlandırılmıştır ve esas olarak ortam havasındaki VOC'lerle ilgilidir. EPA'nın araştırmasında [12] rapor edildiği gibi VOC iç mekanda dış mekanda olduğundan on kata kadar daha yüksek konsantrasyonlarda sürekli olarak bulunmaktadır. Ayrıca yüzeylerde biriken kirleticileri uzaklaştırmak ve sterilizasyonu sağlamak amacıyla aralıklı olarak mekanik temizlik yapılması hem VOC salınımını daha da arttırmakta hem de sterilizasyonda süreklilik sağlayamamaktadır. Belirtilmesi gereken başka bir husus; zemin kaplama malzemelerinin yiyecek ve içecek kaynaklı organik kirleticiler ile kolaylıkla lekelenmesi ve bu lekelerin çıkartılması için yüzeylere yapılan mekanik temizlik nedeniyle yüzeylerde renk atmasının meydana gelmesidir. Bu durumda laminat parke yüzeylerini belirtilen bozulmalardan korumak için farklı tipte yüzey koruyucu cilalama maddeleri kullanılmaktadır. Bu cilalama maddeleri de genellikle kapalı alanlardaki ortam havasında VOC kirliliğine katkıda bulunan ve bu nedenle sağlık sorunlarına sebep olan çözücüler içermektedir [13]. Bu gibi etkiler düşünüldüğünde; çalışma ile elde edilen zemin yüzey kaplama ürününün kendiliğinden antimikrobiyal aktiviteye göstermesi ve kendi kendini temizleme özelliğinin bulunması ile VOC salınımına sebep olan malzemelerin kullanımının da azaltacaktır.

Bahsedilen bu sorunları çözenin en kolay ve belki de en sağlıklı yolu; yüzeyde veya ortam havasında organik kirleticilerin bozulmasını sağlamak ve antimikrobiyal etki elde etmek için, fotokatalizör olarak yarı iletken oksit partiküllerini kullanmaktır. Bu tür fotokatalitik oksit parçacıkları da belirli bir dereceye kadar antibakteriyel aktivite göstermektedir. Bu tür yarı iletken oksit partiküllerine örnek olarak; ZnO, SrTiO₃, CeO₂, WO₃ ve Fe₂O₃ verilebilir. Bu materyaller arasında TiO₂'nin en popüleridir ve etkili olduğu kanıtlanmıştır. TiO₂ malzeme yüzeyinde bulunan VOC'leri ve mikroorganizmaları, organik lekeleri tamamen parçalanmasında büyük performans göstermektedir. TiO₂ aynı zamanda fotostabil, uzun vadeli etkiye sahiptir, toksik değildir, kolayca bulunur ve maliyeti düşüktür [14].

TiO₂'nin yüksek fotokatalitik aktivitesine rağmen, performansını arttırmak için birçok strateji vardır. Bu stratejilerden biri TiO₂'nin Sn, Fe, Ni, Ce, N, Mg, Mn vb.

farklı elementlerle katkılanmasıdır [15, 16]. TiO₂ nanopartiküllerinin su/nem ile temas ettiğinde fotokatalitik reaksiyonları şu şekilde tanımlanabilir [17]:



Hv: UV ışınması

h_{VB}^+ : valans-bant delikleri

e_{CB}^- : iletim-bant elektronları

TiO₂ nanopartikülleri UV ışığı altında partiküller su ile temas ettiğinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu nedeniyle antibakteriyel aktivite göstermektedir [18]. Antibakteriyel aktivitenin etki mekanizmasını aydınlatmak için çok sayıda çalışma yapılmış ve ROS'un bakteri hücre duvarına saldırdığı, böylece membran geçirgenliğinde değişikliklere yol açarak hücrenin ölümüne neden olduğunu saptanmıştır [19, 20].

Genel olarak bakıldığında TiO₂ içerikli laminat parke kaplaması; ortam hava kalitesini bozmadan, antibakteriyel aktivite ve kendi kendini temizleme özelliği gösteren ve yukarıda belirtilen sorunları önlemede kullanılabilir mükemmel bir malzemedir. Bu nedenlerle bu çalışma, sol-jel yöntemi ile sentezlenen Sn ve Fe katkılı TiO₂'den oluşan, fotokatalitik, antibakteriyel etkili ve kolay temizlenebilir bir kaplama malzemesinin eldesi ve bu malzemenin kendi kendini temizleme özelliği, ortam iç havasını temizleme ve bir dereceye kadar antibakteriyel etki eldesi için lignoselülozik MDF ve HDF laminat parke malzemeleri üzerine uygulanmasını amaçlamaktadır.

