

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİNGÖL-SOLHAN BÖLGESİ POLENLERİNİN ÖZELLİKLERİ
VE BAKIR MALZEMELERİN KORUNMASINDA
KULLANIMLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HANDAN YÜKSEL

ARI VE ARI ÜRÜNLERİ

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Nevzat ESİM**

**İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

BİNGÖL-2022

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, uygun çalışma koşullarını sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Sağlık Bilimler Fakültesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar'ına ve Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BÜBAP) (Proje No: BAP-FBE.2020.00.001) teşekkür ederim. Polen-SAM filmleri çalışmaları, bir süre bursiyer olarak çalıştığım Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından finanse edilen ve Yükseköğretim Kurulu tarafından koordine edilen Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında, BÜBAP tarafından desteklenen PİKOM-Arı.2018.006 No'lu proje kapsamında elde edilen verilerden yararlanmıştıdır. Desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Yüksek lisanım boyunca rehberlik eden, tecrübesinden, bilgi ve birikiminden faydalandığım saygıdeğer danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Nevzat ESİM'e, lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bilime olan bakış açısına ve ahlaki tutumuna sonsuz saygı duyduğum, kendisi ile çalışmaktan büyük onur duyduğum ikinci danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN, Doç. Dr. Sinan BAYINDIR, Doç. Dr. İbrahim Halil GEÇİBESLER, Dr. Öğr. Üyesi Duygu Nur ÇOBANOĞLU, doktora öğrencisi Yeşim DURSUN, Dr. Öğr. Üyesi . İnan DURSUN, Arş. Gör. Mehmet TUNÇ, Ayşe MOYAN ve Serkan UYMAK'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen annem Zahide YÜKSEL'e, babam Nurettin YÜKSEL'e, abim İdris YÜKSEL ve kardeşim Hacer YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Handan YÜKSEL

Bingöl 2022

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLERLİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Arıcılık ve Arı Ürünleri.....	1
1.2. Korozyon.....	2
1.3. Korozyon Türleri.....	3
1.3.1. Homojen Korozyon.....	4
1.3.2. Galvanik Korozyon.....	4
1.3.3. Çukurcuk Korozyonu	5
1.3.4. Taneler Arası Korozyon	6
1.3.5. Aralık Korozyonu	6
1.3.6. Seçimli Korozyon.....	7
1.3.7. Biyolojik Korozyon	7
1.4. Korozyon Önleme Yöntemleri	8
1.4.1. Uygun Malzeme Seçimi	8
1.4.2. Uygun Tasarım	9
1.4.3. Koruyucu Kaplamalar	9
1.4.4. Elektrokimyasal Koruma.....	9
1.4.5. Korozyon İnhibitörleri	9
1.4.6. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler.....	10
1.5. Çalışmanın Amacı.....	10

2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. Eletrotların Hazırlanması.....	21
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	22
3.2.3. Bakır Yüzeyinde Polen-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu... ..	22
3.2.4. Elektrot Yüzeyinin Karakterizasyonları.....	23
3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	24
3.3. Polenlerin Toplanması ve Hazırlanması.....	25
3.3.1. Polenlerin Teşhisi ve Ayrıntılı İncelenmesi	25
3.4. Bazik-fuksinli Gliserin-jelatin Hazırlanması.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Bakırın %3,5 NaCl Çözeltisinde Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğriler.....	28
4.2. İnhibitörlü Ortamda Bakırın Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	29
4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	31
4.4. Lineer Polarizasyon Direnci.....	31
4.5. Elektrot Yüzeyindeki İnhibitör Filmin Kararlılığı.....	35
4.6. Solhan Poleninin Kullanıldığı İki Koruma Yönteminin Karşılaştırılması Korozyon İnhibitörü ve Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Uygulamaları.....	38
4.7. Spektroskopik Analiz.....	45
4.8. Termogravimetrik (TGA) Analiz.....	47
4.9. Polen Analizi.....	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskopyu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopyu
CV	: Dönüşümlü voltametri
CA	: Kronoamperometri
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
E_{ocp}	: Açık devre potansiyeli
E	: Elektrot potansiyeli
i	: Akım yoğunluğu
log	: Logaritma
M	: Molarite
mA	: Miliamper
mV	: Milivolt
Ω	: Elektriksel direnç
R_p	: Polarizasyon direnci
S	: Saniye
V	: Volt
SAM	: Kendi kendine biriken tek tabakalı film
% IE	: İnhibisyon etkinliği

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Denizlerde ve sularda bulunan metalik malzemelerde gerçekleşen homojen korozyon (URL-1 2021)	4
Şekil 1.2. Metalik eşleşmeler sonucu oluşan galvanik korozyon (URL-2, 2021).....	5
Şekil 1.3. Metal yüzeylerinde gerçekleşen çukur korozyonu (URL-3, 2021).....	5
Şekil 1.4. Taneler arası korozyona uğramış farklı alaşımların yüzey alanları (URL-4 2021)	6
Şekil 1.5. Aralıklı korozyonun oluşum mekanizması ve örneği (URL-4, 2021).....	7
Şekil 1.6. Pirinç vanada olan seçici korozyon sonucunda çinkonun alaşımdan uzaklaşması (URL-5 2021)	7
Şekil 1.7. Biyolojik korozyona uğramış su deposu (URL-3 2021)	8
Şekil 3.1. FT-IR ile termal analizlerde (a) ve diğer yüzey karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan çalışma elektrotları (b) (Solmaz vd, 2017; Solmaz vd, 2021)	21
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan çalışma elektrotları (Solmaz vd, 2017 Solmaz vd, 2021).....	22
Şekil 3.3. Polen numunelerinin analizi	26
Şekil 4.1. Bakır metalinin inhibitör içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen yarı logaritmik anodik (a) ve katodik (b) akım-potansiyel eğrileri	29
Şekil 4.2. Bakır elektrotları farklı derişimlerde polen içeren ve içemeyen %3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen anodik (a) ve katodik (b) akım-potansiyel eğrileri	31
Şekil 4.3. Bakır elektrotun inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode ($\log f - \theta$) (b) eğrileri (Solmaz ve Demir, 2017; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021).....	33

Şekil 4.4. Bakır metalinin değişik derişimlerde polen içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode ($\log f - \theta$) (b) diyagramları	34
Şekil 4.5. Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir, 2017; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında -0,1 V sabit potansiyel uygulanarak elde edilmiş kronoamperometri eğrileri	36
Şekil 4.6. Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir, 2017; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (Tarama hızı: 10 mV/s)	37
Şekil 4.7. Kaplanamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat süresince kaydedilen açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri	39
Şekil 4.8. Kaplanamamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	40
Şekil 4.9. Kaplanamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen yarı logaritmik anodik akım-potansiyel eğrileri	40
Şekil 4.10. Kaplanamamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0.1 V'ta elde edilen kronoamperometri eğrileri (a) ve dönüşümlü voltammogramlar (b)	42
Şekil 4.11. Bakır elektrotun inhibitor içermeyen (Solmaz ve Demir, 2015; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda alınmış bakır elektrodun ve P-SAM elektrodun (Solmaz vd 2021), SEM görüntüleri (a, b, c), AFM görüntüsü (a', b', c') ve temas açısı ölçümleri (a'', b'', c'')	43

Şekil 4.12. a) P-SAM filmlerin EDX spektrumu b) 2000 ppm filmlerin EDX spektrumu	44
Şekil 4.13. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan, H ₂ O) ekstraktı ve polen kaplı bakır elektrotun FTIR (ATR) spektrumları	46
Şekil 4.14. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan) numunesinin saf su içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu	47
Şekil 4.15. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan) kaplı bakır elektrotların termogravimetre (TGA) eğrisi	48
Şekil 4.16. Polen (Türkiye, Bingöl, Solhan) ekstraktının Cu yüzey üzerinde birikmesi için önerilen mekanizma	48
Şekil 4.17. Solhan polenin 10X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları	50
Şekil 4.18. Solhan polenin 40X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları	50
Şekil 4.19. Solhan polenin 100X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları	51

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Farklı derişimlerde polen içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde LPR tekniği ile belirlenen R_p ve % IE değerleri	35
Tablo 4.2.	Solhan bölgesi ballarından bulunana polenlerin botanik orjini ve ballarda bulunma oranları	49

BİNGÖL - SOLHAN BÖLGESİ POLENLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE BAKIR MALZEMELERİN KORUNMASINDA KULLANIMLARI

ÖZET

Bu çalışmada, bakır metalinin deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna polenin inhibisyon etkisi incelenmiştir. Bu koruma yöntemi ile elde edilen bulgular son zamanlarda yaygın bir şekilde uygulanmaya başlanan aynı maddenin kendi kendine biriken tek tabakalı film (Polen-SAM) uygulama tekniği ile kıyaslanmış ve gerçek uygulamada hangi yöntemin kullanılabilceği önerilmiştir.

İnhibitör çalışmasında Bingöl - Solhan bölgesinden toplanan polenin farklı derişimlerin de (2000, 1000, 500, 250 ve 100 ppm) bakırın korozyon davranışı elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci, akım-potansiyel eğrileri, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi gibi elektrokimyasal teknikler ile belirlenmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar ile muamele edilmiş bakır yüzeyi taramalı elektron mikroskobunda, atomik kuvvet mikroskopisi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile incelenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan filmin yapısı ve oluşum mekanizması Fourier transform infrared spektroskopisi ile incelenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan inhibitör filminin elektrokimyasal kararlılığı kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İnhibitör yönteminin SAM film uygulama yöntemi ile kıyaslaması için Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından finanse edilen ve Yükseköğretim Kurulu tarafından koordine edilen Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında, BÜBAP tarafından desteklenen PİKOM-Ar1. 2018.006 No'lu projede aynı yöntemler uygulanarak aynı koşullarda Solhan Polen-SAM için elde edilen veriler kullanılmıştır.

Elde edilen bulgular, Bingöl - Solhan bölgesinden toplanan polenin hem inhibitör olarak hem de SAM filmi olarak bakırın %3,5 NaCl ortamındaki korozyon hızını yavaşlattığını ve iki yöntemin de gerçek uygulamalarda güvenle kullanılabilceğini göstermiştir. İnhibitör uygulamasında koruma etkinliğinin derişime bağlı olduğu ve derişimin artması ile korumanın da arttığı belirlenmiştir. Her iki yöntemde de yüzeydeki film termal ve elektrokimyasal olarak son derece kararlı olup pratik uygulamalarda önemli avantajlar sağlamaktadır. SAM film uygulamasında daha yüksek inhibisyon sağlanmakla birlikte inhibitör uygulamasının pratik olması da avantaj olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polen, kendi kendine oluşan tek tabakalı filmler, korozyon, inhibitör, bakır.

PROPERTIES OF POLENS OF BINGOL - SOLHAN REGION AND COPPERUSES IN THE PROTECTION OF MATERIALS

ABSTRACT

In this study, the inhibition effect of pollen on the corrosion of copper metal in 3.5% NaCl solution representing sea water was investigated. The findings obtained with this protection method were compared with the self-assembling monolayer film (Polen-SAM) application technique, which has been widely applied recently, and it has been suggested which method can be used in the practical applications.

In the inhibitor study, the corrosion behavior of copper at different concentrations (2000, 1000, 500, 250 and 100 ppm) of pollen collected from Bingöl Solhan region was determined by electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance, current-potential curves, change of open circuit potential with exposure time. The copper surface treated to the corrosive media in the absence and presence of the inhibitor was investigated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. The structure and formation mechanism of the film formed on the metal surface were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy. The thermal stability of the film was also determined. The electrochemical stability of the inhibitor film formed on the metal surface was investigated using chronoamperometry and cyclic voltammetry techniques. In order to compare the inhibitor method with the SAM film application method, the data of Solhan Polen-SAM obtained under the same conditions in the PIKOM-Arı. 2018.006 project, which was supported by BÜBAP, financed by the Strategy and Budget Directorate and coordinated by the Higher Education Council within the scope of the Regional Development-Oriented Mission Differentiation and Specialization Program of Universities, were applied.

The findings showed that the pollen collected from Bingöl - Solhan region, both as an inhibitor and as a SAM film, reduce the corrosion rate of copper in 3.5% NaCl environment, and both methods could be used safely in real applications. In the inhibitor application, it was determined that the protection efficiency was dependent on the concentration of inhibitor and the protection efficiency increases with the increasing concentration. In both methods, the film formed on the surface is extremely stable thermally and electrochemically and provides significant advantages in practical applications. Although higher inhibition is obtained in SAM film application, the practicality of inhibitor application was also evaluated as an advantage.

Keywords: Pollen, self-assembling monolayer films, corrosion, inhibitor, copper.

1. GİRİŞ

1.1. Arıcılık ve Arı Ürünleri

Arıcılık, evrende insanlık tarihi kadar eskilere dayanan hayati önem arz edecek kadar muazzam bir faaliyettir. Arıcılık, verilen emeğin karşılığının kısa bir süre içerisinde elde ediliyor olması, toprağa bağımlı olmaması, farklı sektörlerle mukayese edildiğinde insan gücünün az olduğu ve ayrıca arı ürünlerinin tüketici tarafında ilgi görüyor olmasından dolayı ekonomik kazanç potansiyeline sahip tarımsal bir faaliyettir. Ülkemizde flora zenginliği, iklim farklılıkları ve coğrafi koşullar arıcılığın sürdürülmesi için uygun ortam sağlamaktadır. Türkiye istatistik kurumu verileri incelendiğinde ülkemiz 8 milyonu aşkın koloni ve 83,210 arıcı ile bal döneminde 114 bin ton bal elde edilmektedir (Kumoyo vd 1998; Canlı 2014). Arılardan edilen ürünlerden en çok bal olarak bilinse de yanında arı sütü, polen, propolis, arı zehri, balmumu gibi ürünlerde üretilmektedir TÜİK,2018).

“Polen” ilk kez İsveçli botanikçi Linne tarafından ince toz manasında ifade edilmiştir (Knox vd 1979; Canlı 2014). Bitkiler arasında polen taşımalarının arılar tarafından yapıldığını yaklaşık 1750’li senelerinde Arthur Dobbs gözlemlemiştir (Lorch vd 1978; Canlı 2014). Melissopaloji anabilim dalında polenler incelendiğinde morfolojik yapısı, apertür ve ornemantasyonu yararlandığı flora kaynağı bağlı olarak boyutu en az 6 µm’den en fazla 300 µm’ye kadar farklılık gösterebilmektedir (Knox vd 1979; Canlı 2014).

Aynı familya sahip olsalar da polen şekli hatta renk olarak dahi farklılık gösterebilir. İstisnada olsa da, alt türleri hatta varyete seviyesinde farklılıklar görülmektedir. Polen içerik bakımından çok zengindir. Bundan dolayı insan sağlığı için büyük önem arz etmektedir. Arının yararlandığı kaynağa göre morfolojisi ve içeriğinde değişiklikler görülmektedir (Süzer vd 2001).

Polen içerik olarak şekerler, aminoasitler ve proteinler bulundurmaktadır. Polen de bulunduğu fiziksel koşullara bağlı olarak farklılık görülebilmektedir. Bu yüzden bazılarında eser miktarda olan bazı bileşikler başka polenlerde ise çok fazla miktarlarda olabilmektedir (Days vd 1990). Polen su içeriği yaklaşık %20-30 oranındadır. Çok fazla su bulunduğu zaman maya ve bakterilerin çoğalması için uygun bir üreme ortamı sağlamaktadır. Deforme olmalarını önlemek ve ayrıca polen toplamak için günlük olarak kovanlardan alınarak ışık görmeyecek şekilde derin dondurucularda saklanılmalıdır.

Polenler kullanılacağı zaman uygun koşullarda kurutularak kullanımı sağlanmalıdır (Bogdanov vd 2004). Besin değerinin bozulmaması için sıcaklığı 50°C'nin altında olmalıdır, nem miktarı ise %5 – 8 oranına ulaşmıncaya kadar kurutma işlemi sürmelidir.

Doğada her canlının kendine ait bir morfolojisi olduğu gibi bitkilerinde kendilerine ait morfolojisi vardır, bu da dolaylı olarak da olsa polenin morfolojisini etkilemektedir. Bir arının kontrolünü sağlamak zor olduğundan, çok farklı polen çeşidi bulunabilir fakat burada baz almamız gereken arının baskın olarak hangi familyaya ait olduğu ve bu çalışmada bize nasıl yarar sağlayacağıdır. Arının yararlandığı bitkilere bağlı olarak polen morfolojisini, mikroskop yardımıyla belirlemek mümkündür. Her polenin kendine has bir yapısı vardır, bunu farklı kılan arının yararlandığı bitki florasıdır. Burada göz önünde bulundurmanız gereken önemli unsur birçok bileşenin bulunduğu ve doğal yollarla elde edilen bu ürünün nerede ve nasıl bir amaçla kullanıldığıdır. Polende en önemli dikkat çeken unsur sağlık açısından zararlı olmaması, birçok malzemeye mukayese edildiğinde kolay ve ucuz bir şekilde elde ediliyor olması da kullanıcılar için cazip hale gelmektedir.

1.2. Korozyon

Metaller termodinamik olarak minimum enerji maksimum düzensizlik olmak isterler. Ortamda alınan-verilen enerji ile metalik özelliğini kaybederler. Bunu korozyon olarak tanımlarız. Metallerin için gerçekleşen bu durumu istemsiz olduğundan doğal bir afet şeklinde değerlendirilir. Burada sadece kaybolan metalin özelliği değil yapılan yatırımın yok olması ve en önemlisi insan sağlığında beklenmedik sonuçlar meydana getiriyor olmasıdır. Bu olay sadece küçük bir işletmeyi değil aynı zamanda ülkenin telafi edilemeyecek kadar maddi kayıplara yol sebep olmaktadır. Doğal bir şekilde gerçekleşen

bu olayın tamamen yok edilmesi mümkün olmadığından bunu minimize edilecek metotlar tercih edilmelidir (Solmaz 2011; Kardaş 2006). Elektrokimyasal açıdan değerlendirildiğinde anodik ve katodik koruma, uygun inhibitörler, organik SAM filmleri gibi tekniklerle metal ve alaşımlarda oluşacak korozyonu en aza indirilmesini sağlamaktır. (Kardaş ve Solmaz 2006; Hegazy ark 2013).

Kendi kendine biriken tek tabakalı filmler (SAM) aktif yüzey maddelerin katı bir yüzeye herhangi bir müdahale olmadan muntazam bir şekilde tek bir katman olacak biçimde son derece ince organik filmlerdir. SAM filmleri diğer metotlardan üstün kılan mekanik dayanımın yüksek olması farklı biçimde maddelerle kaplama olanağı sağlıyor olmasıdır. Ayrıca, yapılan filmleri yüzey niteliklerine bağlı olarak adsorbanlar sentezleyerek alternatif olarak biyosensörler veya analitik sensör gibi farklı alanlarda kullanımı sağlanabilir. Metaller üzerinde gerçekleşen korozyonda önemli koruma oluşturmaktadır. Metal yüzeyin korozyonun oluşumunu sağlayacak korozif ajanlara karşı etkili bir koruma sağlamaktadır. Adeta yüzeyde bir zırh oluşturmaktadır çünkü iyonların metal yüzeyine gelişini izin vermemektedir. Başlıca Tioller olarak kükürt, azot ve oksijen gibi adsorpsiyonu sağladıklarından düz zincirli veya heteromoleküler metal yüzeyinde koruma sağlanabilin diye film yapılmalıdır. Fakat genel olarak toksit özelliğe sahip olmayan ayrıca insan ve çevreye zarar vermeyen filmler oluşturulmalıdır.

1.3. Korozyon Türleri

Metaller Günlük yaşantımızın olmazsa olmazlarından olan bir malzeme, bu nedenle metalin yapım aşamasında oluşabilecek olumlu ve olumsuz tüm davranışları göz önünde bulundurulmalıdır. Metaller sanayide işlendiği esnada belli bir enerjiye maruz kalır ve kararsız bir yapıya dönüşürler. Metal bir cevherin artık kendine özgü niteliğinin yitirdiği için buna karşı çeşitli önlemler gerektirir. Korozyonun önlemini almadan önce ne şekilde ve hangi şartlar altında gerçekleştiği tespit edilmelidir. Diğer bir deyişle sorunun tespiti ve nasıl çözüm bulunacağına karar verilmelidir (Erbil 2012). Genel olarak görülen korozyon çeşitleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

1.3.1. Homojen Korozyon

Herhangi bir metalin her noktasında aynı malzemeden ve boyut açısından aynı olan metalik malzemeler korozyona uğradıklarında, eşit oranda etkilenmektedir. Bu durumda malzeme eşit oranda korozyona uğradıkları için bunlara homojen korozyon denir. Metaller üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar eşit olduğu kabul edilir. Metallerin üzerinde en belirgin ve yaygın korozyon çeşididir. Homojen korozyonlarda oluşan madde kaybı ve hasarı görmek daha kolaydır. Böylece alınması gereken önlemler ve kullanım süreleri hakkında bize ön bilgi sağlayabilir (Şekil 1.1). Bu nedenden ötürü diğerleri ile karşılaştırıldığında önlem almak daha da kolaylaşır (Avcı 2019; Doruk 2014; Çelik 2015).