II. MATERYAL VE METOD [MATERIALS AND METHODS]

A. Malzemeler ve nanopartiküllerin sentezi

Titanyum (IV) izopropoksit (%97 saf), etanol (absolute), hidroklorik asit (%37), nitrik asit (%65) ve metilen mavisi (susuz) Merck Millipore'dan satın alındı. Kalay (IV) klorür pentahidrat (%98), demir (III) nitrat nonahidrat (>%98) ve Rodamin B (>%97) Sigma-Aldrich'ten satın alındı.

Tüm deneyler, 9.4 MΩ/cm (6 ppm, TDS) dirençli bir BMB RO-30 ters ozmoz arıtma sisteminden (BMB Technology, TR) geçirilen saf su ile gerçekleştirilmiştir.

TiO₂ nanoparçacıklarının sol-jel sentezi, solvent bazlı ve su bazlı sistemler olmak üzere iki farklı aşamada gerçekleştirilmiştir. Solvent bazlı sistemler için, öncül Ti(OPr₄) absolute etanol içinde çözüldü, ardından SnCl₄.5H₂O ve Fe(NO₃)₃.9H₂O olarak katkı maddeleri ilave edildi ve 15 dakika karıştırıldı, ardından sırasıyla hidroklorik asit ve damıtılmış su eklendi. Reaksiyon, 90 °C'de 16 saat süreyle gerçekleştirildi. Su bazlı sistemler için önce distile su ve nitrik asit karıştırılmış, ardından SnCl₄.5H₂O ve Fe(NO₃)₃.9H₂O olarak katkı maddeleri ve sabit karıştırma öncüsü altında Ti(OPr₄) damla damla eklenmiştir. Reaksiyon 80 °C'de 16 saat sürdürüldü. Katkılanmanın TiO₂ nanopartiküller üzerindeki etkisini karşılaştırmak için su bazlı ve solvent bazlı sistemler için katkı maddesi eklenmeden aynı adımlar izlenerek referans çözeltiler hazırlanmıştır. Sistemlerin kimyasal bileşimleri ve katı oranları Tablo I'de gösterilmiştir.

Tablo I.

Solvent bazlı ve su bazlı TiO₂ nanoparçacık sentez sistemlerinin kimyasal bileşimleri ve katı oranları

Kullanılan Kimyasallar	Örnek İsmi		
	1	1Sn	1Fe
Ti(OPr ₄) (mol)	0,035	0,035	0,035
Ethanol (mol)	0,069	0,069	0,069
HCl (mol)	0,016	0,016	0,016
H ₂ O (mol)	0,086	0,072	0,075
SnCl ₄ .5H ₂ O (mol)	-	0,002	-
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (mol)	-	-	0,002
ağırlık% TiO ₂	18,27	18,32	18,32
mol H ₂ O / mol Ti	2,5	2,1	2,2
mol asit / mol Ti	0,45	0,45	0,45

Su-bazlı TiO₂ nanopartikül seltez sistemi

Kullanılan Kimyasallar	Örnek İsmi		
	2	2Sn	2Fe
Ti(OPr ₄) (mol)	0,035	0,035	0,035
PM (mol)	0,136	0,136	0,136
HNO ₃ (mol)	0,032	0,032	0,032
H ₂ O (mol)	2,532	2,532	2,532
SnCl ₄ .5H ₂ O (mol)	-	0,002	-
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (mol)	-	-	0,002
ağırlık% TiO ₂	4,01	4,01	4,01
mol H ₂ O / mol Ti	72,3	72,3	72,3
mol asit / mol Ti	0,91	0,91	0,91



B. Karakterizasyon

Sentezlenen TiO_2 sollarının partikül boyutu analizleri, sıcaklık ve zamanın partikül büyümesi üzerindeki etkisini belirlemek için partikül ve molekül boyutu analizörü (Malvern Zetasizer Nano ZS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultraviyole-Görünür Spektrofotometre (Varian Carry 5000) katkılı ve katkısız TiO_2 sollarının absorpsiyon spektrumlarındaki kaymaları araştırmak için kullanıldı.

Tüm numunelerin kendi kendini temizleme özelliğini incelemek amacıyla boyalara (Rodamin B ve Metilen Mavisi, ISO 10678:2010 standardı) karşı fotokatalitik aktivite testleri bir ışık maruziyeti/güneş ışığı simülatörü test cihazı kullanılarak (Erichsen Solar- Ayarlanabilir (300 -800 nm, 1000 W/m²) xenon ışık kaynağı içeren Box 1500) yapıldı.

E.coli ve S.aureus'a karşı antibakteriyel etkinlik testleri, modifiye edilmiş ASTM-e2149-01 standardına karşı gerçekleştirildi.

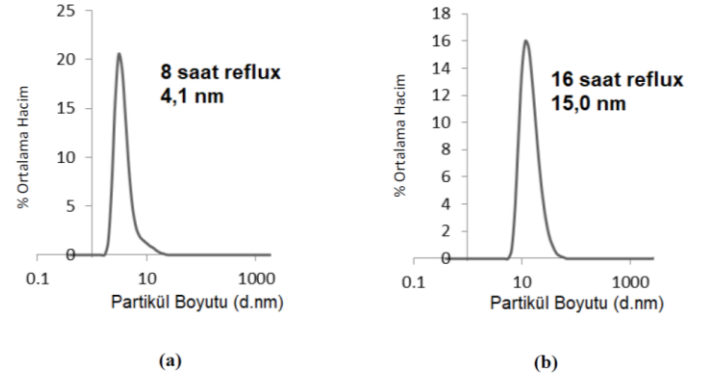
C. Kaplama çözümlerinin hazırlanması ve çözeltilerin laminat parke üzerine uygulanması

Kaplama çözeltileri hazırlamak için sentezlenen sollar öncelikle seyreltildi. Bu amaçla solvent bazlı TiO_2 solüsyonundan çökelen partiküller ayrılarak; 1-metoksi-2-propanol (PM), butil glikol (BG) ve etilen glikol (EG) ağırlık oranı sırayla 4: 2: 1 ve katı oranı %0,75 olacak şekilde seyreltildi. Su bazlı sistemlerde ise ağırlıkça %0,75 katı oranını eldesini sağlayacak kadar su ilavesi ile seyreltme işlemi yapıldı. Hazırlanan çözeltiler melamin-formaldehit emdirilmiş kağıda gravür yöntemiyle uygulandı. Daha sonra yüzeyinde fotokatalitik TiO_2 nanoparçacıkları bulunan bu emprenye edilmiş kağıt, taban HDF sunta üzerine 200 bar basınç ve 180 °C sıcaklıkta 15 saniye preslendi.

III. BULGULAR [RESULTS]

A. Partikül boyutu analizi

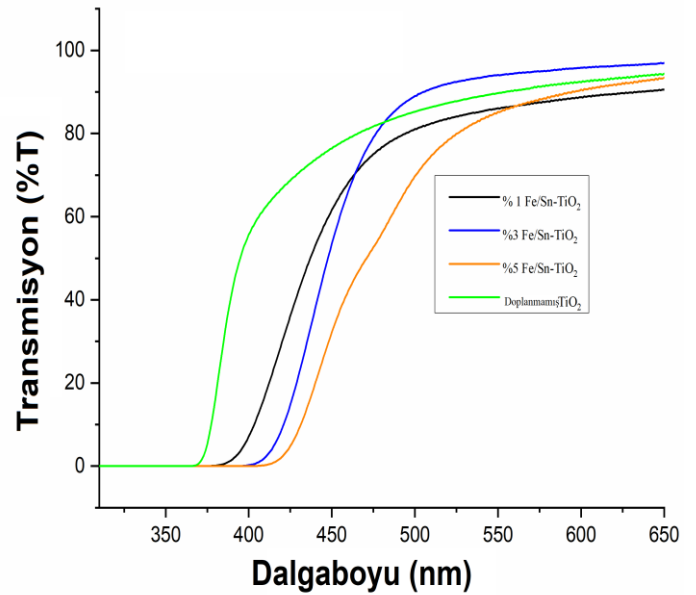
Sentezlenen TiO_2 sollarının partikül boyutu analizleri, toplam reaksiyon süresi boyunca partikül büyümesini izlemek için bir partikül ve molekül boyutu analizörü (Malvern Zetasizer Nano ZS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de 16 saatlik reaksiyon süresinden sonra ortalama parçacık boyutu 15 nm olan TiO_2 nanopartiküllerin zetasizer ölçümleri yer almaktadır.