Şekil 1.1. Denizlerde ve sularda bulunan metalik malzemelerde gerçekleşen homojen korozyon (URL-1 2021)

1.3.2. Galvanik Korozyon

Metaller arasında potansiyel farka bağlı olarak korozyon oluşur. Sanayide malzeme dizayn edilirken farklı türde maddeler bir araya getirilir. Metallerin içinde aşınmayla beraber maddi anlamda hasar oluşmasının yanı sıra bulunduğu ortamda riskte ihtiva etmektedir. Galvanik korozyonun oluşumunu engellemek için, kullanılan malzemenin potansiyel farkları göz önüne alarak tasarlanmalıdır ve metaller arasındaki potansiyel fark mümkün

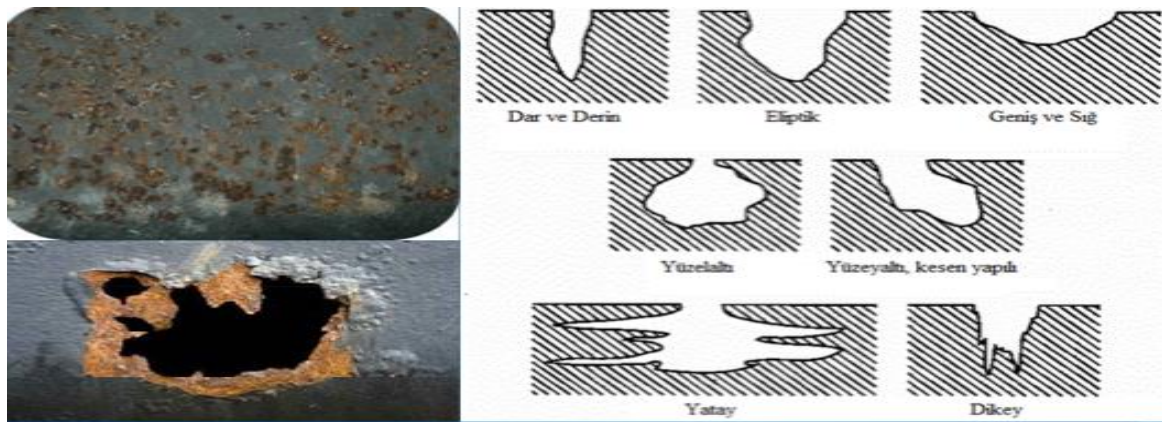
olduğunca minimum olmalıdır (Şekil 1.2). Galvanik korozyon reaksiyonu fark edildiği zaman metaller arasında yalıtkan bir malzeme eklenerek reaksiyonun durdurulması sağlanabilir (Doruk 2014; Çelik 2015). Önlem alınmadığı takdirde malzeme kullanılmayacak duruma gelebilir.



Şekil 1.2. Metalik eşleşmeler sonucu oluşan galvanik korozyon (URL-2 2021)

1.3.3. Çukurcuk Korozyonu

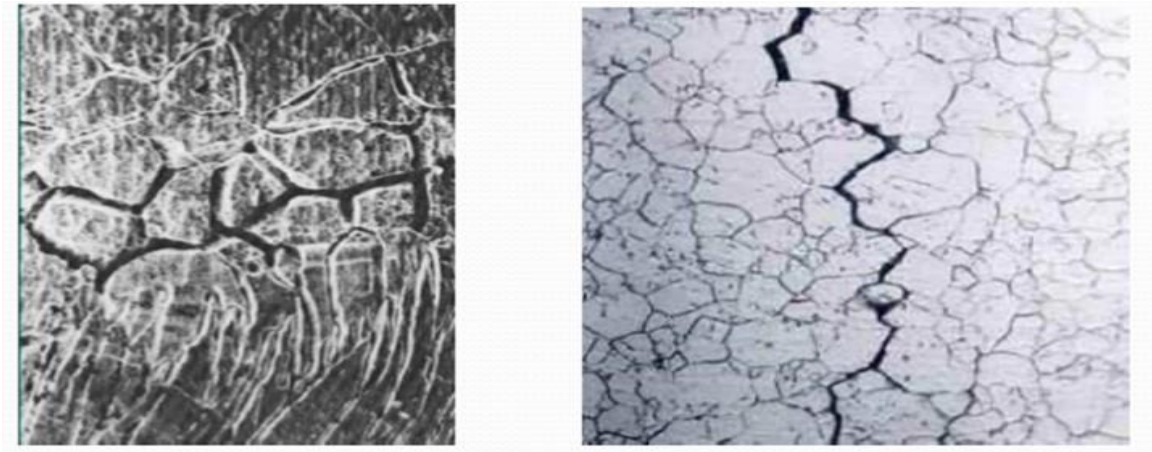
Metal yüzeyinde delikler oluşuyorsa buna çukurcuk korozyonu denir. Malzeme üzerinde oluşan çukurlar bazen gözle görülmesi zor olacak derecede küçük bazen de malzeme kullanılmaya uygun olmayacak büyüklüktedir (Şekil 1.3). Bunun için yapılması gereken korozyona uygun koruma yöntemlerinin seçilmesidir (Perez 2004; Avcı 2019).



Şekil 1.3. Metal yüzeylerinde gerçekleşen çukur korozyonu (URL-3 2021)

1.3.4. Taneler Arası Korozyon

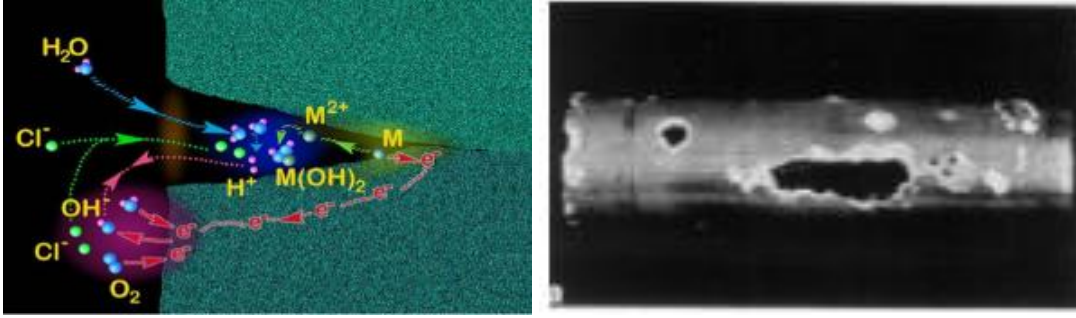
Metallerin sınır çizgileri arasında kristal olarak farklılık gösteren türler arasında görülen korozyon türüdür. Tanelerin sınır çizgileri arasında gerçekleşmektedir. Bu durumda malzeme dayanıklılığını yitirmekte ve ömrü kısalmaktadır. Metaller arasındaki yoğunluk farkından kaynaklanmaktadır (Şekil 1.4). Bu sebepten ötürü çizgi sınırları oluşan malzeme korozyon için elverişli bir ortamdır (URL-4 2021).



Şekil 1.4. Taneler arası korozyona uğramış farklı alaşımların yüzey alanları (URL-4 2021)

1.3.5. Aralık Korozyonu

Metal karışımından oluşturulan malzemede belirli bölgelerde aralıklarla aşınmalar gerçekleşir buna aralık korozyonu denir. Aralık korozyonunun oluşma sebebi metal yüzeyinde oluşan açıklıkların atmosferdeki oksijen yoğunluğunun veya metal iyonu yoğunluğu arasında farklılıktan kaynaklanmaktadır. Oluşan çatlak çevresi katot görevi yapar bu neden dolayı, katodik olan bölgede aşınma gerçekleşmez (Şekil 1.5). Buradaki dikkat etmemiz gereken husus, korozyon oluşumu temelinde yatan sebeplerden en önemlisi olan bölgesel farklılığa sebep olacak malzemelerden kaçınmaktır (Polat 2020).



Şekil 1.5. Aralıklı korozyonun oluşum mekanizması ve örneği(URL-4 2021)

1.3.6. Seçimli Korozyon

Alaşım olarak yapılan malzemelerde metallere birinin öncelikli olarak korozyona uğramasına seçimli korozyon denir. Malzemenin belirli bölgesinin koroziv olması ile gerçekleşir. Bu çeşit korozyonda en belirgin özellik pirinç içeriğinde ihtiva eden çinkonun bakırdan erken aşınmasıdır (Şekil 1.6). Önlem olarak yapılacak başlıca önlemler katodik koruma veya inhibitör yardımıyla koruma olabilir (Üneri, 1998).



Şekil 1.6. Pirinç vanada olan seçici korozyon sonucunda çinkonun alaşımdan uzaklaşması (URL-5 2021)

1.3.7. Biyolojik Korozyon

Canlı organizmaların bulunduğu ortamdaki metaller korozyona uğrar ve ortamdaki canlılardan kaynaklandığından dolayı biyolojik korozyon denir. Korozyona neden olan mikro veya makro vücut yapısına sahip canlılardır (Zeybek 2010). Makro yapıdaki

canlılara örnek verecek olursak mantarla, küfler ve yosunlar metal yüzeyinin aşınmasına sebep olmaktadır (Şekil 1.7) (Erbil 2012).



Şekil 1.7. Biyolojik korozyona uğramış su deposu (URL-3 2021)

1.4. Korozyon Önleme Yöntemleri

Metalik malzemelerin oksitlenmesini engellemek için birçok görüş ve metot vardır. Bu metotlardan bazıları aşağıdaki gibidir;

- ❖ Elverişli tasarım
- ❖ Malzemeyi muhafaza edecek kaplamalar
- ❖ Kullanacağı ortama uygun malzeme tercihi
- ❖ Elektrokimyasal önlem
- ❖ Korozyon inhibitörleridir (Landolt 2007).

1.4.1. Uygun Malzeme Seçimi

Kullanılacak olan malzeme, bulunacağı ortamlarda daha öncesinde teste tabi tutulmalı ve alınan sonuçlara göre elverişli bir malzeme tercih edilmelidir. Tercih edilen malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, metalin kullanılacağı alan, ortam sıcaklığı ve ortam basıncı gibi benzer hususlar dikkate alınmalıdır. En önemlisi metaller arası potansiyel fark minimuma indirilmelidir. Ortamdaki indirgenme-yükseltgenme tepkimelerini yavaşlata da bilir hızlandırır da bilir (Yalçınkaya 2008; Polat 2020).

1.4.2. Uygun Tasarım

Metalik malzeme yapımı planlanırken korozyon sorunu göz önüne alınarak tasarlanmalıdır. Yapılan bir malzemenin geometrik şekli dahi kullanım ömrünü etkilemektedir (Landolt 2007; Polat 2020). Alaşım olan malzemelerde ikisi birbirine risk olamayacak şekilde tasarlanmalıdır. Oluşturulan malzeme yalın olmalı köşeleri veya uçları olası denetimi zor olacak şekilde tasarlanmamalıdır. Malzemede nemin oluşumunu sağlayacak çukur oluşumundan kaçınılmalıdır (Erbil 2012; Polat 2020). Unutmayalım yapım aşamasındaki yapılmayan risk analizleri kaçındığımız maliyetler sonrasında daha büyük maliyetlere sebep olabilir.

1.4.3. Koruyucu Kaplamalar

Metallerin korozyondan korumak için yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Metalik malzemenin dayanımını ve kullanım ömrünü uzatmaktadır (Roberge 2000). Kaplamalar temel olarak metal, organik ve inorganik olarak 3 başlıkta incelenmektedir. Metalik kaplamada bakır, çinko, alüminyum, krom benzeri metallerle yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturması; İnorganik kaplama (fosfatlama), elektrolizle metalin oksit bileşiği oluşturulması (kromatlama), seramik veya çimento ile kaplanması; organik kaplama (polimer) veya ziftli kaplamalar, cilalar ve boyalar sağlanabilir (Landolt 2007).

1.4.4. Elektrokimyasal Koruma

Elektrokimyasal korumalar kendi içinde ikiye ayrılır. Birincisi katodik koruma, birçok ortam kullanımına uygundur. Metalik malzeme üzerinde katodik potansiyel veya akım sağlanacak korumayla korozyonun hızı yavaşlatılır veya reaksiyon tümüyle durdurula bilinir. Böylelikle uzun vadeli bir koruma sağlanabilir (Roberge 2000; Landolt 2007; Schweitzer 2010). Anodik kaplamada da malzeme yüzeyine koruyucu bir tabakayla korozyon engellenir, anodik akım veya potansiyelle korozyon hızı da tespit edilir (Roberge 2000; Landolt 2007)

1.4.5. Korozyon İnhibitörleri

Korozyonun gerçekleştiği ortamda reaksiyonun hızını aktif bir şekilde yavaşlatan kimyasallara, korozyon inhibitörü adı verilir (Roberge 2000). İnhibitörler buhar fazı

İnhibitörleri, pasifleşme ve organik tortulaşması fonksiyonuna göre sınıflandırılabilir (Schweitzer 2010).

Metalin korozyona uğramasını sağlayan faktörlerin, ortamdaki aktif oldukları noktaların bağlantılarını keserek koruma sağlanır. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşturulan elektiriksel alan etkisiyle kimyasallar metal yüzeyine adsorbe olmaktadır. Ortada yapılan adsorpsiyonun bağları zayıf enerjisi düşük ise fiziksel adsorpsiyon, daha kuvvetli bir enerjiye sahipse kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirilir (Avcı 2019).

1.4.6. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler

Etkin yüzey kimyasalların bir yüzey üzerinde dışardan bir müdahale olmadan, muntazam bir şekilde yüzeye tek tabaka olacak şekilde adsorplandığı ince filmlere SAM denir. SAM filmler çok kolay şekilde kaplanmakta, farklı maddelerin kaplanmasını sağlamakta ve yüzeye çok güçlü bir şekilde tutunmaktadır. SAM filmleri analitik sensör, biyosensör ve metalik malzemenin korozyon oluşumunu engellemek gibi birçok alanda kullanımı sağlanabilir. SAM filmleri yüzeye çok yoğun bir şekilde tutundukları için metal iyonları yüzeye gelmesini engeller. SAM filmleri tioller, özellikle adsorban etkinliği yüksek olduğu düşünülen S,N,O gibi atomların düz veya hetero moleküller olacak biçimde oluşturulmaktadır. Ama oluşan yapıların geneli zararlıdır. Bu sebepten ötürü SAM filmleri yapılırken insan ve çevre sağlığı göz önüne alınarak çalışmalar yapılmalıdır.

1.5. Çalışmanın Amacı

Bakır metali termal ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması nedeni ile özellikle elektrik ve elektronik sanayinde oldukça yaygın kullanılan stratejik bir malzemedir (Ehteshamzadeet al. 2006, Whelan et al. 2003, Caprioli et al. 2011). Bununla birlikte, korozyon ortamlarda özellikle klor içeren çözeltilerde kolaylıkla korozyona uğramakta ve bunun sonucunda bu özelliklerini kaybetmektedir (Jennings vd ark. 1998, Caprioli vd ark. 2013). Dolayısı bu nedenle bakırın korozyondan korunması son derece önemlidir.

Bu tez çalışmasında oldukça önemli bir metal olan bakırın korunması için yeni bir inhibitör belirlemek, inhibitör ile kendi kendine biriken tek tabakalı film uygulamalarını kıyaslamak, metotların öne çıktıkları hususları tartışmak ve uygun yöntemi belirlemektedir. Korozyon

inhibitör uygulamasının etkinliğinin diğer korozyon koruma yöntemleri ile kıyaslaması ve varsa üstünlüklerinin ortaya konulması ekonomik veya korumanın etkinliği, uygulamadaki pratikliği vb. açısından önemlidir. Dolayısıyla son yıllarda önemli hale gelen SAM film uygulamaları kıyaslama için kullanılmıştır. Bunun için Bingöl ili Solhan ilçesinde elde edilen polen kullanılmıştır.

Korozyon çalışmalarında inhibitör kullanımı pratik olması açısından oldukça yaygındır. Bu yöntemde kullanılacak organik inhibitörlerin insan ve çevre sağlığına olumsuz etkilerinin olmaması bu açıdan mümkün olduğunca doğal ve kolay bulunabilir olması ve yüksek koruma etkinliğine sahip olması istenir. Bu nedenle çalışmada inhibitör olarak polen seçilmiştir. Çalışmada seçilen inhibitör insan sağlığına zararının olmadığı gibi faydaları da oldukça fazladır. Ayrıca, Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında “Arı ve Arı Ürünleri” ile “Ekonomik Değeri Yüksek Bitkilerin Tespiti ve Değerlendirilmesi” ana başlıklarında seçilmiş bir pilot üniversite olan Bingöl Üniversitesindeki çalışmalara katkı yapılması da hedeflenmiştir. Gelişen teknoloji ile boyutları küçülen cihazlarda ve mikroelektronik sanayinde uygulanabilir olması açısından bakırın korunmasında yararlanan bir diğer yöntem de SAM uygulamasıdır. Bu amaçla, SAM film kullanımında yüksek lisans bursiyeri olarak bir süre çalışılan, Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında desteklenen PİKOM-Arı. 2018.006 (Solmaz vd 2021) No’lu projeden elde edilen veriler kullanılarak iki yöntemin kıyaslaması yapılmıştır.

İnhibitör çalışmalarında değişik derişimlerde polen ekstraları kullanılmıştır. Polenin bakır koruma etkinliği elektrokimyasal tekniklerle deniz suyunu temsilen ve oldukça korozif olan %3,5 NaCl çözeltisinde belirlenmiştir. Bakır yüzeyinde oluşan filmin yapısı ve mekanizması çok sayıda yüzey karakterizasyon ve spektroskopik yöntem ile incelenmiştir. Filmin termal ve elektrokimyasal kararlılıkları da belirlenerek pratik uygulamalarda uygulanabilirliği ortaya konulmuştur. Elde edilen bulgular literatür ve PİKOM-Arı. 2018.006 (Solmaz vd, 2021) No’lu proje kapsamında hazırlanıp bakırın aynı koşullardaki korunmasında SAM filmlerin özellikleri ve koruma etkinlikleri ile kıyaslanmış, bu çalışmada uygulanan inhibitör uygulamasının avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır.

4. KAYNAK ÖZETLERİ

Sorkun ve İnceoğlu (1984) 1979-1981 senelerinde yaptıkları çalışma da İç Anadolu bölgesinde çalışan ballardaki polen analizi, melissopalinojik alanında çalışmalara öncülük etmiştir daha sonra ise ülkemizde de hızlı bir şekilde çalışmalar yayılmaya başlamıştır.

Sorkun vd (1989) bal polen çalışması ilk defa 1845 yılında Pfister'ın tarafından yapıldı, Türkiyede ise bal içerisindeki polen çalışmasını ilk olarak 1976 senesinde Quistani Doğu Karadeniz balları içerisindeki polen analizi sağlanmıştır.

Sorkun vd (1989) tarafından Rize çevresinde toplanan 26 adet bal rneği üzerine yapılan mellisopalinojik analizler sonucunda baskın tür olarak *Castanea sativa* poleni olduğu saptanmıştır.

Gemici ve Bozalioğlu (1992) İzmir-Kuşadası yörelerinden alınan ballarda yapılan analizlerde; *Trifolium* sp. (gl), *Papaver* sp. (haşhaş), ve *Cistus* sp. (pamukla) polenleri baskın olarak bulunmuştur.

Göçmen ve Gökçeoğlu (1992) Bursa'dan alınan 6 bal numunesinde üzerinde yaptıkları polen analizlerinde *Castanea sativa*, *Trifolium* sp , *Daucus carota*, *Rosa* sp., *Helianthus annuus* ve *Tilia argentea* bitki taksonların yoğun olduğu saptanmıştır.

Gr (1993) Elazığ bölgesinde alınan 7 tane bal numunesinde polen içeriği bakımından yapılan analizlerde 18 tane taksona ait polen teşhisi yapılmıştır. Yapılan iki tekrarda da numunelerde baskın olarak *Astragalus* sp. görüldüğü için monofloral bal olarak saptanmıştır.

Yılmaz (1996) İzmit bölgesinde 17 bal numunesinde yapılan analizler sonucunda 16 ailya ve 25 farklı polen olduğu belirlenmiştir. Ballarında *Castanea sativa*, Cistaceae

familyasından *Helianthemum* sp., Ericaceae familyasından *Rhododendron* sp. Boraginaceae familyasından *Symphytum* sp. ait polenlerin baskın oranda bulunduğunu söylemiştir.

Whelan vd. (2003) bakır levhalar ile kablo ara bağlantıları geliştirmek amacı ile tiol türevlerinin (dekantiol, C10 ve benzen tiol, BT) bakır üzerinde SAM filmleri oluşturulmuş ve karakterize edilmiştir. Filmler 10-100 mM tiol bileşiklerinin organik çözücülere (metanol, etanol, izopropanol ve toluen) oda sıcaklığında 15 dakika ile 24 saat arasında değişen sürelerde daldırılarak elde edilmiştir. Kaplamalar, aynı zamanda gaz fazından da elde edilerek sıvı fazda elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Tiol derişimi, çözücü ve film oluşum süreleri incelenmiştir. XPS ölçümleri bakır ve bakır oksit ile bağlanmış tiolet türü bağlar olduğunu göstermiştir. Sıcaklık ve elektrokimyasal kararlılık deneyleri oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Bakır tellerin bakır metaline oldukça iyi bağlandıkları ve kararlı oldukları belirlenmiştir. Gaz fazında elde edilen filmler daha az pasivasyon sağlamaktadırlar. Termal ölçümler filmin 150-200°C aralığında parçalandığını göstermiştir.