Şekil 1. Reaksiyon süresi boyunca partikül boyutu büyümesi; (a) 92 °C reflux 8 saat, (b) 92 °C reflux 16 saat

B. Sentezlenen TiO_2 nanoparçacıklarının UV-Vis spektroskopik analizi

Nanopartiküllerin absorpsiyon davranışını değerlendirmek için sentezlenen solların UV spektrumları analiz edildi. Şekil 2'de toplam absorpsiyon eğrisinin, artan % Sn/Fe katkılama miktarı ile dalga boyunun görünür ışık kısmına doğru kayması ve etkin absorpsiyon oranının artması görülmektedir. Katkılı TiO_2 parçacıkları sadece UV ışığı ile değil, aynı zamanda güneş ışığı, floresan ışık gibi görünür ışık kaynakları ile de aktive olmaktadır.



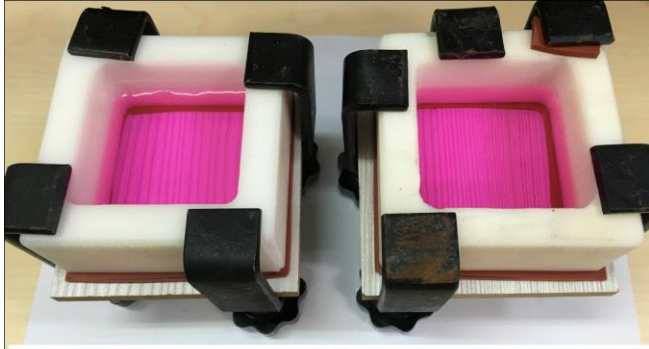
Şekil 2. Sentezlenmiş TiO_2 sollarının UV-VİS spektrumları

C. Nanoparçacık kaplı laminatların fotokatalitik aktivitesi

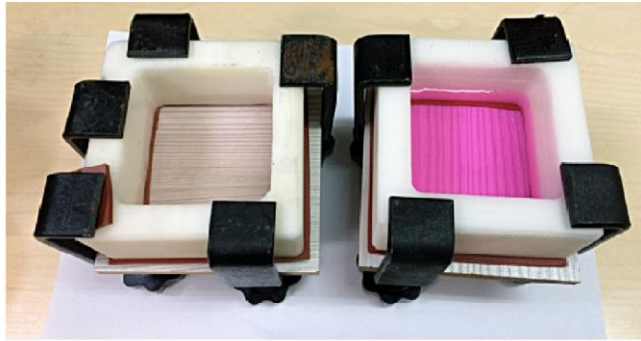
Nanoparçacık kaplı yüzeylerin fotokatalitik aktiviteleri ve kendi kendini temizleme özellikleri, Rodamin B ve Metilen Mavisi boya çözeltilerine karşı değerlendirildi.

i. Rodamin B boyasına karşı

TiO₂ kaplamalı ve kaplamasız laminat parke numunesinin boyutları 10 x 10 cm olacak şekilde ayarlandıktan sonra 6 x 6 cm boşluklu bir aparata yerleştirildi. 25 ml 2 ppm Rodamin B boya solüsyonu distile su ile hazırlandı, aparat içerisine eklendi ve ultraviyole ve görünür ışık geçirgen cam lam ile kapatıldı. Örnekler, bir güneş simülatöründe (Erichsen Solar-Box 1500) 24 saat süreyle ışınlandı. Örneklerin görsel değişiklikleri Şekil 3'te verilmiştir. Rodamin B boya çözeltisinin konsantrasyonu Ultraviyole-Görünür Spektrofotometre (Varian Carry 5000) cihazı ile belirlendi.

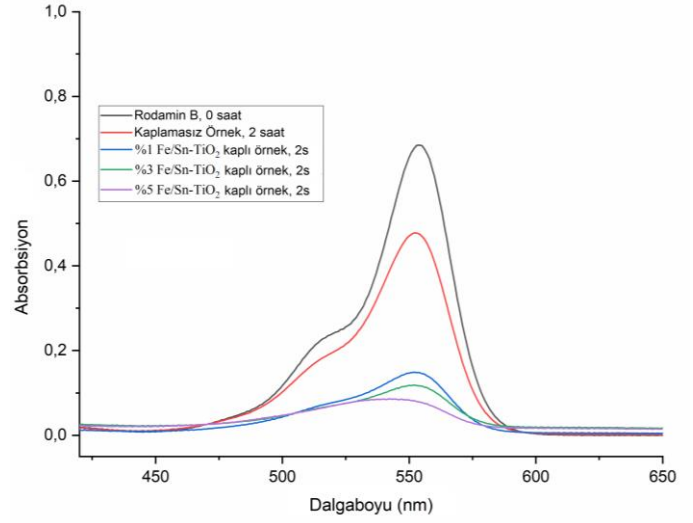


(a)



(b)

Şekil 3. Rodamin B boya çözeltileri; ışınlamadan önce ((a)-sol) TiO₂ kaplı laminat numunesi, ((a)-sağ) kaplanmamış referans laminat numunesi ve 24 saat ışınlamadan sonra ((b)-sol) TiO₂ kaplı laminat numunesi, ((b)-sağ) kaplamasız referans laminat numunesi



Şekil 4. Rodamin B yapısının nanopartiküllere karşı bozunma hızının belirlenmesi için kullanılan absorbans grafiği

Tablo II.

Numunelerin Rodamin B boyasına karşı Solar-Box bozunma testi sonuçları

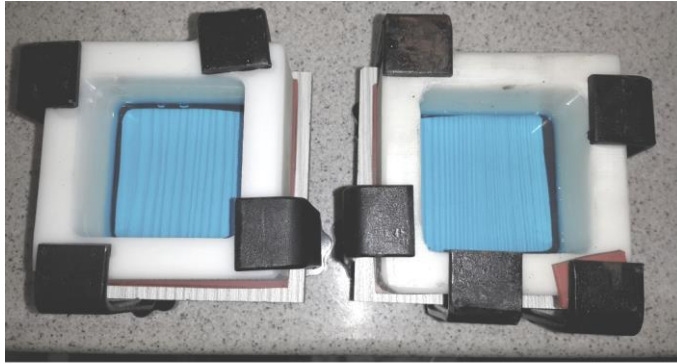
Örnek İsmi	Rodamin B max. absorpsiyon	% Boya konsantrasyonunda azalma
2 ppm Rodamin B stok çözeltisi	0,685	---
Kaplanmamış Örnek	0,477	-referans-
%1 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,148	%68,9
%3 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,118	%75,3
%5 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,095	%80,1

Rodamin B boya çözeltisinin absorpsiyonun ölçümlerinde gözle görünür değişiklikler gözlemlenmiştir. Rodamin B boyası UV ışınlarına maruz kaldığında kademeli olarak bozunur ve bu durum Şekil 4'te kaplanmamış boş referans numunesinin absorpsiyon değişikliklerinde de görülmektedir. Bu durum boş referans numunede fotokatalitik etki gösteren Fe/Sn katkılı-TiO₂ nanopartikülleri ile kaplaması olmasada, Rodamin B boya çözeltisinin Solar-Box yaşlandırma testi işlemi kendi kendine bozunmasından kaynaklanır. Fakat kaplanmış numunelerin absorbans değerlerinde çok daha yüksek düşüş gözlemlenmektedir. Referans numune ile karşılaştırılan örneklerin performans sonuçları Tablo II'de verilmiştir.

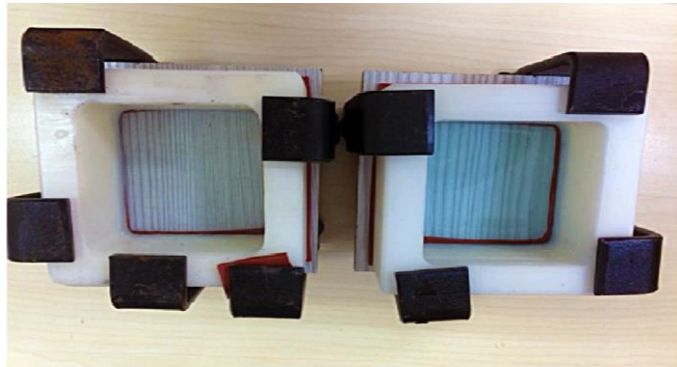
Fe/Sn katkılı TiO₂ nanoparçacıklarından oluşan kaplamalı laminat parke numuneleri, standart numunelere göre Rodamin B kirleticisine karşı %80,1'e kadar daha hızlı yüzey temizleme etkisine sahip olduğu bulunmuştur.

ii. Metilen Mavisini boyasına karşı

TiO₂ kaplamalı ve kaplamasız laminat parke numunesinin boyutları 10 x 10 cm olacak şekilde ayarlandıktan sonra 6 x 6 cm boşluklu bir aparata yerleştirildi. 25 ml 5 ppm Metilen Mavisini boya solüsyonu distile su ile hazırlandı, aparat içerisine eklendi ve ultraviyole ve görünür ışık geçiren cam lam ile kapatıldı. Örnekler, bir güneş simülatöründe (Erichsen Solar-Box 1500) 24 saat süreyle ışınlandı. Örneklerin görsel değişiklikleri Şekil 5'te verilmiştir.