Bağcı ve Tunç (2006) Karaman ve Konya civarlarında alınan 10 tane bal numunesinde bulunan 65 taksona ait polenler olduğu belirlenmiştir. *Achillea* sp., *Astragalus* sp. ve *Onobrychis* sp. polenleri birer örnekte, *Trifolium* sp. polenleri ise 7 numunede baskın olduğu belirlenmiştir.

Erdoğan vd (2006) tarafından Kocaeli ve çevresinde gerçekleştirilen çalışmada bulunan 65 farklı baldan alınan numulere yapılan incelemeler sonucunda, 51 takson ait polen saptanmıştır. 65 bal numunesinde 54 tane multifloral, 11 tane numunede ise monofloral olduğu belirlenmiştir. Monofloral bal olarak belirlenen numunelerde *Castanea sativa* ve *Cynoglossum* polenleri baskın olarak gözlemlenmiştir.

Silici ve Gökçeoğlu (2007) 25 bal numunede yapılan melissopalinojik incelemelerde üçü Apiaceae, ikisi *Pimpinella anisum*, ikisi *Raphanus raphanistrum*, biri de *Ulmus* sp. biri *Plantago* sp. ve biri *Eucalyptus* sp Taksonlarını içeren 11 adet monofloral bal numunesi içermektedir. Yapılan analizler sonucunda arıların 70'i nektarlı 21'i nektarsız bitkilerin kaynak olarak kullanıldığı ve toplamda 91 takson olduğu tespit edilmiştir.

Taşkın ve İnce (2009) Burdur bölgesinde ve civarında alınan 20 tane bal numunesinde yapılan incelemeler sonucunda 58 taksona ait polen olduğu belirlenmiştir. Alınan numelerin bir tanesinde ise *Cardamine* polen türün baskın olduğu için monofloral olarak belirlenmiştir.

Kelez tarafından (2009) Batı Karadeniz bölgesine (Zonguldak, Karabük, Bartın, Bolu ve Kastamonu) alınan 50 tane bal numunesinde polen türleri bakımından incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda baskın olarak görülen polenler *Castanea sativa*, *Rhododendron ponticum*, *Tilia rubra*, Fagaceae, Ericaceae, Compositae ve Cruciferae taksonları ait olduğu tespit edilmiştir.

Solmaz (2010) yumuşak çeliğin 0,5 M HCl ortamındaki korozyon davranışına 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün inhibitör etkisini çalışılmıştır. Bu amaçla çok sayıda elektrokimyasal teknikten yararlanılmıştır. Filmin yapısı yüzey karakterizasyon ve spektroskopik tekniklerle belirlenmiştir. Elde edilen bulgular kullanılan organik bileşik-ğin çeliğin korozyonunu yavaşlattığını göstermiştir. Korozyon hızındaki yavaşlama, organik inhibitörün çelik yüzeyine tutunarak koruyucu bir film oluşturması ve korozif iyonlara karşı bariyer etkisi yapması ile açıklanmıştır.

Mısır (2011) Bartın bölgesinde 13 adet bal örneği üzerinde yapılan polen analizlerinde birer örnekte *Castanea sativa* ve *Ilex colchica* baskın olduğu saptanmıştır. Bal numunelerinde sekonder polenler olarak belirlenen ise *Castanea sativa*, *Pyrus* sp., *Ligustrum vulgare*, *Prunus* sp. ve Leguminosae taksonlarıdır. Yapılan analizler sonucunda 13 tane bal numunesinde *Castanea sativa* polenin olduğu tespit edilmiştir.

Bakoğlu vd (2013) tarafından yapılan derleme çalışmada 80 bitkinin yörede arıcılık açısından önemli olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca nektarlı bitkilerin çiçeklenme dönemleri, ömür uzunlukları vb. veriler sunulmuştur.

Fuchs–Godec vd (2013) paslanmaz çeliğin HCl ortamındaki oluşan korozyonunu yavaşlatmak için Vitamin C (Askorbik Asit) inhibitör olarak uygulamışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre bu vitaminin çeliği asidik ortamda korumakta ve çözülmesini yavaşlatmaktadır.

Solmaz (2014) çeliği HCl çözeltisinde korozyon karşı korumak için 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin'i (DABRh) inhibitör olarak test etmiştir. Bu amaçla çok sayıda elektrokimyasal, yüzey karakterizasyon ve spektroskopik tekniklerden yararlanılmıştır. Elde edilen bulgulara göre bu organik bileşik asidik ortamda çelik yüzeyinde tutunarak koruyucu ince bir organik film oluşturmakta ve metali korozyona karşı korumaktadır. Yüksek koruma etkinliği pratik uygulamalarda uygulanabileceğini göstermiştir.

Bakoğlu vd (2014) tarafından yapılan diğer bir çalışmada Bingöl balına kaynaklık sağlayan 5 bitki taksonunun polenleri tespit edilmiştir.

Bakoğlu vd (2014) Bingöl ilinde gerçekleştirdikleri çalışmada Gökdere ve Dikme yaylasından toplanılan numunelerde monofloral *Astragalus* sp. balı olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra en fazla taksonlar *Tribulus terrestris*, *Echinacea purpurea*, *Thymus leucostomus* ve *Lamium purpureum* olduğu belirlenmiştir

Deveci vd (2015), Ordu ilinde polen kaynağı olarak 53 familyaya ait 147 takson tespit edilmiştir.

Zhang (2016) bakır metali üzerinde 4-((2-tiyofenkarboksilik asit hidrazit) metilen) benzoik asitin SAM filmini oluşturmuş ve değişik yöntemlerle karakterize etmiştir. Değişik yöntemlerle filmin bakırın korozyonunu koruma etkinliği incelenmiştir. Elde edilen bulgular SAM filminin bakırı %93'den daha fazla koruduğu rapor edilmiştir. Yüksek koruma etkinliği metal yüzeyinde oluşturulan SAM filminin yüksek koruyucu özelliği ile açıklanmıştır. Filmin optimizasyon çalışmaları ayrıca belirlenmiş ve rapor edilmiştir. Filmin kalitesi N ve O üzerinden bakır metaline iyi tutunması ile açıklanmıştır.

Fişne (2016) Trabzon ilinden yapılan 85 adet bal numunesinde polen analizi yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda 50 takson ait polen olduğu belirlenmiştir. 4 tane numunde *Castanea sativa* taksonu baskın olduğundan monofloral olarak tespit edilmiştir. Analizler sonucunda TPS10 değeri 2.845 ile 1.525.683 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Çelemler vd (2017) tarafından Kars ilinde üretilen balların coğrafik işaretlenmesi için toplam 100 adet bal örneği üzerinde yapılan palinolojik incelemelerde 53 taksona ait

polen tanımlanmıştır. Yapılan çalışmada *Lotus corniculatus*, *Trifolium nigrescens*, *Myosotis lithospermifolia* ve *Onobrychis radiata* ait polenlerin bal içerisinde daha fazla baskın oluşu tespit edilmiştir. Çalışmada TPS10 değeri 226 ile 481.157 aralığında değişiklik gösterdiği saptanmıştır.

Özler (2018) Güney Doğu Anadolu bölgesinde palinolojik analizler için 19 adet numune toplanmıştır. Numenlerdeki yapılan mikroskopik inceleme sonucunda 55 takson ait polen oluşu belirlenmiştir. Çalışmadaki numunelerde en yüksek frekansta belirlenen taksonlar Leguminosae (%89,5), Compositae (%75,9) ve Rosaceae (%84,2) olduğu saptanmıştır. Örneklerdeki TPS10 değerinin 332 ile 42.496 aralığında farklılık olduğu gözlemlenmiştir.

Karaköse vd (2018) tarafından Espiye (Giresun) ilçesinde arı florası üzerine yapılan çalışmada 149 bitki taksonu nektar ve polen kaynağı olarak tespit edilmiştir

Salcı vd (2018) bakır elektrot yüzeyinde rodanın molekülünden SAM filmler hazırlamışlar (Rh-SAM) ve NaCl içerisinde korozyon dayanımını EIS, LPR ve anodik/katodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden faydalanarak belirlemişleridir. Hazırlanan SAM filmlerin yapısı SEM, EDX ve AFM yöntemleri ile belirlenmiştir. Çalışmada Rh-SAM filmlerin hazırlanması için en iyi koşullar 10 mM Rh içeren metanol çözeltisi olarak belirlenmiştir. 24 saat daldırma süresince elde edilen SAM filmlerin korozyon etkinliği diğer zaman dilemlerine göre daha yüksek olarak belirlenmiştir.

Wen vd (2019) alüminyum alaşımlarının korozyon dayanaklıkları grafen ile [3-(triethylsilyl)propyl] tetrasülfid (CE-SAMs-rGO) bileşiğinden hazırlanan SAM filmler ile artırılmıştır. CE-SAMs-rGO yüzey yapısı SEM, XRD, Raman, XPS ve EDX analizleri ile aydınlatılmıştır. Korozyon dayanımları, polarizasyon ve EIS verileri ile belirlenmiştir. CE-SAMs-rGO akım yoğunluğu $2,274 \times 10^{-9}$ A/ cm^2 olarak belirlenmiştir. EIS den belirlenen direnç değeri ise $2,402 \times 10^6$ ohm cm^2 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, hazırlanan CE-SAMs-rGO filmlerin, kaplamasız alüminyum elektrotlardan daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir.

Şahin vd (2019) korozyon inhibitörü olarak arıların Bingöl ilinin florasında yararlanarak oluşturduğu çiçek balı tercih edilmiştir. Çeşitli derişimlerde bal bulunduran % 3,5 NaCl çözeltisini, çalışma elektrotu olarak kullanılan Alüminyum metalinin korozyonun inhibisyon etkinliği incelenmiştir. Çalışmada Bingöl çiçek balının Al üzerinde korozyon reaksiyonları yavaşlatıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca Al metalinde balın antioksidan etkisine de bakılmıştır.

Coşkun (2020) yapmış olduğu çalışması ile püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak propolis mikroenkapsüle edilmiş ve olumsuz tadı maskelenmiş, bu şekilde gıdalarda kullanılabilirliği sağlamıştır. Böylelikle gıdalardaki fenolik madde içeriği ile antioksidan içeriği korunmuştur. Çalışma kapsamında enkapsüle edilmiş ürünlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, enkapsülasyon koşulları optimize rapor edilmiştir.

Yıldız (2020) çalışmasında su, glikol, gliserol ve etanol gibi değişik çözücüler yardımı ile ekstrakte edilmişlerin propolis özellikleri incelemiş ve aktiviteleri kıyaslanmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre, incelenen örneklerde fenolik, flavonoid maddelerin miktarları ile FRAP antioksidan miktarı yüksek olmaktadır. Propolis ekstraterindeki antioksidan miktarlarının ekstraksiyonda kullanılan çözücünün dielektrik sabiti ile doğru orantılı olmaktadır. Etanolün bu amaçla çözücü olarak kullanılması glikole alternatif olarak önerilmiştir.

Zhao vd (2021) oktadesilfosforik asit (ODPA) molekülünü Cu substrat yüzeyinde tek tabaklı film oluşturmuşlar ve oluşan filmin karakterizasyonunu yapmışlardır. Sonuçlar, daldırma süresi ile kaplamanın kalınlığının değiştiğini göstermiştir. En uygun kaplama süresi olarak 1 saat belirlenmiştir. Önerilen mekanizmada Cu-ODPA filmlerinin Cu⁺¹ iyonları üzerinden oluştuğu tespit edilmiştir.

Özkök vd (2021) tarafından Tunceli ballarının coğrafi işaretleme için yapılan çalışmada yöre ballarında 31 familyaya ait 80 takson oluşu görülmüştür. Çalışmada 32 balın 7 adet monofloral, kalanlarının ise multifloral olduğu tespit edilmiştir

Wanga vd (2021) Q235 karbon çeliği üzerine, çevre dostu SAM poliasaprtik asit-çinko (PASP-Zn) filmler hazırlamışlardır. Filmlerin yüzey morfolojilerinin SEM, AFM, FTIR ile belirlemişlerdir. Korozyon testleri ise %3,5 NaCl çözeltisinde EIS ve polarizasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin, %94,48 etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kimyasallar: Polen (P), NaCl, HNO₃, saf su, metanol, etil alkol, aseton

Etanol (teknik): Kullanılan malzemeleri ve elektrotların temizliği sağlanmıştır.

NaCl: Korozyon çözeltisi olarak (% 3,5' luk NaCl) hazırlanmıştır.

Gliserin 99,5 (Farma Kalite): Bazik fuksinli gliserin-jelatin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Bazik fuksinli gliserin-Jelatin: Polen teşhisi numune hazırlanırken kullanılmıştır.

Lam: Polen prepatlarını hazırlamak için kullanılmıştır.

Poliester: Bakır elektrotların ölçüm yapılmayan kısımlarının kapatılmasında kullanılmıştır.

Zımpara kâğıtları (Değişik gritlerde): Bakır elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Potasyum dikromat (teknik): Cam malzemelerin yüzeyindeki görünmeyen gözle gözükmeyen kirliliklerden arındırmak için kullanılmıştır.

Destile Su: Çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotu: Cu, Polen-SAM kaplanmış bakır (Cu/Polen-SAM)

Referans Elektrot: Gümüş - gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/ KCl 3M)

Karşı Elektrot: Platin

Su banyosu (Nüve): Çalışma sıcaklığını deney süresince sabit sıcaklıkta tutmak için kullanılmıştır.

Distile/Ultra Su Cihazı (GFL 2004/Human Power I): Çözeltilerin hazırlanmasında ve malzemelerin yıkanmasında kullanılmıştır.

Analitik Terazı (Denver Instrument SI-234): Kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

Desikatör: Elektrotların nemli ortamlardan korumak için desikatörde saklanmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltilerin kolay ve homojen bir şekilde çözülmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici (Imro Propol-VTD): Elektrot yüzeyini temizlemek için kullanılmıştır.

Zımpara Kağıtları (farklı gritlerde): Elektrot yüzeyini temizlemek için değişik gritlerde zımpara kağıtları kullanılmıştır.

Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Testere: Bakır çubukları kesmek için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerin alınmasında kullanılmıştır.

Termal Analiz Cihazı (TGA/DSC/STA) (PERKIN ELMER 6000/4000): Polen filmlerin termal dayanımlarının incelenmesinde kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Bakır elektrotun yüzeyindeki safsızlıklardan arındırmak ayrıca çözeltilerin homojen bir şekilde çözünmesi için kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotların yüzeyini incelemek için kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Elektrotların yüzey analizlerinde ve filmin yüzeydeki dağılımını incelemek için kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı: Yüzeyin hidrofobik/hidrofilik özelliğinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Atomik kuvvet mikroskopu (AFM): Elektrotların yüzeyinin incelenmesinde kullanılmıştır.

ATR-FTIR: Bakır yüzeyinde oluşan filmin analizinde kullanılmıştır.

Işık mikroskobu (OLYMPUS SC180): Polenlerin botanik orijinini belirlemek için kullanılmıştır.

Spektrofotometre: Polenlerin kimyasal analizlerinde kullanılmıştır.

Vorteks (Vorteks Mikser – ZX3 Velp Vorteks Tüp Karıştırıcı) : Polenleri alkol ile karıştırmak için kullanılmıştır.

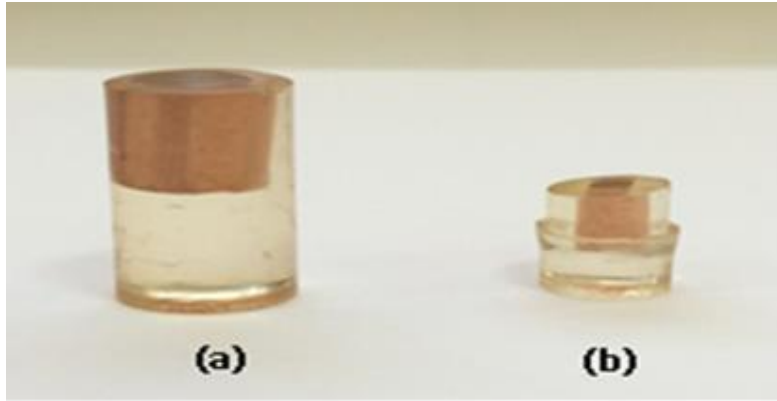
Santrifüj (Eppendorf Centrifuge 5702): Hazırlanan polenlerin alkolle karıştırılarak, polenlerin içinde bulunan yağdan ayrılmasını sağlamak için kullanılmıştır.

Isıtıcı: Bazik fuksinli gliserin-jelatin eritilerek polenle homojen bir şekilde karıştırılmasında kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

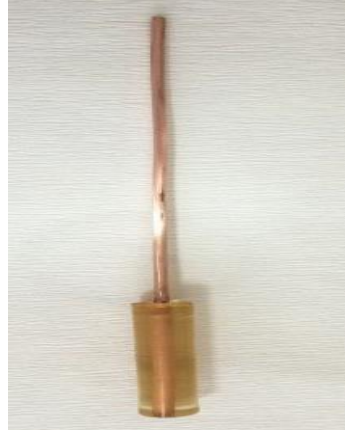
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak Cu kullanılmıştır. Çapı 3 mm olan silindir şeklindeki bakır teller, uzunlukları 20 cm olacak şekilde kesilerek hazırlanmıştır. Sadece ölçümlerde kullanılacak bir ucu açık bırakılacak şekilde diğer uc yaklaşık 5 cm'lik kısmı poliester ile kaplanmıştır. Bakırın kaplanmayan ve ölçümlerde çözelti ile temas eden yüzey alanı toplam 0,0707 cm²'dir. Çalışma elektrotları çözeltilere daldırılmadan önce üzerindeki safsızlıkların ilk etapda 320 gritlik zımpara kâğıtları ile mekanik olarak parlatılmıştır. Daha sonra 2000 gritlik zımpara kâğıtlarında parlatılmıştır. Hazırlanan elektrot tekrar saf su ile yıkanıp peçete ile kurutulmuş, teknik etanol ile yıkanarak ultrasonik banyoda da yaklaşık 5 dakika kadar bekletilmiştir. Ultrasonikten çıkarılan çalışma elektrotları, teknik etanolden yıkanıp kurutulduktan sonra çözeltilere daldırılarak ölçümler başlatılmıştır. Elektrotların hazırlanması daha önce detaylı bir şekilde verilmiş ve kullanılan elektrotun resmi aşağıda verilmiştir (Solmaz vd 2016; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021).



Şekil 3.1. FT-IR ile termal analizlerde (a) ve diğer yüzey karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan çalışma elektrotları (b) (Solmaz vd, 2016; Solmaz vd, 2021)

Karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan Cu elektrotların resimleri Şekil 3.1'de verilmiştir. FT-IR ve TGA ölçümlerinde Şekil 3.1a'da verilen elektrotlar inhibitörlü çözeltilere 1 saat daldırılmış ve yüzeyde oluşan inhibitör filmi neşter yardımı ile sökülerek veya doğrudan analizlerde kullanılmıştır. Diğer ölçümlerde ise inhibitör içermeyen ve içeren korozif ortama 1 saat daldırılan Şekil 3.2'de verilen elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan Cu elektrotları (Solmaz vd 2017; Solmaz vd 2021)

Platin Elektrot (Karşı Elektrot): Elektrokimyasal ölçümlerinde karşı elektrot olarak %99,99 saflıkta 1 cmx1cmx2mm boyutlarda Pt elektrot kullanılmıştır. Pt elektrotlar deney başlamadan önce ilk etapta 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde yaklaşık 5 saniye bekletilerek kimyasal olarak temizlenmiştir. Daha sonra 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde katodik yönde sabit akım ve potansiyelde ölçüm alınarak elektrokimyasal olarak da yüzey temizlenmiştir. Belirli periyotlar da bu yöntemle, Pt'nin temizliği sağlanmıştır.

Referans Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl, Cl⁻ (3 M KCl) kullanılmıştır. Referans elektrotlar hazır olarak satın alınmıştır.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Korozyon Test Çözeltisi: Korozyon deneyleri %3,5 NaCl ve farklı derişimlerde (2000, 1000, 500, 250 ve 100 ppm) polen içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Öncelikle destile saf su ile %3,5'luk NaCl çözeltisi hazırlanarak bakırın inhibitörsüz ortamdaki ölçümleri alınmıştır. Daha sonra %3,5 NaCl Çözeltisinin içine 2000 ppm olacak şekilde inhibitör içeren stok çözelti hazırlanmıştır. Diğer derişimler stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler alınırken 25°C sabit sıcaklığın sağlanabilmesi için ölçümler su banyosunda alınmıştır.