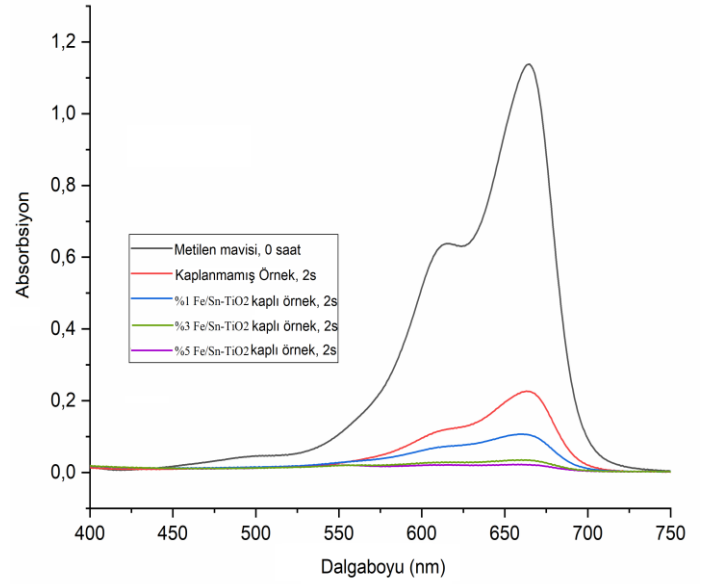


(a)



(b)

Şekil 5. Metilen mavisini boya çözeltileri; ışınlamadan önce ((a)-sol) TiO₂ kaplı laminat numunesi, ((a)-sağ) kaplanmamış referans laminat numunesi ve 24 saat ışınlamadan sonra ((b)-sol) TiO₂ kaplı laminat numunesi, ((b)-sağ) kaplamasız referans laminat numunesi



Şekil 6. Metilen mavisini boyasının nanopartiküllere karşı bozunma hızının belirlenmesi için kullanılan absorpsiyon grafiği

Metilen Mavisini boyası UV ışınlarına maruz kaldığında Rodamin B boyasından daha hızlı bozunmaktadır. Fotokatalitik TiO₂ kaplı numuneler bozunma hızını hızlandırmış ve böylece kaplanmış numunelerin absorpsiyonunda önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. Referans numune ile karşılaştırmalı performans sonuçları Tablo III'te verilmiştir. Fe/Sn katkılı TiO₂ nanoparçacıklarından oluşan kaplamalı laminat parke numuneleri, standart numunelere göre Metilen Mavisini kirleticisine karşı %89,9'a kadar daha hızlı yüzey temizleme etkisine sahiptir.

Tablo III.

Numunelerin Metilen Mavisini boyasına karşı Solar-Box bozunma testi sonuçları

Örnek İsmi	Metilen	% Boya
	mavisini max. absorpsiyon	konsantrasyonunda azalma
5 ppm Metilen Mavisini stok çözeltisi	1,137	---
Kaplanmamış Örnek	0,227	-referans-
%1 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,108	%52,4
%3 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,036	%84,1
%5 Fe/Sn-TiO ₂ Kaplanmış Örnek	0,023	%89,9



D. Nanopartikül kaplı laminat parkelerin antibakteriyel etkinliği

Katkılı TiO₂ nanopartikül solları ile kaplanmış laminat parke yüzeylerinin antibakteriyel etkinlikleri modifiye edilmiş ASTM-e2149-01 standardı kullanılarak gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) ve gram negatif *Escherichia coli* (ATCC 11775) bakteri türlerine karşı değerlendirildi. Test için bakteri türlerinin Laktöz Broth (LB) besiyerinde bakteri popülasyonu büyüme eğrisi oluşturulmuş ve böylece büyüme hızları ve CFU/ml (mililitrede ortalama koloni sayısı) değerleri belirlenmiştir. Bakteri popülasyonunda maksimum artış elde etmek için optimum inkübasyon süresi bu büyüme eğrileri kullanılarak değerlendirilmiş ve *E.coli* için 5.30 saat ve *S.aureus* için 6.00 saat olarak belirlenmiştir. Bu süreye karşılık gelen uygun bakteri konsantrasyonları, 10⁻⁵'e seyreltilerek, katı besiyerindeki kültür ortamına bu seyreltilmiş çözeltiden 100 µl alınarak ekim işlemi yapılmıştır.