3.2.3. Bakır Yüzeyinde Polen-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada asıl amaç polenin bakırın deniz suyundaki korozyonuna inhibisyon etkisinin incelenmesi ve film uygulama ile kıyaslanmasıdır. Bu amaçla, solhan bölgesinden toplanan polenlerden hazırlanmış SAM filmler 2. Danışmanın yürütücülüğünü yaptığı PİKOM-Ar1. 2018.006, 2021 No'lu projede detaylı bir şekilde verilmiş, bu çalışmada optimum koşullardaki veriler söz konusu proje verileri ile kıyaslanmıştır. Polen-SAM filmlerin hazırlanması ve karakterize edilmesi ile ilgili bütün detaylar PİKOM-Ar1. 2018.006, 2021 No'lu proje raporunda verilmiştir (Solmaz vd 2021).

3.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

İnhibitör içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırılan Cu elektrotların yüzeyleri aşağıda verilen teknikler ile karakterize edilmiştir. Optimum koşullarda Solhan Polen-SAM kaplanmış elektrotların karakterizasyon çalışmaları proje önerisinde de ifade edildiği gibi PİKOM-Ar1. 2018.006, 2021 No'lu proje (Solmaz vd 2021) kapsamında yapılmış ve bu çalışmada inhibitör bulguları ile kıyaslamada kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Bakır elektrotların yüzey yapısı ve korozyon sonrası yüzeydeki değişim taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): İnhibitör içeren ve içermeyen korozif ortama 1 saat daldırılmış Cu elektrotların yüzey bileşimi EDX ile incelenmiştir. Ayrıca, inhibitör filminin Cu yüzeyindeki dağılımı EDX haritalama ile incelenmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): İnhibitör içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırılan Cu elektrotların yüzeyleri ve gözeneklilikleri SEM tekniğine ilave olarak AFM ile de incelenmiştir.

Temas Açısı Ölçümleri: İnhibitör içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırılan Cu elektrotların hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı ile belirlenmiştir.

AFT-FTIR Spektroskopisi: Cu elektrot Ölçümler destile su kullanarak yapılmıştır. Yüzeyinde oluşan inhibitör filminin yapısı ve moleküllerin metal yüzeyi ile etkileşimi FT-

IR spektroskopisi ile $3200-450\text{ cm}^{-1}$ dalga aralığında analiz yapılmıştır. Analizler KBr pelet ile kullanılmıştır (ATR ile yapılan ölçüm aralığında piklerin birçoğu çıkmamıştır). FT-IR ölçümlerinde Şekil 3.2a'da bakır yüzeyin de oluşturulan polen filmler bistürel yardımıyla sökülerek petri kabında biriktirilmiştir.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Elektrokimyasal ölçümlerde elde edilen en iyi derişimdeki, bekletilen elektrot yüzeyinde oluşan inhibitör filmi bistüri yardımıyla sökülüp biriktirilerek, termal analizi yapılmıştır. Analizler Pyris Diamond TG/DTA Perkin-Elmer thermal analysis ve Pyris 7.0 data-processing sistem kullanılarak N_2 atmosferinde 25°C sıcaklıkta $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ tarama hızı ile yapılan filmler parçalanmıştır.

3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Korozif çözeltiler deniz suyunu temsilen hazırlanan %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C sıcaklıkta farklı derişimlerde inhibitör eklenerek hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler alınırken üç elektrot tekniğinde yararlanılmıştır. Bu amaçla aşağıdaki teknikler kullanılmıştır.

Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi ($E_{\text{ocp}-t}$): Çalışma elektrotu olan Cu'nun öncelikle % 3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat boyunca açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{\text{ocp}-t}$) ölçümleri alınmıştır. Daha sonra polen içeren ortamdaki ölçümler alınarak kıyaslama yapılmıştır.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): Cu elektrot inhibitör içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra 100 kHz frekanstan başlayarak 5 mV genlik olacak şekilde EIS ölçümleri alınmıştır.

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR): EIS Ölçümlerden sonradan lineer polarizasyon direnci belirleyebilmek için açık devre potansiyelinde -10 mV negatif potansiyel başlanarak +10 mV daha pozitif potansiyel aralığında ve tarama hızı 1 mV s^{-1} olacak şekilde LPR ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerin eğiminden polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır. Çalışma elektrotu inhibitörlü ortam ile inhibitörsüz

ortamdaki polarizasyon dirençleri hesaplanarak polenin yüzde korozyon inhibisyon etkinliği hesaplanmıştır.

Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE): LPR ölçümlerinden sonra aynı sistemde açık devre potansiyelinden itibaren 1 mV s^{-1} tarama hızı ile anodik ve katodik yönde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Dönüşümlü Voltametri (CV): Bakır elektrotun inhibitör içeren ve içermeyen korozif ortamda 1 saat daldırma sonunda oksijen ve hidrojen gazı çıkış potansiyelleri aralığında dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri alınmış ve polen filminin yüzeydeki kararlılığı belirlenmiştir. Ölçümler 10 mV s^{-1} tarama hızı ile 20 segment olacak şekilde yapılmıştır.

Kronoamperometri (CA): Çalışma elektrotu inhibitörlü ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra bakırın aktif olarak çözüldüğü bir potansiyel ($-0,1 \text{ V}$) 1 saat boyunca uygulanmış ve yüzeydeki inhibitör filminin kararlılığı kronoamperometri tekniği (CA) ile belirlenmiştir.

3.3. Polenlerin Toplanması, Ekstrelerinin ve Preparatlarının Hazırlanması

Çalışmada kullanılan polenler Bingöl İli Solhan ilçesinin değişik bölgelerindeki arıcılardan alınmıştır. Polenin toplanması ve ekstraktlarının hazırlanması ile ilgili detaylar PİKOM-Arı.2018.006no'lu projede detaylı bir şekilde verilmiştir (Solmaz vd, 2021). Polenlerin melissopalinojik analizleri için Barth vd (2010) tarafından önerilen metoda göre aşağıda belirtilen şekilde polen peletlerinin preparatları hazırlanmış ve mikroskopik analizleri yapılmıştır.

2 g polen peleti, 13 mL %70'lik etanolde çözülmüştür. Bu çözelti 30 dakika oda koşullarında bekletilmiş, polen peletlerinin homojen olarak dağılması için 5 dakika sonikatörde tutulmuştur. Büyük oranda yağ içermesi nedeni ile polen örnekleri iki kez etanol ekstraksiyonuna tabi tutularak 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeden sonra dipte kalan sediment 1:1 oranında gliserin/distile su karışımında 30 dakika bekletildikten sonra 1 damla bu çözülden lama alınmış ve preparata bazik fuksinli gliserin jelatin ile lama sabitlenmiştir. Preparatlar, Leica DM 2500 LED marka mikroskop

ile incelenmiş, polen taneleri 100x büyütme kullanılarak teşhis edilmiştir. Her preparat, mikroskopik açıdan değerlendirilirken 500'den fazla polen sayılmıştır.

Polen tiplerinin bulunma sıklıklarına göre polenler;

Dominant polen (DP) ($\geq 45\%$),

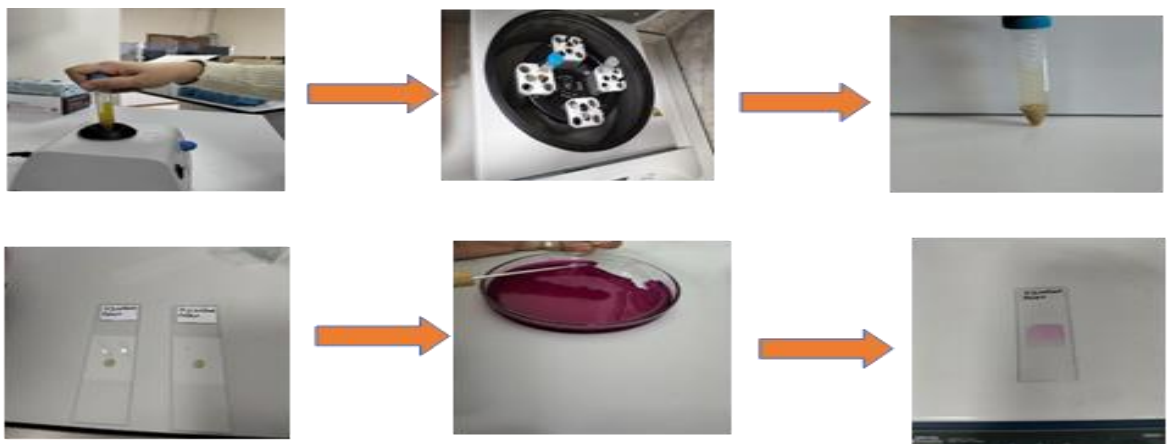
Sekonder polen (SP) (16–45%),

Minör polen (MP) (3–15%)

Eser polen (EP) ($< 3\%$) olarak sınıflandırılmıştır (Louveau vd 1978; Barth vd 2010).

3.3.1. Polenlerin Teşhisi ve Ayrıntılı İncelenmesi

Polen teşhisleri polen tipi, şekli, ornamentasyonu, apertür tipi, ölçü ve şekli göz önünde bulundurularak yapılır. Polen yapısının belirlenebilmesi için ışık mikroskopuyla analiz yapılmıştır. Polen teşhislerinde x10 ve x40 ve x100'lük objektif kullanılır. Çalışmada lamelin 18x18 mm²'lik her yeri taranmıştır. Polenlerin kaynağı belirlenirken birçok kaynaktan (Aytuğ vd 1971; Erdtman 1969; Moore vd 1991; Faegri ve Iversen 1989), Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında desteklenen bazı projeler bünyesinde hazırlanan referans polen preparatlarından, Bingöl Üniversitesi Herbariumu, Hacettepe Üniversitesi Polen Herbariumu'ndan ve sahada yapılan çalışmalarda alınan numunelerdeki referans preparatlardan yararlanılmıştır. Belirlenen polenlerin fotoğrafları, mikroskopta, X100'lük objektif büyütmesinde çekimi yapılmıştır. Polen deskripsiyonlarında Punt ve ark. (1994)'nın terminolojisinden destek sağlanmıştır.



Şekil 3.3. Polen analizi için hazırlanma aşamaları

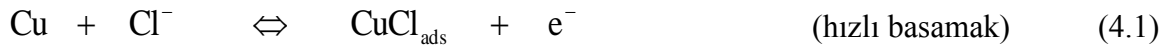
3.4. Bazik-fuksinli Gliserin-jelatin Hazırlanması

42 mL'lik saf suya 7 g jelatin eklendikten sonra 2 saat bekletilerek jelatinin çözülmesi sağlanmış, sonra 50 mL gliserin ilave edildikten sonra homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışımın deforme olmaması için 0,5 g karboksilik asit eklenmiş ve polenlerin daha kolay bir şekilde tespit edilebilmesi için birkaç damla bazik fuksin eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 15 dakika yüksek sıcaklıkta olmayacak şekilde su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanmış olan çözelti petri kaplarına ince bir tabak olacak şekilde koyularak soğumaya bırakılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. .Bakırın %3,5 NaCl Çözeltisinde Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri

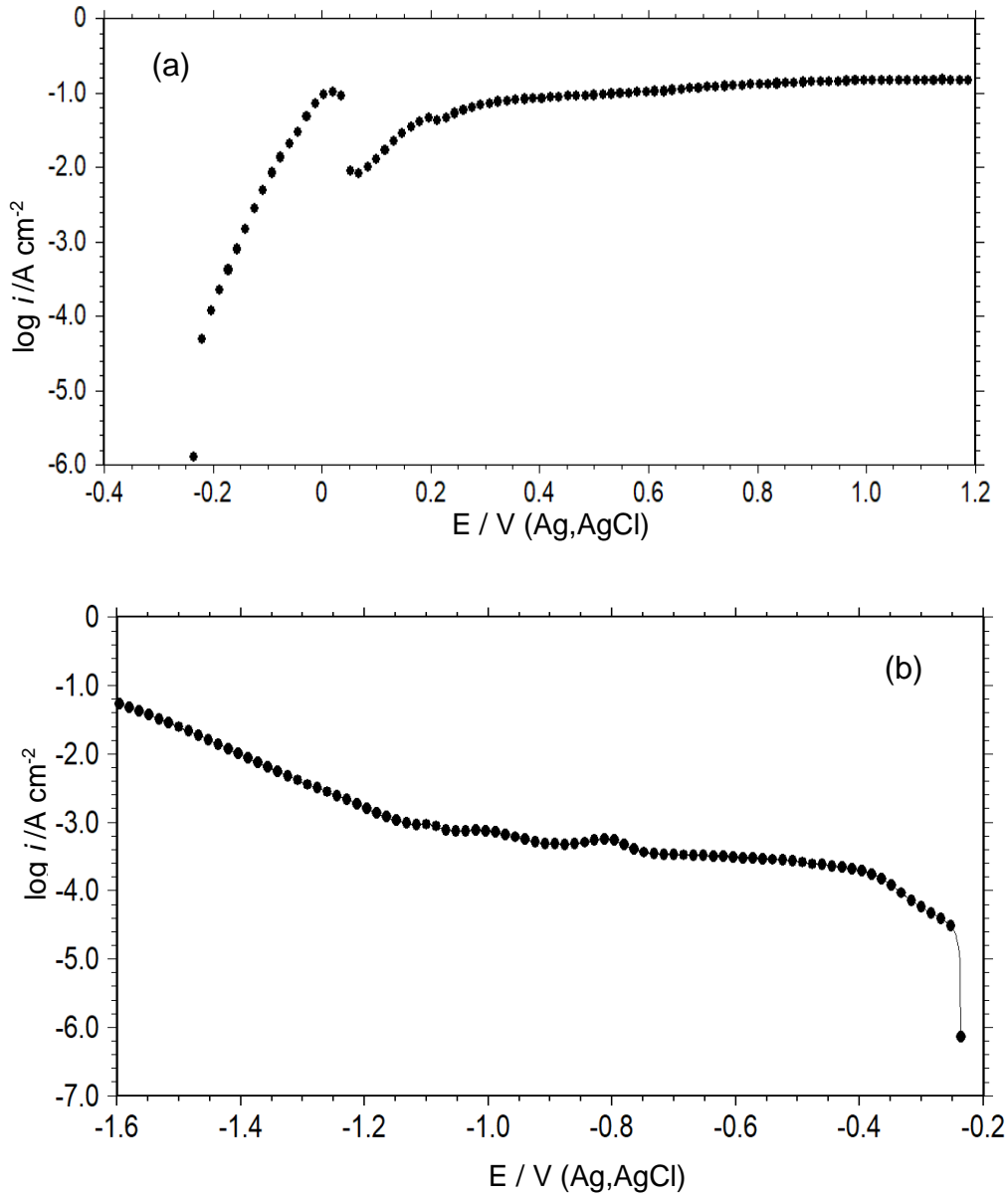
Bakır NaCl gibi klor içeren ortamlarda anodik reaksiyon sonucunda öncelikle Cu(I)'e, sonrasında C(II)'ye yükseltgenmektedir (Sherif vd 2006; Antonijevic vd 2009; Zhang vd 2009). NaCl çözeltisi içerisindeki bakırın anodik reaksiyonları eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmiştir (Liao vd 2011).



CuCl₂ kompleksi oluştuktan sonra bakır çözünerek Cu(II), bakır oksit veya hidrosiklorüre yükseltgenmektedir. Geri dönüşteki tarama esnasında ise bakır yüzeyine adsorplananan CuCl metalik bakır yüzeyine indirgenmektedir. İlgili reaksiyon eşitlik 4.3 verilmektedir.



Cu elektrotu 1 saat sonunda dengeye geldikten sonra %3,5 NaCl çözeltisinde anodik ve katodik yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin ölçümleri elde edilmiştir (Şekil 4.1a ve b). Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda E_{ocp} değeri -0,236 V'tur. Açık devre potansiyelinden anodik potansiyellere gidildikçe (Şekil 4.1a) anodik akımın hızının arttığı görülmektedir. Eğrideki akım artışı Cu/Cu(I)'dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Eğriden belirgin olarak doğrusal Tafel bölgesinin oluştuğu net bir biçimde göstermektedir. Eğrideki doğrusalığın değişimi bakırın çözünmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Bakır metalinin inhibitör içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen yarı logaritmik anodik (a) ve katodik (b) akım-potansiyel eğrileri

Eğriden görüldüğü üzere potansiyel artışıyla yaklaşık 0,02 V'ta bir pik meydana gelmektedir. Oluşan bu pikin akım yoğunluğu 103 mA cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelden itibaren çözünürlüğü az olan CuCl 'ün yüzeyini belirli bir süre kapatarak bir koruma sağlamış ve akım düşmüştür. Fakat daha yüksek potansiyelerde CuCl_2 oluşmasıyla akım tekrar yükselmiştir. Ortalama +0,2 V potansiyelinde ikinci bir pik gözlenmiştir. Oluşan pikin akım yoğunluğu $45,97 \text{ mA cm}^{-2}$ 'dir. Cu(II) iyonlarının oluşması ile akım yoğunluğunda da artış gözlenmiştir.

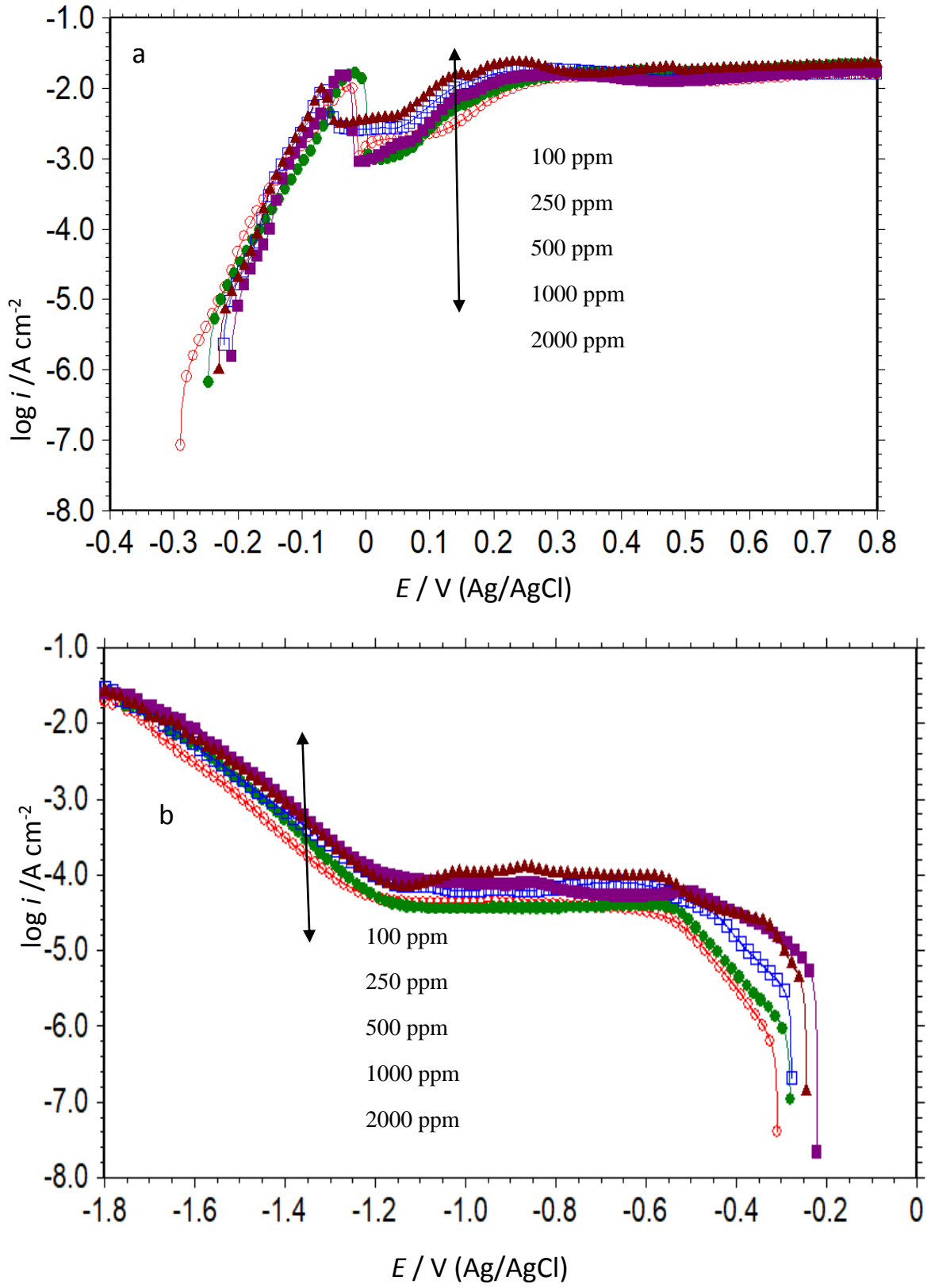
%3,5 NaCl çözeltisinde saf bakırın 1 saat sonunda elde edilen yarı logaritmik olarak katodik ölçümünün akım-potansiyel eğrisi 4.1b'de gösterilmiştir. Saf bakır elektrotunun potansiyelinin açık devre potansiyelinden katodik potansiyellere doğru arttırılmasıyla akımda doğrusal bir biçimde artışı gözlenmiştir. Çünkü çözelti içerisindeki çözülmüş oksijenin indirgenmesi gerçekleşmektedir.

Katodik eğride Tafel davranışı görülmemiştir (Teorik açıdan incelendiği açık devre potansiyelinin 50 mV aşırı gerilim olduğu andan akımın 10 kat arttığı alanda doğrusal bir alan görebilmektir). Bu yüzden bakır katodik bölgede oksijen gazı indirgenmesinden kaynaklı Tafel davranışı sergilememektedir.

Katodik bölgede düşük potansiyelde reaksiyon bakırın indirgenmesi nedeni ile aktivasyon kontrolüyle gerçekleşmektedir. Ortalama -0,4 V ile -1,175 V potansiyel aralığında akım yoğunluğunun neredeyse değişmediği gözlenmiştir. Bu tutum bakır yüzeyinde gerçekleşen tepkimenin oksijen gazının çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonu kontrolündedir. Bu çözeltide bakırın reaksiyon hızını, oksijenin moleküllerinin %3,5 NaCl çözeltisinde çözülerek elektrot yüzeyine difüzyon hızı belirlemektedir. -1,175 V'tan itibaren hidrojen gazının oluşumundan dolayı akımın tekrar artışı gözlenmiştir (Solmaz ve Demir 2017).

4.2. İnhibitör İçeren Ortamda Bakırın Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğrileri

Çeşitli derişimlerde (2000, 1000, 500, 250 ve 100ppm) polen içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik ve katodik polarizasyon grafikleri Şekil 4.2a ve b'de, bu eğrilerden elde edilen bazı korozyon parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Bakır elektrotun inhibitör içermeyen ortamda hesaplanan E_{kor} değeri -0,236 V'tur. Ortama farklı derişimler polen eklendiğinde, E_{kor} değerlerinin -0,223 V ile -0,293 V aralığında değişmektedir (Şekil 4.2 ve Tablo 4.1). %3,5 NaCl içerisinde farklı derişimlerde polen eklenmesi ile E_{kor} değerleri inhibitör bulundurmayan çözelti ile mukayese edildiğinde daha negatif potansiyellere kaydığı belirlenmiştir. Bu davranış polenin katodik yöndeki reaksiyonu baskın, karma tip inhibitör olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir. İnhibitör içermeyen ortamda i_{kor} değeri 70,75 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Bakır elektrotları farklı derişimlerde polen içeren % 3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen anodik (a) ve katodik (b) akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.2. a ve b verilen farklı derişimlerdeki polen bulunduran çözeltilerde ise akım azalmaktadır. Şekil 4.2’de verilen değerler, ortama inhibitör ilave edilmesi ile anodik metal çözünmesi ve katodik bölgede hidrojen oluşum reaksiyonu da azaldığını göstermektedir. Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi i_{kor} değerleri artan inhibitör derişimi ile azalmıştır. Çözeltide en yüksek polen derişimi için korozyon akım yoğunluğu $6,0 \mu A cm^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. İnhibitörün etkinlik değerleri ise, artan derişimle artığı gözlenmiştir. Potansiyodinamik ölçümlerden belirlenen en yüksek etkinlik 2000 ppm inhibitör eklendiğinde %91,5 olarak hesaplanmıştır. Bunu da çözeltideki polen derişiminin artması, diğer bir deyişle elektrot yüzeyine gelecek olan inhibitör moleküllerinin miktarının artarak, metal yüzeyini korumaya etkisinin daha artması ile açıklayabiliriz. Elektrotlar üzerinde oluşan polen tabakası oksijen indirgenmesini ve hidrojen gazı reaksiyonlarının hızının yavaşlamasını sağlamaktadır. Böylece polen filminin bir bariyer gibi koruma sağladığı, iyonların bakır elektrot yüzey difüzenerek indirgenme hızını düşürerek koruma sağladığı söylenebilir (Solmaz ve Demir 2016).

4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Bakır elektrotunun inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltide 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode ($\log f - \theta$) (b) eğrileri (Solmaz ve Demir 2017;Solmaz vd 2018;Solmaz vd 2021) Şekil 4.3a ve b’de verilmiştir. Eğrilerin oluşturduğu yarım dairelerde x eksini boyunca polarizasyon direnci ölçülmektedir. Şekil 4.3’den Nyquist eğrisinde yüksek frekansın olduğu bölgede bir doğrusallık olurken düşük frekans bölgesinde ise iki lup meydana gelmektedir. Aynı durum Bode diyagramlarında da gözlenmiştir (Şekil 4.3b). Yüksek frekans bölgesinde oluşan lup difüz tabaka direnci ve yük transfer direnci, diğer lup da elektrot yüzeyinden kaynaklanan oksit/hidroksit filmin oluşturduğu dirence karşılık gelmektedir. İkinci lup tam bir yarım daire olarak kapanmadığında korozyon tepkimeleri difüzyon kontrollü olarak değerlendirilmektedir. Şekil 4.4’de ise inhibitörlü ortamlardan elde edilen EIS Nyquist eğrileri verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi, artan derişim ile eğrilerin çapları yani dirençleri de artmıştır.

4.4. Lineer Polarizasyon Direnci

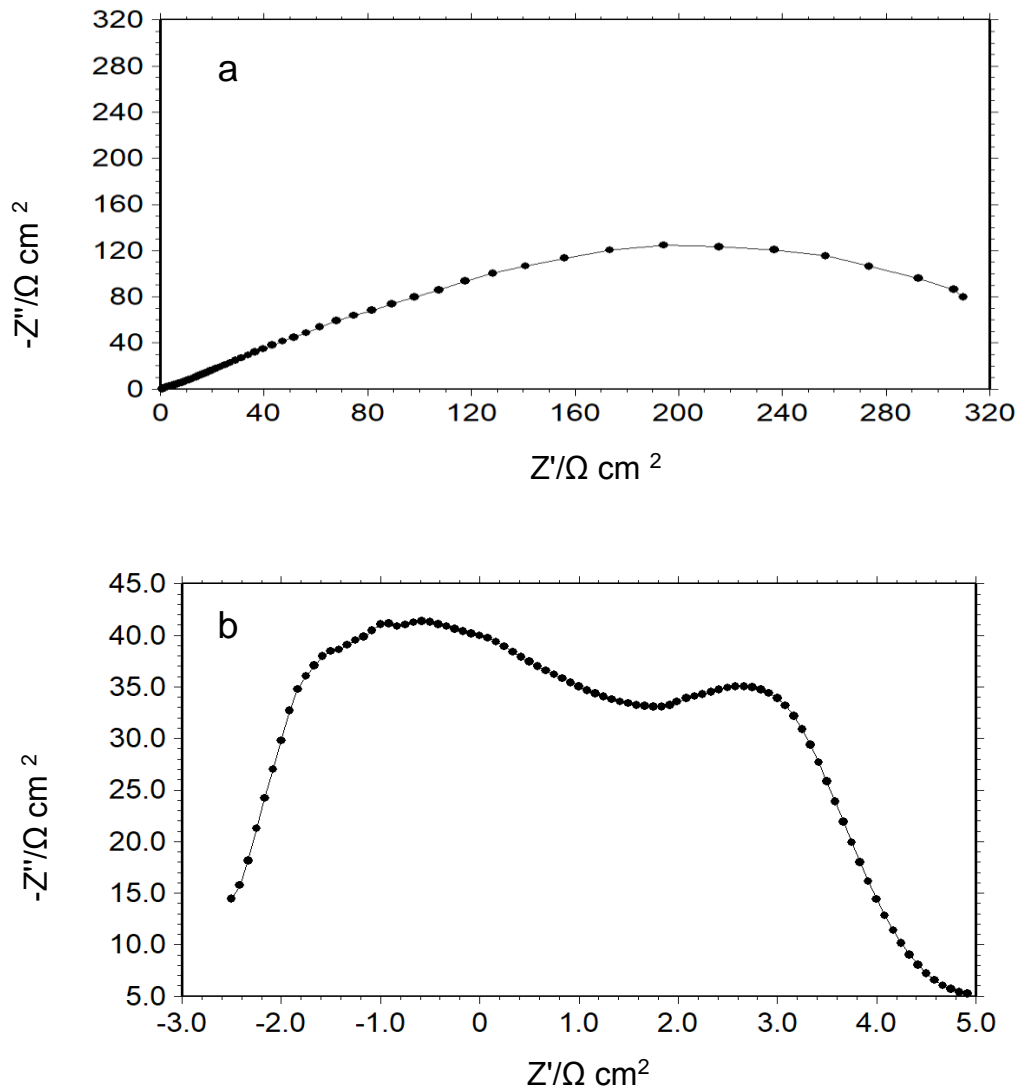
İnhibitör çalışmalarında korozyon dirençlerinin saptanabilmesi için kullanılan tekniklerden bir tanesi de lineer polarizasyon direncidir (LPR). LPR tekniğinde, bakır elektrotunun açık

devre potansiyeli değerine yakın olacak şekilde düşük potansiyel aralığında ölçüm alınarak akım-potansiyel eğrileri alınmıştır. Akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) eşitlik 4.4 'den faydalanılarak bulunmuştur.

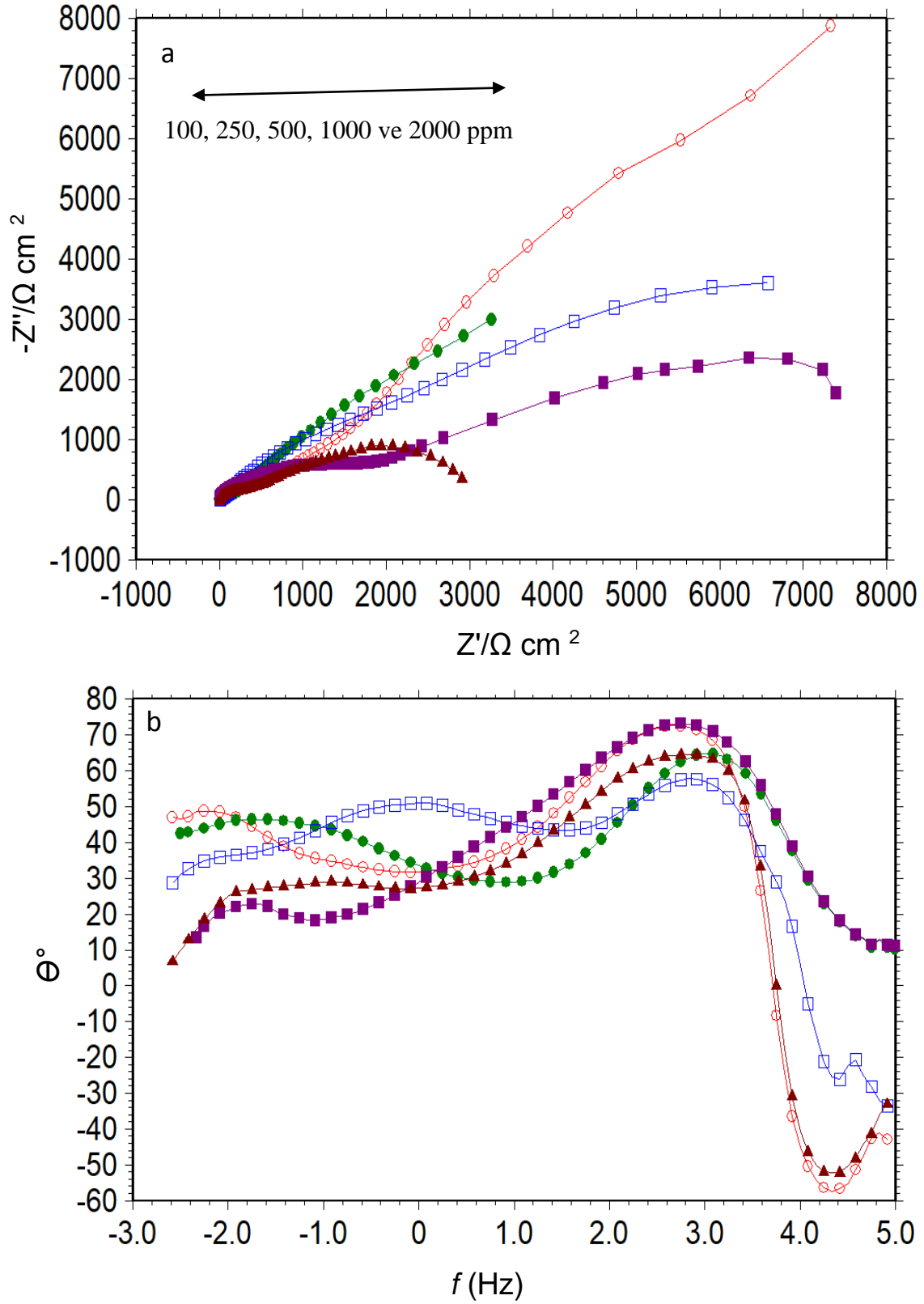
$$R_p = \frac{SdE}{di} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; R_p , elektrotun polarizasyon direnci, S ; yüzey alanı, E ; çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel, i ; düzende oluşan akım olarak ifade edilir.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen R_p değerleri ile inhibisyon etkinlikleri ($\%IE$) hesaplarken eşitlik (4.5)'ten yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Bakır elektrotun inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode ($\log f - \theta$) (b) eğrileri (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021)



Şekil 4.4. Bakır metalinin değişik derişimlerde polen içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode ($\log f - \theta$) (b) diyagramları

$$\%IE = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte, R_p ; inhibitörlü ortamlarda belirlenen polarizasyon direnci, R_p' ; inhibitörsüz ortamlarda belirlenen polarizasyon direncidir.

LPR yöntemi ile %3,5 NaCl çözeltisinde Cu'nun polarizasyon direnci $188 \Omega \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018).

Tablo 4.1. Farklı derişimlerde polen içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde LPR tekniğı ile belirlenen R_p ve %IE değerleri

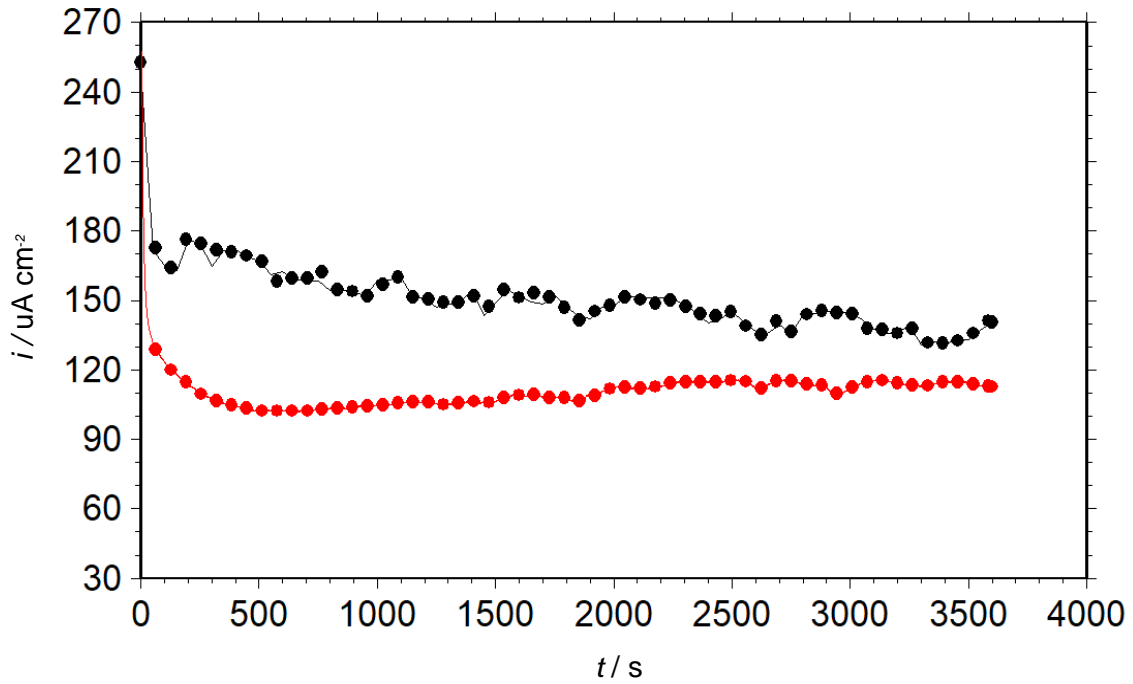
	C (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$E\%^*$
Cu*	-	188	
Polen	100	2266	91,7
	250	2551	92,6
	500	2727	93,1
	1000	2906	93,5
	2000	3855	95,1

*Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021

Tablo 4.1'de farklı derişimlerde polen içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma süresi sonunda Cu elektrot için hesaplanan R_p değerleri ve bu değerlerden elde edilen %IE değerleri verilmiştir. Tablo 4.1'de açıkça görüldüğü gibi, inhibitör derişimi artıkça, direnç değerleri ve buna bağılı olarak etkinlik değerleri artmaktadır. Etkinliklerin, artan derişim ile artması, ortamda bulunan daha fazla inhibitör molekülünün bakır metalinin yüzeyine tutunması ile açıklanabilir. Bununla birlikte, inhibitör molekülleri metal yüzeyini kaplayarak metal ile çözelti arasında bir bariyer etkisi gösterip metalin korozyonunu yavaşlatmaktadır.

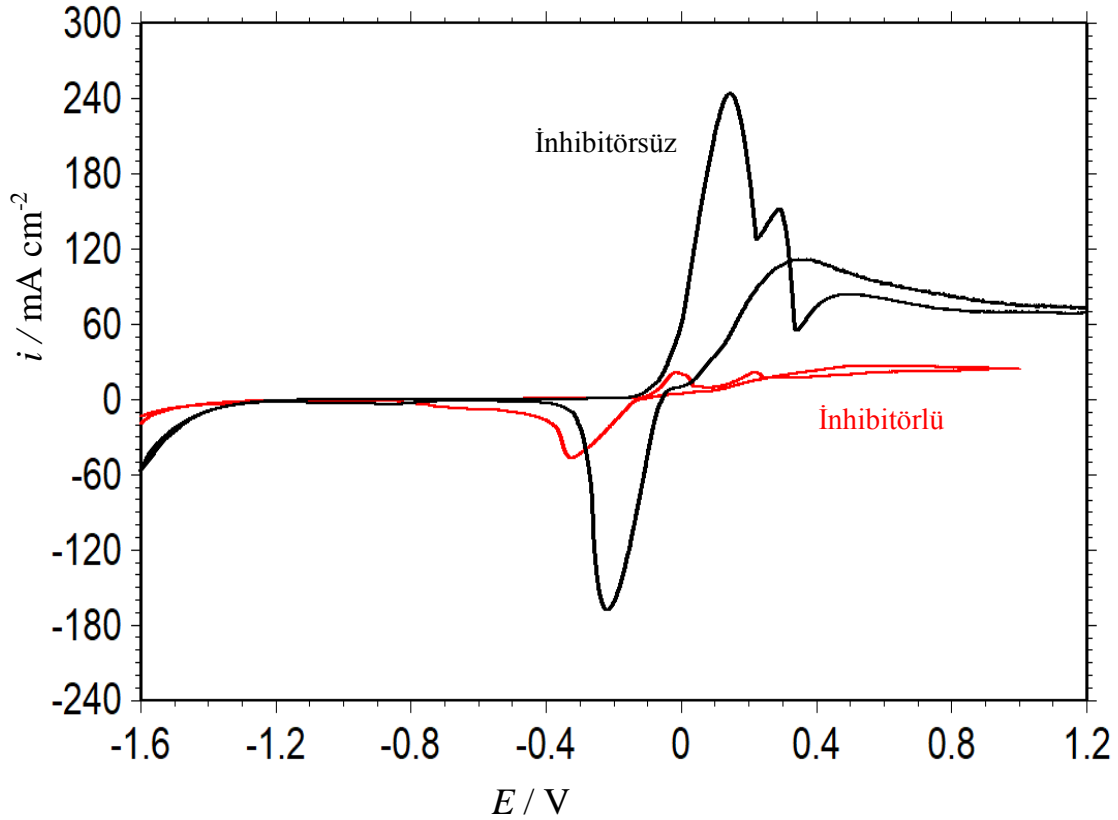
4.5. Elektrot Yüzeyindeki Filmin Kararlılığı

Metal yüzeyinde korozif ortamlarda oluşan filmlerin kararlılıkları kronoamperometri (CA) ve dönüşümlü voltammetry (CV) teknikleri ile belirlenebilir. Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında -0,1 V sabit potansiyel uygulanarak elde edilmiş kronoamperometri eğrileri Şekil 4.5' de verilmektedir.