Tablo IV.

Kaplanmış ve kaplanmamış laminatların *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik sonuçları

<i>E.coli</i> bakterisine karşı yapılan analiz sonuçları			
Örnek	<i>E. coli</i> (koloni sayısı)*		
	Işınlandırma Süresi 0 saat	Işınlandırma Süresi 1 saat	Işınlandırma Süresi 3 saat
TiO ₂ Kaplı	239	115	8
Kaplamasız	252	253	249
Kontrol**		255	

<i>S. aureus</i> bakterisine karşı yapılan analiz sonuçları			
Örnek	<i>S. aureus</i> (koloni sayısı)*		
	Işınlandırma Süresi 0 saat	Işınlandırma Süresi 1 saat	Işınlandırma Süresi 3 saat
TiO ₂ Kaplı	204	177	27
Kaplamasız	211	209	210
Kontrol**		212	

* Bakteri kültürü ekili petri kaplarına yerleştirilen numuneler 1 saat bekletildikten sonra 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı ve oluşan koloniler sayıldı.
**Örnek bulundurmeyen bakteri kültürü ekili petri kabı 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı sonrasında oluşan koloniler sayıldı.

Belirlenen inkübasyon süresine göre TiO₂ kaplı ve kaplamasız referans numuneler eş zamanlı olarak hazırlandı. Örnekler otoklavda sterilize edildikten sonra iki gruba ayrıldı. Bir grup herhangi bir ışık kaynağına maruz bırakılmadan doğrudan kapalı bir kaba konuldu ve diğer grup 0, 1 ve 3 saat güneş ışığına maruz bırakıldı. Daha sonra numuneler 100 µl bakteri kültürü ile ekilen petri kabına 1 saat süreyle konuldu. Bekleme süresi dolduktan sonra numuneler çıkarıldı ve kontrol kör

numuneleri ile birlikte 37 °C'de 24 saat inkübe edildi. Periyot sonunda oluşan koloniler sayılarak örneklerin aktiviteleri belirlendi. Analizler üç tekrarlı olarak yapılmış ve sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır. Sonuçlar Tablo 5'te verildi. Analiz sonucunda petri kaplarında oluşan koloniler sayılarak örneklerin aktiviteleri belirlendi. Analizler üç tekrarlı olarak yapılmış ve sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır. Sonuçlar Tablo IV'te verilmiştir.

IV. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME [CONCLUSION]

Bu araştırma ile katkılı titanyum dioksit nanopartiküllerinin endüstriyel ölçekte kullanılabilen bir sentez yöntemi eldesini sağlamıştır. Çalışmada kendi kendini temizleme özelliğine sahip antibakteriyel etki gösteren laminat parke ürünlerinin üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla, aynı özelliklere sahip nanopartikül solları elde etmek için solvent bazlı ve su bazlı olmak üzere iki farklı sentez yöntemi kullanılmıştır. TiO₂ nanopartikülleri, katkısız TiO₂'nin absorpsiyon davranışını UV bölgesinden ışığın görünür bölgesine kaydırmak ve böylece çok daha iyi fotokatalitik aktivite elde etmek için Sn ve Fe elementlerinin bir kombinasyonu ile katkılanmıştır. Sonuç olarak, ~ 350 nm'de meydana gelen nanopartiküller tarafından ışık radyasyonunun tam absorpsiyonu ~ 430 nm'ye, ~ 390 nm'de meydana gelen% 50 absorpsiyon ~ 480 nm'ye kaymıştır. Katkılı TiO₂ nanopartikül kaplı yüzeylerin farklı kirletici türlerine karşı kendi kendini temizleme özellikleri Rodamin B boyasına karşı% 80,1, Metilen Mavisi boyaya karşı% 89,9 olduğu saptanmıştır. Kaplanmış laminat parke yüzeylerinin, *E.coli* bakteriyel yükünde% 97, *S. aureus* için % 87 azalma ile antibakteriyel etkinlik sağladığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR [ACKNOWLEDGMENT]

Yazarlar, finansal destek için AGT Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye teşekkür etmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI [CONFLICTS OF INTEREST]

Yazarlar arasında ve ilgili kurumları arasında herhangi çıkar çatışması olmadığını bildirmişlerdir.