Şekil 4.5. Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir, 2017; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında -0,1 V sabit potansiyel uygulanarak elde edilmiş kronoamperometri eğrileri

Şekil 4.5'den görüleceği gibi, inhibitör içermeyen ortamda CA eğrisinin, daha yüksek akım yoğunluğundadır. Bu eğride akım yoğunluğunun zamanla kararlı olmadığı görülmektedir. Ortama inhibitör eklendiğinde ise akım yoğunluğu değeri düşmekte, CA eğrisi ise neredeyse sabit kalmaktadır. Bu verilerden, 2000 ppm polen içeren %3,5 NaCl çözeltisinde, Cu'nun elektrokimyasal olarak son derece kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.6. Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (Tarama hızı: 10 mV/s)

Cu'nun inhibitör içermeyen (●) (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (Tarama hızı: 10 mV/s) Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, inhibitör içermeyen ortamda Cu elektrot için iki farklı bölgede (0,145 V ve 0,300 V) oksidasyon pikleri oluşmuştur. Bu piklerin akım yoğunluğu değerleri sırasıya, 244,5 mA cm⁻² ve 137 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Bu durum, Cu'nun ilk önce Cu(I)'e daha sonra Cu(II)'ye dönüşmesi ile açıklanabilir. Geri yönlü taramada ise -0,240 V'ta gözlemlenen pik (188,4 mA cm⁻²) bakır iyonlarının metalik bakıra indirgenmesi olarak ifade edilebilir. İnhibitörlü ortamda elde edilen CV eğrileri, inhibitör içermeyen ortam ile kıyaslandığında ise akım yoğunluğu değerlerinin oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum, %3,5 NaCl çözeltisinde Cu metalinin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin, metal yüzeyinde oluşan inhibitör film ile engellendiğini göstermektedir.

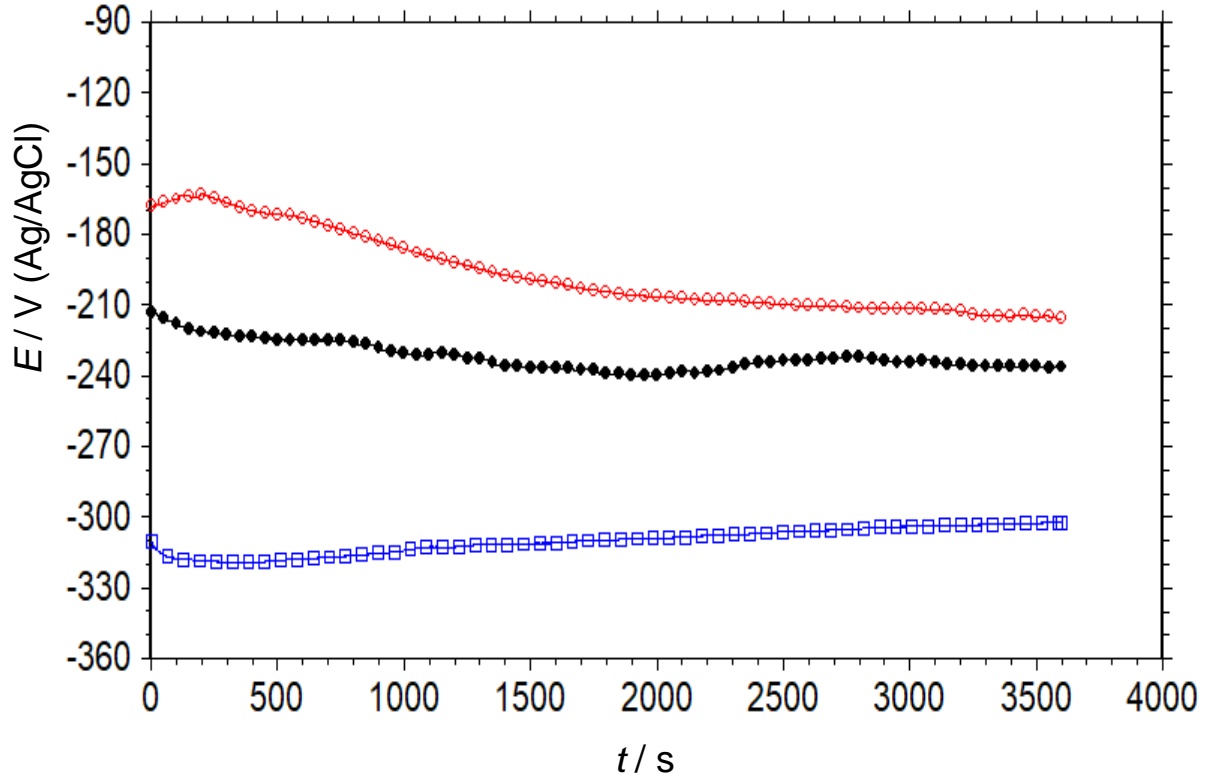
4.6. Solhan Poleninin Kullanıldığı İki Koruma Yönteminin Karşılaştırılması: Korozyon İnhibitörü ve Kendi Kendine Biriken Tek Tabaklı Film Uygulamaları

Daha önce de değinildiği gibi metallerin korunmasında değişik yöntemler uygulanmaktadır. Organik filmler de en yaygın olarak inhibitör şeklinde uygulanmaktadır. Bu çalışmanın özünde de Solhan poleninin bakırın korunmasında inhibitör etkisi incelenmiştir. Polimerleşebilen organik moleküller ise polimer uygulamaları ile metallerin korunmasında kullanılmaktadır. Organik maddelerin uygulandığı ve son zamanlarda popüler olmaya başlayan bir diğer yöntem de kendi kendine biriken tek tabaklı filmlerdir (SAM). Solhan bölgesinden toplanan polenlerin bakır yüzeyinde hazırlanan Polen-SAM filmlerin karakterizasyonu ve koruma etkileri proje ekibinin görev aldığı başka bir projede yapılmıştır (Solmaz vd 2021). Proje önerisinde de ifade edildiği gibi bu projede elde edilen inhibitör uygulamaları Polen-SAM verileri ile kıyaslanarak yöntemin etkinliği ve ekonomikliği gibi hususlar tartışılmıştır. Kaplanmamış Cu ile ilgili bulgular proje ekibi tarafından daha önce rapor edilmiştir (Solmaz ve Demir 2017; Solmaz vd 2018).

Aşağıda her iki yöntemde optimum koşullarda elde edilen bulgular kıyaslanmış ve tartışılmıştır.

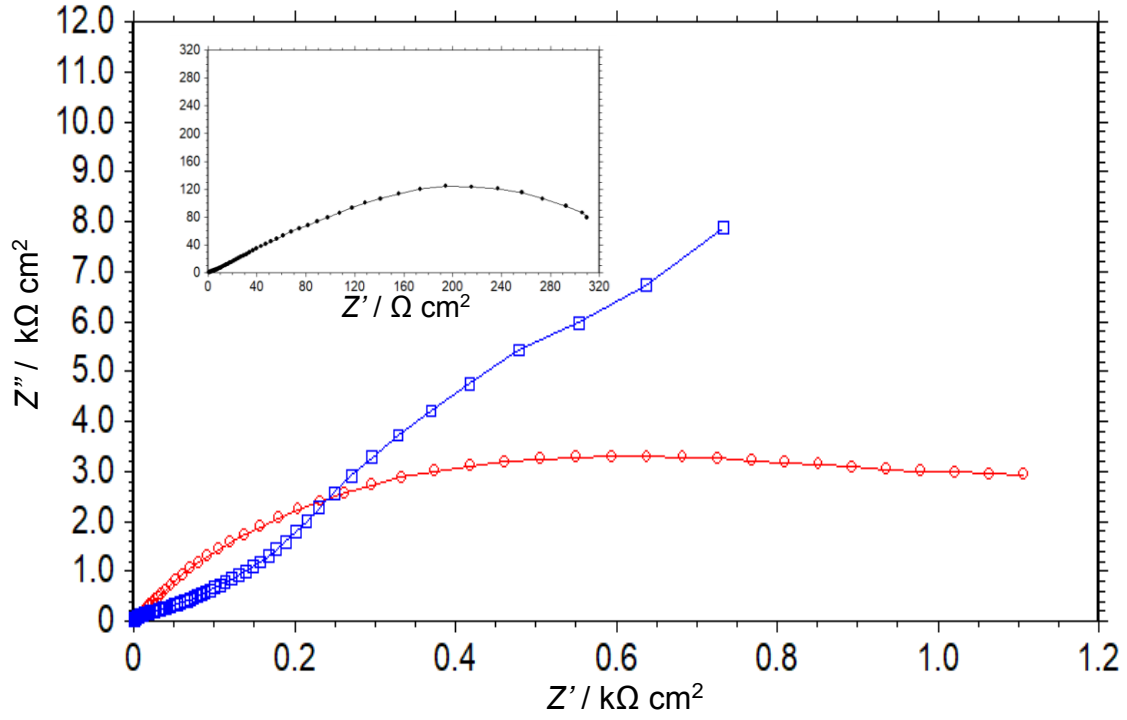
Solhan ilçesinden toplanan polenler su ile ekstrakte edilmiş ve 1000 ppm polen içeren su içerisinde 24 saat bekletme ile hazırlanan P-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi, açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri ve anodik akım-potansiyel (potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, PPE) eğrileri Şekil 4.7-4.9'da verilmiştir. Şekil 4.7'de verilen eğriler incelendiğinde, açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri incelendiğinde; Polen-SAM filmi uygulamasında açık devre potansiyeli kaplanmamış bakıra göre daha soy potansiyellere kaymıştır. Bu değişim, SAM uygulamasında filmin daha çok fiziksel bariyer etki ile koruma sağladığını ve daha çok anodik mekanizmaya etki ettiğini göstermektedir. 2000 ppm inhibitör içeren ortamda elde edilen açık devre potansiyelleri inhibitör içermeyen ortama göre daha negatif değerlere kaymıştır. Dolayısı ile inhibitörün metalin yüzeyine adsorplanarak daha çok katodik mekanizmaya etki etmektedir. Her iki koruma yönteminde de 1 saat sonra bakır yüzeyindeki filmin kararlı olduğu, inhibitör filminde ise daha yüksek kararlılık gösterdiği görülmektedir. İnhibitörde daha yüksek kararlılık ortamda bulunan inhibitör

moleküllerinin aktif olarak çözünen veya deforme olan bölgelere hemen adsorplanarak filmi kararlı hale getirdiğini göstermektedir.

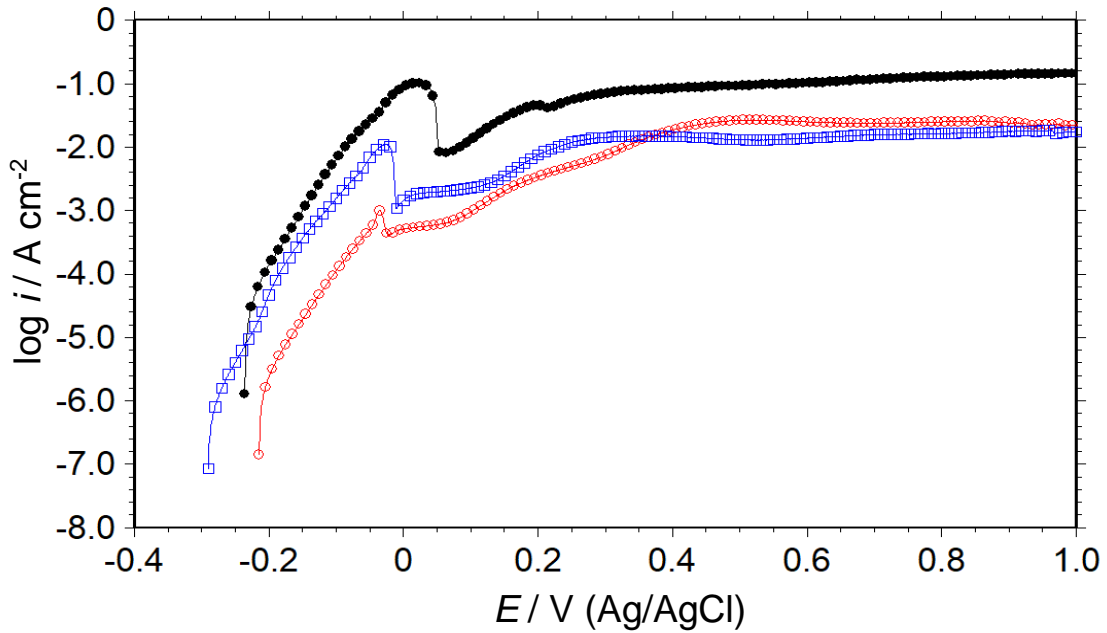


Şekil. 4.7. Kaplanmamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat süresince kaydedilen açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri

İki yöntemde bakır elektrot için elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8’de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, her iki yöntemin de bakırı son derece koruduğu ve iki yöntemin de pratik uygulamalarda kullanılabileceği görülmektedir. Polen-SAM film uygulamalarında neredeyse kapanan bir eğri oluşmuştur. Bu da SAM uygulamasında filmin yüzeyde sıkı bir şekilde tutunduğunu ve yük transfer direnci kontrollü bir mekanizma ile koruma sağladığını göstermektedir. İnhibitör uygulamasında ise açılı ve neredeyse Warburg(yarım daire) impedansı gözlenmiştir. Bu davranış, inhibitör uygulamasında film yüzeyde koruyucu bir film oluşturmaktadır. Açılı bir eğri oluşması bu yöntemde korozyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Her iki yöntem de son derece etkilidir. Ancak, SAM film uygulaması biraz daha etkilidir. Diğer yandan inhibitör uygulaması daha pratiktir.



Şekil.4.8. Kaplanmamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri



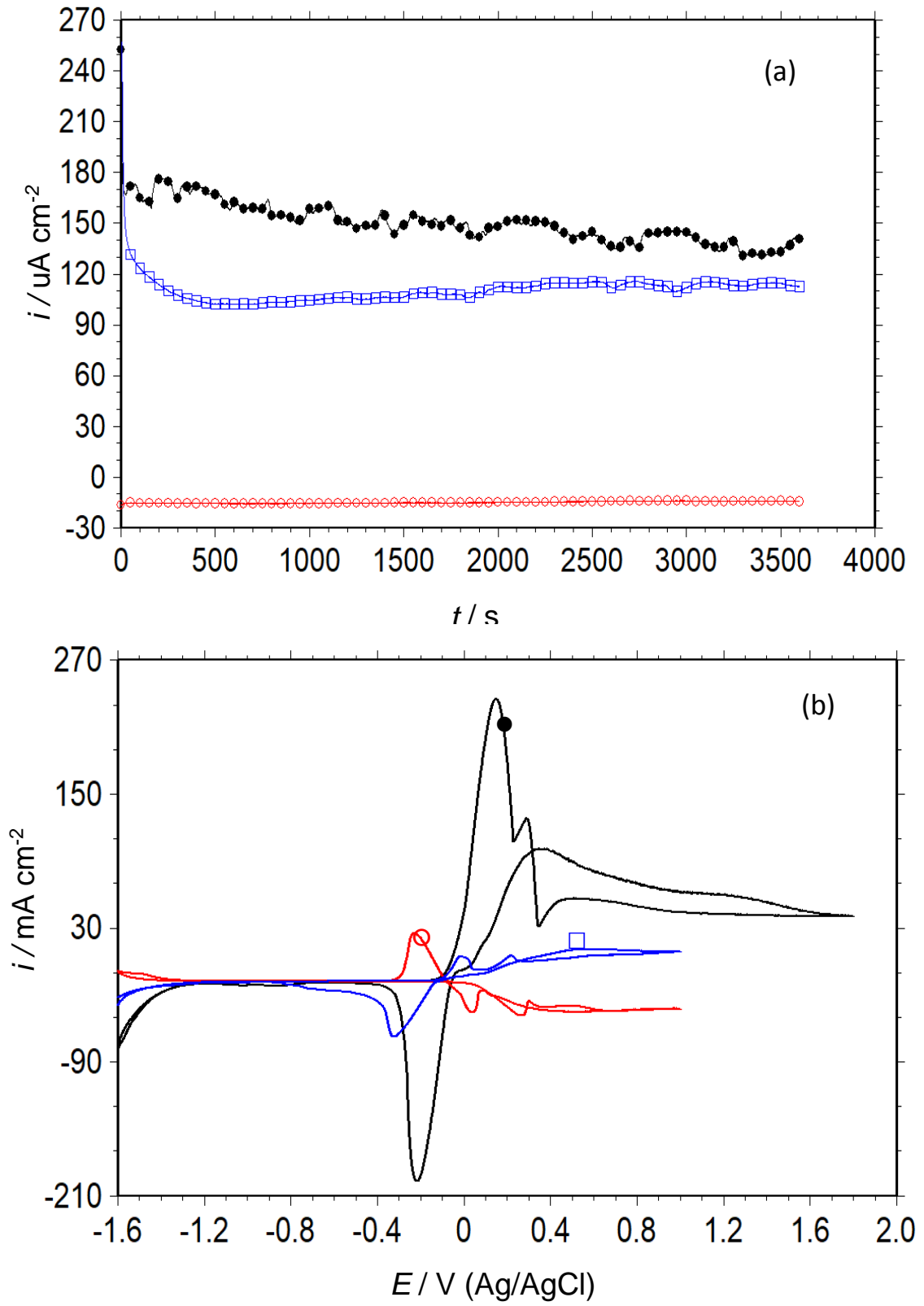
Şekil.4.9. Kaplanmamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen yarı logaritmik anodik akım-potansiyel eğrileri

İki yöntemin kıyaslaması yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ile de incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil.4.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen veriler

incelendiğinde kaplanmamış ve inhibitör içermeyen yani herhangi bir koruma yöntemi uygulanmamış bakır ile kıyaslandığında bütün potansiyelerde iki yöntemde de anodik akımın azaldığı görülmektedir. Anodik akım bakırın çözünmesine yani korozyonuna karşılık geldiğinden iki yöntem de bakırın pratik uygulamalardaki korumasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Her iki yöntemde de benzer davranışlar gözlenmiştir. Buna karşın, SAM uygulaması EIS ölçümlerinden de görüldüğü gibi daha etkilidir. Bununla birlikte inhibitör uygulaması daha pratiktir. Genel olarak değerlendirildiğinde her iki koruma yöntemi oldukça yüksek etkinliğe sahip olup pratikte kullanılabilir.

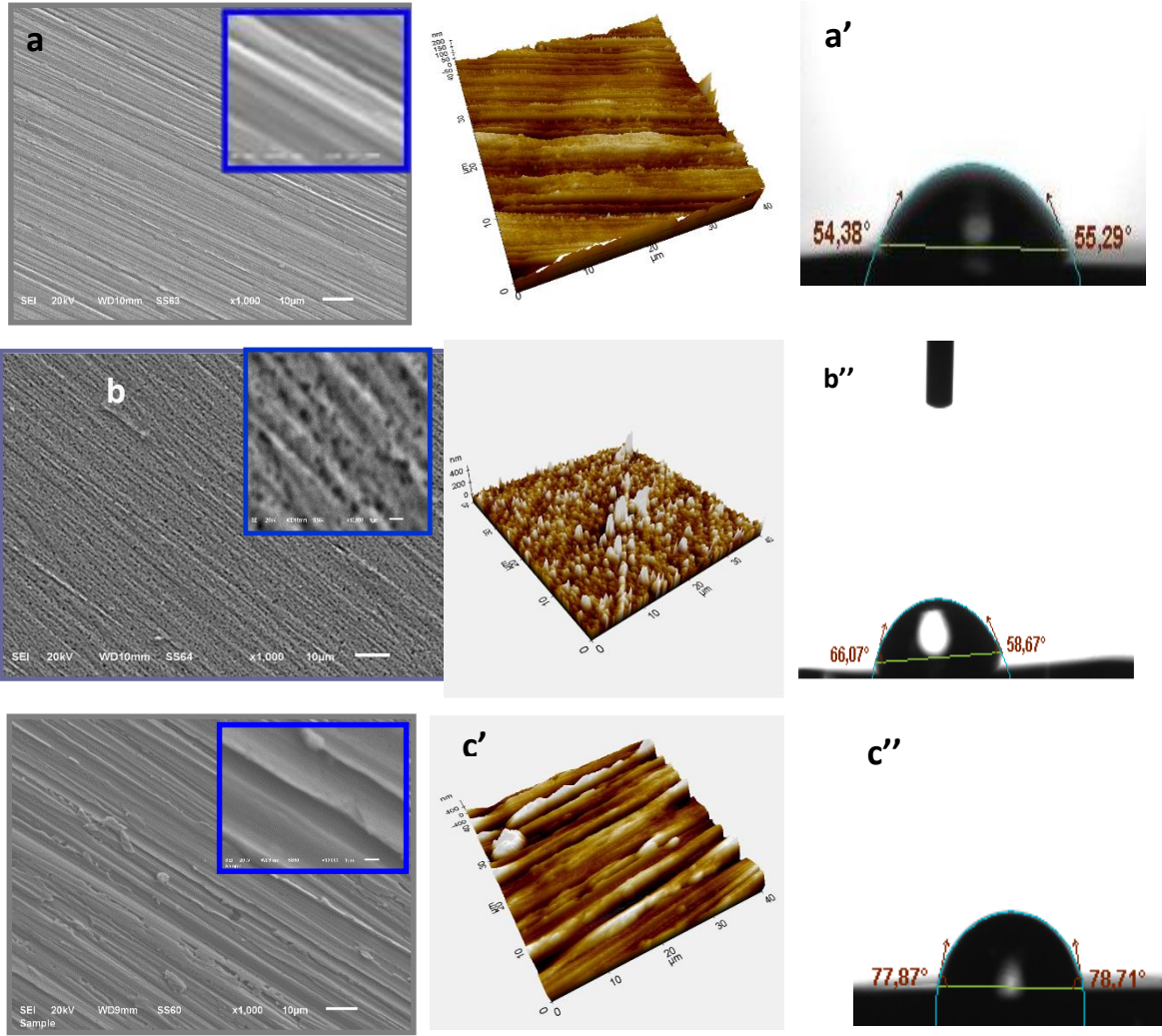
Metal yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı ve yöntemin koruma etkisinin zamanla değişimi pratik uygulamalarda önemlidir. Bu nedenle de iki yöntemde bakır yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Bakırın aktif çözünme potansiyeline denk gelen $-0,1$ V'ta elde edilen eğriler Şekil 4.10a'da verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde her iki yöntemde de metal yüzeyinde oluşan film oldukça kararlıdır. SAM filmi daha yüksek koruma ve kararlılığa sahip olup yukarıda verilen tekniklerle uyumludur.

Benzer eğriler CV ölçümlerinde de elde edilmiş ve Şekil 4.10b'de verilmiştir. Her iki yöntemde de hem anodik hem katodik akımların azalması iki yöntemin koruma etkinliğinin yüksek olması ile açıklanabilir. SAM uygulamasında akımın daha düşük olması bu yöntemin daha iyi koruma sağlamasından kaynaklanmaktadır. Ancak, yukarıda da ifade edildiği gibi inhibitör uygulaması SAM film uygulamasından daha pratiktir. Her iki yöntem de koruma açısından pratikte önemli ve uzun süre kullanılabilir.



Şekil 4.10. Kaplanmamış bakır Cu (●) (Solmaz vd, 2018), Solhan Polen-SAM kaplanmış Cu (Solmaz vd, 2021) (○) ve 2000 ppm Solhan Poleni içeren ortamda (□) bakırın %3,5NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0.1 V'ta elde edilen kronoamperometri eğrileri (a) ve dönüşümlü voltamogramlar (b)

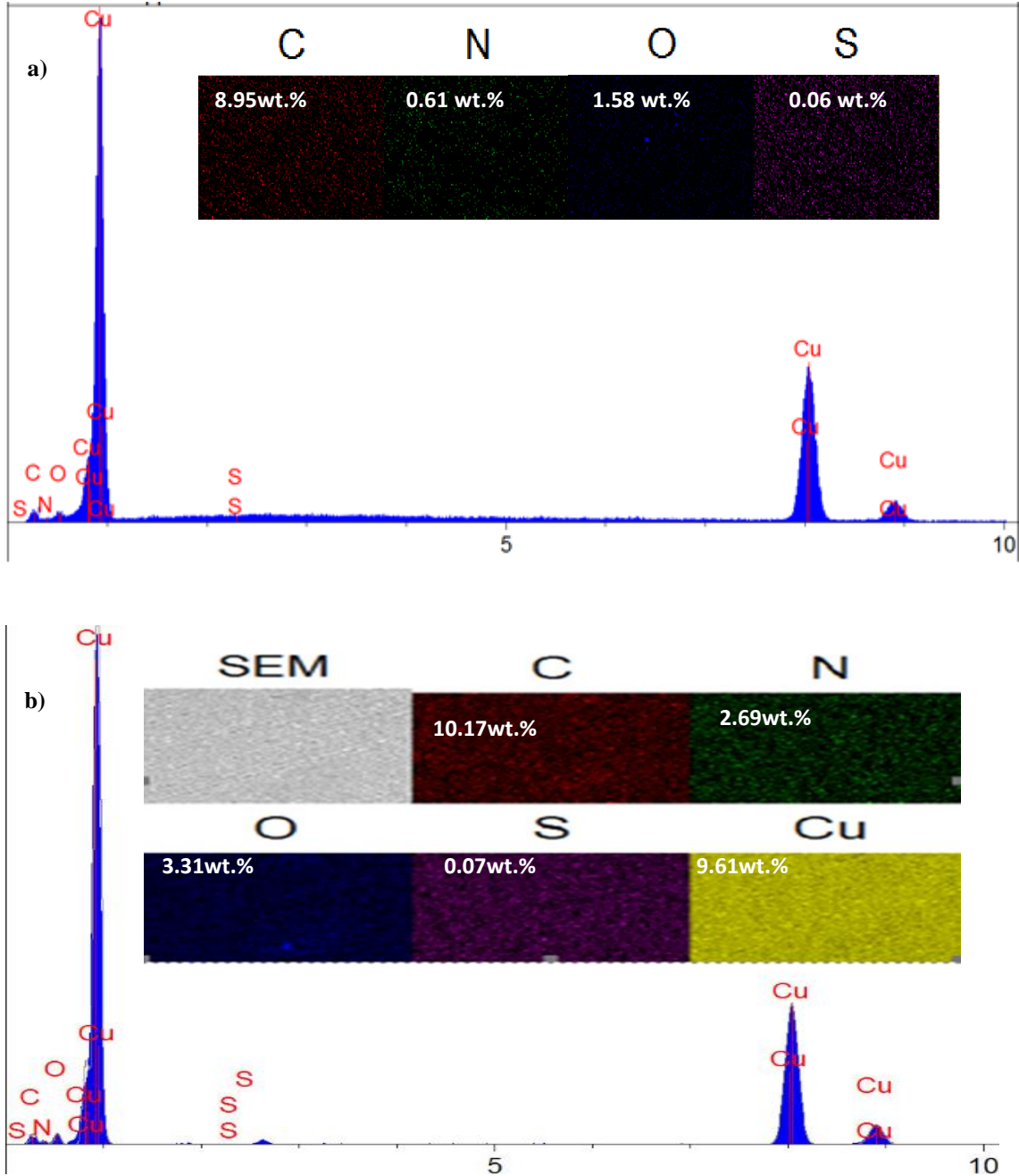
Kaplanmamış bakır ile kıyaslandığında SEM ve AFM görüntülerinden açık bir şekilde görülebileceği gibi, inhibitörlü ortam ve Polen-SAM filmi ile bakır yüzeylerinin tamamen farklıdır. Bu durum, metal yüzeyinin her iki durumda da kaplandığını göstermektedir. Temas açısı ölçümlerine bakıldığında, en yüksek açı değerinin Polen-SAM elektrotta olduğu görülmektedir. Bu yüzeyin hidrofobikliğin artması ile açıklanabilir.



Şekil 4.11. Bakır elektrotun inhibitör içermeyen (Solmaz ve Demir, 2017; Solmaz vd, 2018; Solmaz vd 2021) ve 2000 ppm polen içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda alınmış bakır elektrodun ve P-SAM elektrodun (Solmaz vd 2021), SEM görüntüleri (a, b, c), AFM görüntüsü (a', b', c') ve temas açısı ölçümleri (a'', b'', c'')

P-SAM filmlerin EDX spektrumu (a), 2000 ppm filmlerin EDX spektrumu (b) (Şekil 4.12) verilmiştir. N ve S (sadece P moleküllerinden gelen) piklerinin gözlenmesi filmlerin varlığını ispatlamaktadır. EDX haritalama grafikleri ise filmin metal yüzeyinin tamamında homojen olarak dağıldığını ve oldukça sıkı olduğunu göstermektedir. Kaplı elektrotta

filmin temas açısının artması yüzeyin hidrofilik özelliklerinin film modifikasyonu ile azaldığını polen içindeki moleküllerin metal yüzeyine daha çok hidrofilik gruplardan bağlandığını göstermektedir. Temas açılarının çok yüksek olmaması ileri modifikasyon işlemleri için bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

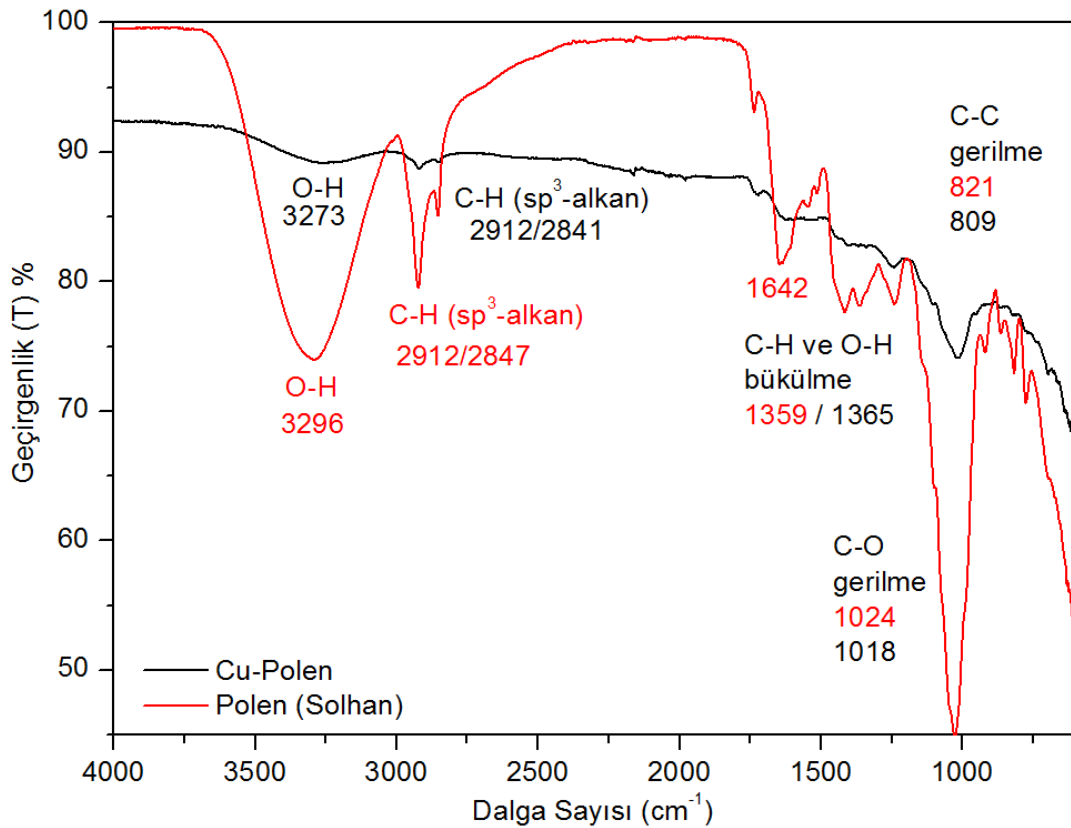


Şekil 4.12. a) P-SAM filmlerin EDX spektrumu b) 2000 ppm filmlerin EDX spektrumu

4.7. Spektroskopik Analiz

Polen, propolis, arı sütü ve bal gibi arı ürünleri günümüzde tamamlayıcı ve alternatif tıbbın bir kolu olan apiterapide oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu önemli arı ürünlerinden polen, çiçekli bitkiler tarafından üretilen ve arılar tarafından toplanan ince sarı-kırmızı toz benzeri bir maddedir (Basim vd 2006); çiçek poleni, bal nektarı ve arılardan gelen tükürük maddelerinin aglütinasyonundan kaynaklanır (Almeida vd 2005). Arı polenin kimyasal bileşimi, bitki kaynağı, coğrafi köken, mevsimsel koşullar ve arı faaliyetleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Nogueira vd 2012; Gardana vd 2018). Polenin ana bileşenleri şunlardır: proteinler (Almeida vd 2005; Gardana vd 2018), karbonhidratlar (Gardana vd 2018; Araújo vd 2017), lipidler (Gardana vd 2018; Araújo vd 2017), amino asitler (Gardana vd 2018; Araújo vd 2017), polifenoller (Gardana vd 2018) ve karotenoidler (Gardana vd 2018). Polen bileşimi, ortalama konsantrasyonlarda şekerlerden (%40), amino asitler (%10) dahil olmak üzere proteinden (%23) ve lipitlerden (%10) oluşur. Öte yandan, Flavonoidler ve fenolik asitler olmak üzere iki ana bileşik grubundan oluşurlar (Wu vd 2018). Flavonoidler, flavonlar, flavonoller, flavanonlar, flavanonoller, flavanoller, antosiyaninler ve kalkonlar ile izoflavonlar ve neoflavonoidler gibi çeşitli alt grupları içeren polifenolik yapının bitki türevleridir (Oroian vd 2020). Tez çalışmanın bu kısmında, polen (Türkiye, Bingöl-Solhan) karışımından su içerisinde oluşturulmuş polen ekstraktının bakır (Cu) elektrot yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi ile elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları üzerinden bağlanmanın morfolojisi incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, çalışmalarda kullanılmak üzere kullanılan polen (Türkiye, Bingöl, Solhan) numunesinin FTIR spektrumları alınarak yapısında bulunan ana grupların tespitini yaparak, literatür (Dos Anjos vd 2017, Castiglioni vd 2019) verileriyle karşılaştırılması sonucunda Bingöl, Solhan menşeli polen örneğinin yapısının belirlenmesi hedeflenmiştir. Polen örneklerine ait ATR ile alınmış FTIR spektrumları incelendiğinde; birbirine büyük oranda benzerlikler gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.12). Buna göre, hidroksil gruplarına bağlı olarak 3296 cm^{-1} 'de ki yayvan O-H gerilme bantları görülmektedir (Kothai vd 2014). FTIR spektrumuna bakıldığında, $2912\text{-}2947\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik asit, flavonoidler ve etanol gruplarının yapısında bulunan CH, CH₂ ve CH₃ gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan C-H (sp³-alkan ve sp²-alken) gerilme titreşim bantlarının varlığı görülmektedir. Öte yandan, $1412\text{-}1359\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise sırasıyla C-H ve O-H bükülme titreşimiyle ilişkilidir. Yine, 1024 cm^{-1} 'deki bantlar C-O gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 821 cm^{-1} 'deki bantlar ise C-C gerilme

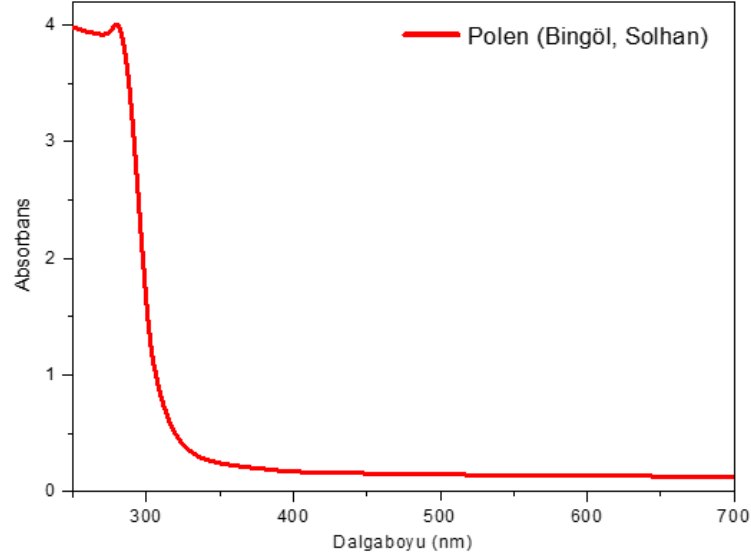
titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Dos Anjos vd 2017, Castiglioni vd 2019). Benzer şekilde polen ile kaplanmış olan bakır yüzeyinin FTIR spektrumu da incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde polen karışımında bulunan flavonoidler, flavonlar, flavonoller, flavanonlar, flavanonoller, flavanoller gibi organik bileşiklerin ana gruplarını ihtiva ettikleri belirlenmiştir. Buna göre, polen ile kaplanmış olan bakır yüzeyinin FTIR spektrumu incelendiğinde öncelikli olarak göze çarpan, 3273 (yayvan pik) cm^{-1} 'de ki O-H gerilmesinden kaynaklanan etkileşim pikinin varlığıdır. Polen kaplı bakır yüzeyinin FTIR spektrumunda polen ekstraktı ile uyumlu bir şekilde, 2912 ve 2841 cm^{-1} (C-H'nin gerilme titreşim bantları), 1365 cm^{-1} (C-H ve O-H bükülme titreşim bantları), 1024 cm^{-1} (C-O gerilme titreşim bantları) ve 809 cm^{-1} 'de (C-C gerilme) bantlarının bulunduğu görülmektedir. Bütün bu bantların varlığı Cu yüzeyinin polen ile kaplandığının somut bir göstergesidir.



Şekil 4.13. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan, H_2O) ekstraktı ve polen kaplı bakır elektrotun FTIR (ATR) spektrumları

Öte yandan, geniş yelpazede analiz çalışmalarının yapılması için polen numunesinin saf su içerisinde UV-Vis spektrumu da alınmıştır (Şekil 4.13). Polen numunesinin UV-Vis

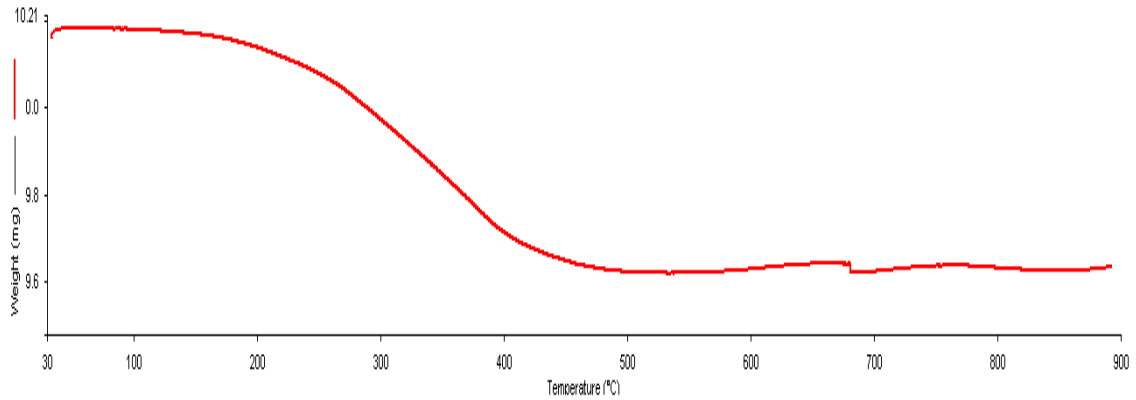
spektrumu incelendiğinde 250-300 nm arasında π - π^* geçişlerine bağlı etkileşim piklerinin varlığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.14. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan) numunesinin saf su içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu

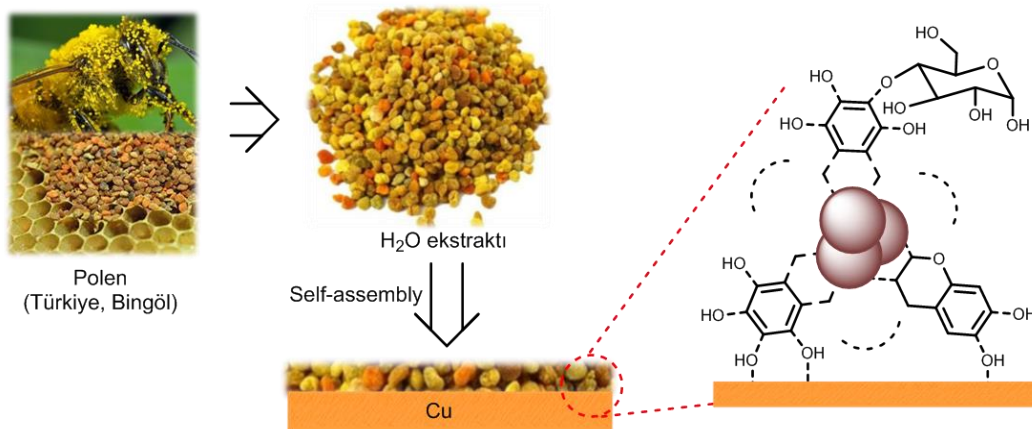
4.8. Termogravimetrik (TGA) Analiz

Polen karışımın bakır (Cu) elektrot yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi ile elde edilen malzemenin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen termogravimetrik (TG) eğrisi Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.14'de polen kullanılarak elde edilen kompozit filmlerinin bozunması gösterilmektedir. Eğri temel olarak iki bozulma aşamasını temsil etmektedir. Genel itibariyle, 190 (~200) °C ile 410 (~400) °C arasında, polen numunesinin bozunmasıyla bağlantılı bir termal bozunma olayının gerçekleştiği görülmektedir (Rocha vd 2012). Sonuç olarak buradan da yola çıkarak malzemenin yanmaya karşı kararlı oldukları söylenebilir (Villalobos vd 2017).