ETİK KURALLARA UYGUNLUK [RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS]

Yazarlar bu makalenin etik kurul onayı veya herhangi bir özel izin gerektirmediğini beyan ederler.



KAYNAKLAR [REFERENCES]

- [1] <https://www.thespruce.com/what-is-laminate-flooring-1821619>, last access: 04.03.2021
- [2] NALFA Standards Publication LF 01-2003 Published by the North American Laminate Flooring Association © 2003. Product Standards - North American Laminate Floor Association, pp.1-27.
- [3] L. Hu, S. Lyu, F. Fu, J. Huang and S. Wang. 2015. "Preparation and properties of multifunctional thermochromic energy-storage wood materials," *Journal of Materials Science*, vol.51, No.5 pp. 2716-2726. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9585-9>
- [4] W. Yingke, L. Yiping, L. Juan, C. Liwei, H. Shilin, and T. Xuelin, 2020. "Fast self-healing superhydrophobic surfaces enabled by biomimetic wax regeneration" *Chemical Engineering Journal*, vol. 390, pages. 124311. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.124311>
- [5] C. Jia, Y. Zhang, J. Cui and L. Gan, 2019. "The Antibacterial Properties and Safety of a Nanoparticle-Coated Parquet Floor," *Coatings*, Vol.9, No.6 pp. 403. <https://doi.org/10.3390/coatings9060403>
- [6] R.I. Adams, S. Bhangar, K.C. Dannemiller, J.A. Eisen, N. Fierer, J.A. Gilbert, 2016. "Ten questions concerning the microbiomes of buildings," *Building and Environment*, vol. 109, pp. 224-34. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.09.001>
- [7] A. Suzuki, Y. Namba, M. Matsuura, A. Horisawa, 1984. "Bacterial contamination of floors and other surfaces in operating rooms: a five-year survey," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 93, pp. 559-66. <https://doi.org/10.1017/s002217240006513x>
- [8] W. Whyte, W.M. Whyte, S. Blake, G. Green, 2014. "Dispersion of microbes from floors when walking in ventilated rooms," *International Journal of Ventilation*, vol. 12, pp. 271-84. <https://doi.org/10.1080/14733315.2013.11684022>
- [9] J.F. Meadow, A.E. Altrichter, S.W. Kembel, J. Kline, G. Mhuireach, M. Moriyama, 2014. "Indoor airborne bacterial communities are influenced by ventilation, occupancy, and outdoor air source," *Indoor Air*, vol. 24, pp. 41-8. <https://doi.org/10.1111/ina.12047>
- [10] S. Lax, D.P. Smith, 2014. "Longitudinal analysis of microbial interaction between humans and the indoor environment," *Science*, vol. 345, pp. 1048-52. <https://doi.org/10.1126/science.1254529>
- [11] J.A. Bernstein, N. Alexis, H. Bacchus, I.L. Bernstein, P. Fritz, E. Horner, N. Li, S. Mason, A. Nel, J. Oullette, K. Reijula, T. Reponen, J. Seltzer, A. Smith, S.M. Tarlo, 2008. "The health effects of nonindustrial indoor air pollution," *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, Vol. 121, pp. 585-591. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2007.10.045>
- [12] EPA's Office of Research and Development's "Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study" (Volumes I through IV, completed in 1985).
- [13] T. Ros-Dosdá, I. Celades, L., Vilalta, P. Fullana-i-Palmer and E. Monfort, 2019. "Environmental comparison of indoor floor coverings," *Science of The Total Environment*, vol.693, pages. 133519. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.325>
- [14] L. Znaidi, R. Seraphimova, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, C. Pommier, 2001. "A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts," *Materials Research Bulletin*, vol. 36, no. 5-6, pp. 811-825. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00482-7)
- [15] R. Yuan, B. Zhou, D. Hua, C. Shi, L. Ma, 2014. "Effect of metal-ion doping on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes for the removal of toluene from water," *Water Science & Technology*, vol. 69, no.8 pp. 1697-1704. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.071>
- [16] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, 2010. "Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 5301-5309. <https://doi.org/10.1039/C0JM00376J>
- [17] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, 2014. "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [18] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, 1985. "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders," *Fems Microbiology Letters*, Vol 29, pp. 211-214. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>
- [19] A.K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, 2007. "Photocatalytic inactivation of Escherichia coli: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature and intensity of UV irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 76, pp. 257-263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.026>
- [20] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, 2011. "Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 104, pp. 390-398 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.001>