Şekil 4.15. Polen (Türkiye, Bingöl- Solhan) kaplı bakır elektrotların termogravimetre (TGA) eğrisi

Sonuç olarak, polen (Türkiye, Bingöl, Solhan) ve polen kaplı bakır elektrotun FTIR spektrumları ve polen üzerine gerçekleştirilen çalışmalara göre, polen bileşimi, yerel florasına göre değişiklikler gösterse de fenolik ve flavonoid türevleri (Nurhamizah vd 2018, Oliveira vd 2016) genellikle bileşiminin önemli bir parçası olduğu anlaşılmaktadır. Bütün bu veriler ışığında bağlanmanın morfolojisi propolis örneklerinde olduğu gibi aşağıdaki gibi şematize edilebilir (Şekil 4.15)



Şekil 4.16. Polen (Türkiye, Bingöl, Solhan) ekstraktının Cu yüzey üzerinde birikmesi için önerilen mekanizma (Url, anonim)

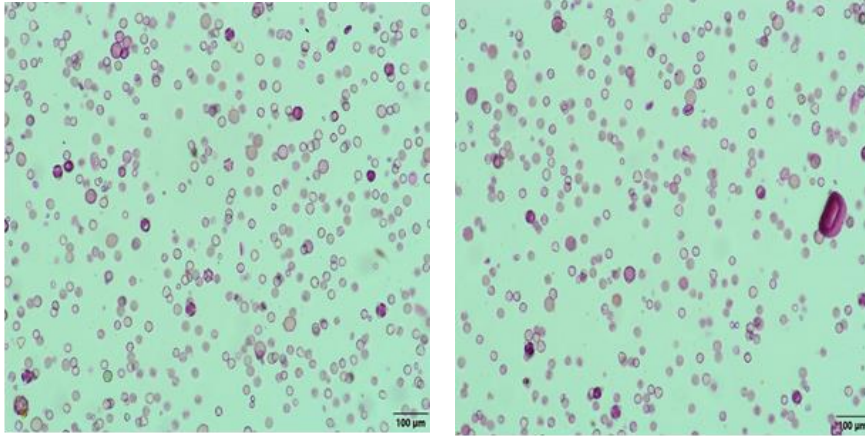
4.9. Polen Analizi

Bu çalışmada, mikroskopik analiz sonucunda, Bingöl Solhan İlçesinden toplanan polenlerden elde edilen preparatlarında; Asteraceae, Boraginaceae, Campanulaceae, Fabaceae, Hypericaceae, Lamiaceae, Papaveraceae, Rosaceae olmak üzere toplamda 8

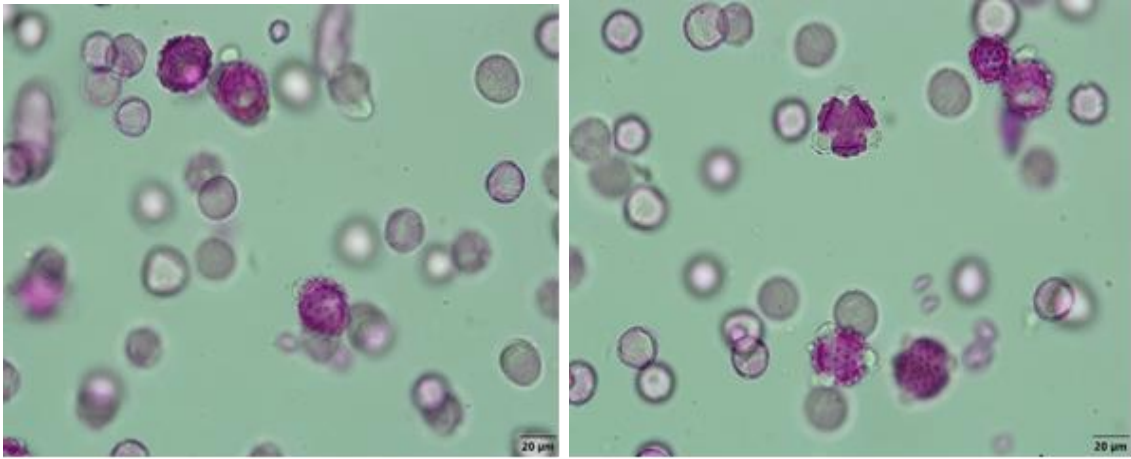
familyaya ait polenler saptanmıştır. Solhan İlçesi'nden toplanan polenleri preparatında 8 familyaya ait 12 bitki taksonunun polenleri teşhis edilmiştir. *Papaver* sp., *Hypericum* sp. cinsine ait polenler sekonder, *Astragalus* sp., *Trifolium* sp., *Xeranthemum* sp. minör, diğer taksonların polenleri ise eser miktarda bulunmuştur (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Solhan bölgesi polen pelet preparatlarında bulunan polenlerin botanik orjini ve peletlerde bulunma oranları

Taxa	%
Asteraceae	
<i>Echinops</i>	1,16
<i>Inula</i>	0,78
<i>Xeranthemum</i>	6,1
<i>Taraxacum</i>	0,15
Boraginaceae	0,78
Campanulaceae	
<i>Campanula</i>	0,15
Fabaceae	
<i>Astragalus</i>	5,83
<i>Trifolium</i>	3,79
Hypericaceae	
<i>Hypericum</i>	45,4
Lamiaceae	
<i>Lamium</i>	0,87
Papaveraceae	
<i>Papaver</i>	32,1
Rosaceae	
<i>Sanguisorba</i>	2,9

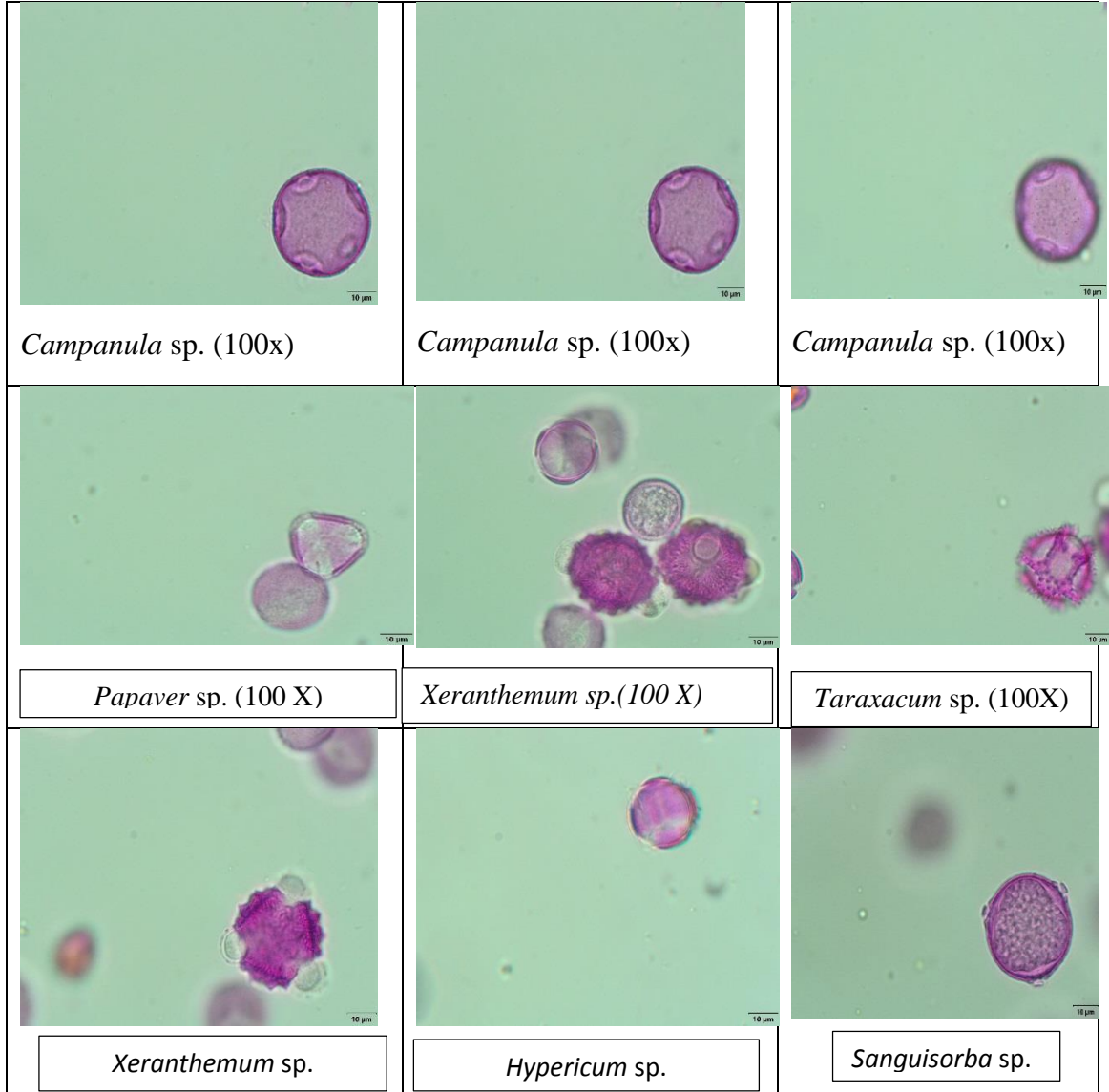


Şekil 4.17 Solhan polenin 10X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları



Şekil 4.18. Solhan polenin 40X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları

Arıların Bingöl Solhan bölgesinde *Papaver* sp. ve *Hypericum* sp. bitkisini tercih ettiği ön görülmektedir (Tablo 4.2) Buradaki baskın tür olarak *Hypericum* sp. ikinci ise sekonder tür *Papaver* sp bakır üzerinde korozif etkisi olduğu ön görülmektedir.



Şekil 4.19. Solhan polenin 100X büyütmedeki Leica DM 2500 LED marka mikroskop fotoğrafları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Bingöl İli Solhan İlçesinin farklı bölgelerinden temin edilen polen örneklerinin, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki inhibitör etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler, Polen-SAM film uygulaması ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Polen örnekleri, Cu'ın %3,5 NaCl ortamında korozyon hızını yavaşlatmıştır.
- Polen örneklerinin inhibisyon etkisi, derişime bağılı olarak değışmiştir. Artan derişim ile inhibisyon etkisinin arttığı gözlemlenmiştir.
- İnhibitör uygulamasında en iyi koruma, 2000 ppm polen örneğı içeren derişimde elde edilmiştir.
- Polen örneklerinin inhibitör ve SAM uygulamalarından elde edilen sonuçlar kıyaslandığında SAM film uygulamalarının daha yüksek inhibisyon etkisine sahip olduğu gözlenmiştir.
- Polen örneklerinin pratik uygulamalarda bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonunu karşı koruma sağlaması ve uygulamada pratik olması bakırın korunmasında uygulanabileceğini göstermektedir.
- Ayrıca SAM filmlerinde ki mekanik dayanımın ve inhibisyon etkinliğinin daha fazla olması uygulamada önemli avantajları olarak öne çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Almeida ML, Pamplona LC, Coimbra S, Barth OM (2005) Chemical composition and botanical evaluation of dried bee pollen pellets. *J. Food Compos. Anal.* 18: 105–111

Antonijević MM, Milić SM, Petrović MB (2009) Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* 51(6): 1228-1237

Araújo JS, Chambó ED, Costa MAPDC, Da Silva SC, De Carvalho CL, Estevinho LM, Da Silva SMPC, De Carvalho CAL (2017) Chemical Composition and Biological Activities of Mono- and Heterofloral Bee Pollen of Different Geographical Origins. *Int. J. Mol. Sci* 18: 921

Avcı Ümre (2019) Bakırın Klorürlü Ortamdaki Korozyonuna Rodaninin İnhibitör, Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Bingöl

Aytuğ B, Aykut S, Merev N, Edis G (1971) İstanbul çevresi bitkilerinin polen atlası. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No. 174: 330

Bağcı Y, Tunç B (2006) Hadim-Taşkent (Konya), Sarıveliler (Karaman) Yöresi ballarında polen analizi. *SÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi* 28: 73-82

Bakoğlu A, Kutlu MA, Kökten K (2013) Bingöl Yöresinde Bal Arısı (*Apis mellifera* L.) İçin Önemli Olan Bitkilerin Tespiti, Ömür Uzunlukları ve Çiçeklenme Tarihleri, Türkiye X. Tarla Bitkileri Kongresi, Konya, Türkiye

Bakoğlu A, Kutlu MA, Bengü AŞ (2014) Bingöl İlinde Arıların Yoğun Olarak Konakladıkları Alanlarda Üretilen Ballarda Bulunan Polenlerin Tespiti. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi-Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences* 1(3): 348-353

Barth OM, Freitas AS, Oliveira ÉS, Silva RA, Maester FM, Andrella RR, Cardozo GM (2010) Evaluation of the Botanical Origin of Commercial Dry Bee Pollen Load Batches Using Pollen Analysis: a Proposal for Technical Standardization, *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 82: 893-902

Basim E, Özcan M (2006) Antibacterial activities of Turkish pollen and propolis extracts against plant bacterial pathogens. *J. Food Eng.* 77: 992–996

Bogdanov S (2004) Quality and standards of pollen and beeswax, *Apiacta* 3(39): 334–341

Canlı D (2014) Ardahan bölgesinde bal arıları tarafından toplanan polenlerin morfolojik ve organoleptik analizleri ile nişasta içeriklerinin incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara

Castiglioni S, Astolfi P, Conti C, Monaci E, Stefano M, Carloni P (2019) Morphological, Physicochemical and FTIR Spectroscopic Properties of Bee Pollen Loads from Different Botanical Origin. *Mol* 24: 3974

Caprioli F, Decker F, Castro VD (2011) Durable Cu corrosion inhibition in acidic solution by SAMs of Benzenethiol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657: 192–195

Caprioli F, Martinelli A, Castro VD, Decker F (2013) Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 693: 86–94

Coşkun P, İnci H (2020) PPin Kimyasal İçeriği ile Antibakteriyel, Antiviral ve Antioksidan Aktivitesi, *ISPEC Tarım Bilimleri Dergisi* 4(4): 1053-1070

Çelik A (2015) Yumuşak Çeliğin Asidik ortamdaki korozyonuna 5-merkaptol-1-metiltetraol un inhibitör etkisinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi) Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya, Bingöl

Çelemlı ÖG, Özenirler Ç, Bayram NE, Zare G, Sorkun K (2018) Melissopalynological Analysis for Geographical Marking of Kars Honey. *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi* 24(1): 53-59

Day S, Beyer R, Mercer A, Ogden S (1990) The nutrient composition of honeybee collected pollen in Otago, New Zealand *Journal of Apicultural Research* 29(3): 138–146

Deveci M, Cımbırtoğlu Ş, Demirkol G (2015) İlkbahar dönemi bitkileri ve arıcılıkta polen kaynağı bakımından önemi. *Akademik Ziraat Dergisi* 4(1): 1-12

Dos Anjos OMS, A Santos AJ, Dias T, Estevinho LM (2017) Application of FTIR-ATR spectroscopy on the bee pollen characterization. *J. Apic. Res.* 26: 1–9

Doruk M (2014) Metalik malzemeler ve korozyon. *Korozyon Derneği*, Ankara, s. 180–192

Erdtman G (1969) *Handbook of palynology: morphology, taxonomy, ecology*, Denmark: Munksgaard 486

Erdoğan N, Pehlivan S, Doğan C (2006) Pollen analysis of honeys from Hendek-Akyazı and Kocaali districts of Adapazarı province (Turkey) *Mellifera*, s. 6

Ehteshamzade M, Shahrabi T, Hosseini MG (2006) Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. *Applied Surface Science* 252: 2949–2959

Erbil M (2012) Korozyon: İlkeler ve önlemler. Korozyon Derneği, Ankara 87–128

Ehteshamzade M, Shahrabi T, Hosseini MG (2006) Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. *Applied Surface Science* 252: 2949–2959

Faegri K, Iversen J (1989) *Textbook of Pollen Analysis*. Copenhagen: Munksgaard 3–328

Fuchs–Godec R, Pavlović MG, Tomić MV (2013) The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 1511–1519

Fişne Z (2016) Trabzon Yöresi Ballarında Polen Analizi. Doktora Tezi, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Gardana C, Del Bo C, Quicazan M, Correa AR (2018) Simonetti P. Nutrients, phytochemicals and botanical origin of commercial bee pollen from different geographical areas. *J. Food Compos. Anal.* 73: 29–38

Gemici Y, Bozalıoğlu S (1992) Analyses Polliniques Mies de la Region Kuşadası (İzmir) *Journ. of Fac. of Sc. E.U* 14(2): 43-48

Göçmen M, Gökceoğlu M (1992) Bursa Yöresi Ballarında Polen Analizi, *Doğa Türk Botanik Dergisi*, 16: 373-381

Gür N (1993) Elazığ İlinde Arıcılığın Yoğun Olduğu Yörelerin Ballarında Polen Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Hegazy MA, Badawi AM, Abdelrehim SS, Kamel WM (2013) Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling, *Corrosion Science* 69: 110–122

Jennings GK, Munro JC, Yong TH, Laibinis PE (1998) Effect of Chain Length on the Protection of Copper by n-Alkanethiols. *Langmuir* 14: 6130-6139

Kardaş G, Solmaz R (2006) Electrochemical investigation of barbiturates as green corrosion inhibitors for mild steel protection, *Corrosion Reviewa* 24(3-4): 151-172

Karaköse M, Polat R, Rahman MO, Çakılcıoğlu U (2018) Traditional honey production and bee flora of Espiye, Turkey. *Bangladesh Journal of Plant Taxonomy* 25(1): 79-91

Kelez A (2009) Batı Karadeniz Bölgesi ballarının polen analizi. Yüksek Lisans Tezi, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, İzmir

Knox RB (1979) *Pollen and allergy*. London: Institute of Biology's Studies in Biology 107

Kothai S, Jayanthi B (2014) Evaluation of antioxidant and an-timicrobial activity of stingless bee propolis (*Tetragonula iridipennis*) of Tamilnadu, India. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 6(8): 81-85

Kumova U, Korkmaz A (1998) Bal Arılarının (*Apis mellifera* L.) Topladığı Polenin Özellikleri ve Kullanım Olanakları, *Teknik Arıcılık Dergisi* 61: 2–9

Landolt D (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC Press Taylor&Francis Group, 513-567

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang ZH, Li ZH, Ge HH, Li YJ (2011) Inhibition of copper corrosion in sodium chloride solution by the self-assembled monolayer of sodium diethyldithiocarbamate, *Corrosion Science* 53: 1999–2005

Lorch J (1978) The Discovery of Nectar and Nectaries and Its Relation to Views on Flowers and Insects, *JSTOR: Isis* 69(4): 514–533

Louveaux J, Maurizio A, Vorwohl G (1978) Methods of melissopalynology, *Bee World* 5(3): 139–153

Moore P, Webb J Collison M (1991) *Pollen Analysis*, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, p. 216

Mısır M (2011) Arıt Bölgesi Ballarında Polen Analizi, Yüksek Lisans Tezi, BÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bartın

Nestor Perez *Electrochemistry and Corrosion Science* (2004) 7

Nestor Perez *Electrochemistry and Corrosion Science* (2004) 16

Nogueira C, Iglesias A, Feás X, Estevinho LM (2012) Commercial Bee Pollen with Different Geographical Origins: A Comprehensive Approach. *Int. J. Mol. Sci.* 13: 11173–11187

Nurhamizah I, Abdul JZ, Zhari I, Yusuf A, Khamsah SM (2018). Application of GCMS and FTIR Fingerprinting in Discriminating Two Species of Malaysian Stingless Bees Propolis, *International Journal of Engineering & Technology* 7: 106-112

Oliveira RN, Mancini MC, Oliveira FCS, Passos TM, Quilty B, Thire RMSM (2016) McGuinness, G.B. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing *Materia* 21: 767-779

Oroian M, Ursachi F, Dranca F (2020) Ultrasound-Assisted Extraction of Polyphenols From Crude Pollen, *Antioxidants* 9: 322-337

Özkök A, Gençay Çelemlı Ö, Zare G, Özenirler Ç, Mayda N, Sorkun K (2021) Tunceli Ballarının Coğrafi İşaret Çalışması *Uludağ Arıcılık Dergisi* 21 (1): 39-53

Özler H (2018) Pollen Analysis Of The Honey From South Anatolia, *Uludağ Bee Journal*, 18(2): 73-86

Polat D (2020) Aminorodanin ile Sinnamealdehit Schiff Bazı :Korozyon İnhibitörü Ve Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Uygulamaları, Yüksek Lisan Tezi, Bingöl Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bingöl

Punt W., Blackmore S, Nilsson S, ve Le TF, Annick (1994) Glossary of pollen and spore terminology. Utrecht, L.P.P. Foundation 7(10)

Roberge PR (2000) New York Handbook of corrosion engineering. The McGraw-Hill Companies Inc. 1-577-578-833

Rocha BA, Rodrigues MR, Pires Bueno PC, Cotsa-Machado ARM (2012) Preparation and thermal characterization of inclusion complex of Brazilian green propolis and hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Increased water solubility of the chemical constituents and antioxidant activity. *J. Therm. Anal. Calorim* 108: 87–94

Salcı A, Solmaz R (2018) Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies *Progress in Organic Coatings*, 125: 516-524

Solmaz R (2014) Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution. *Corrosion Science* 81: 75–84

Solmaz R (2010) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 52: 3321–3330

Solmaz R (2011) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corrosion Science* 52: 3321-3330

Solmaz R (2016) Bakır Yüzeyinde B2 Vitamininin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filminin Oluşturulması Ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi Nolu 215M021 TÜBİTAK Projesi

Solmaz R (2018) Rodanın türevi bileşiklerin bakırın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu: Korozyon inhibisyon uygulamaları 115M613 Nolu TÜBİTAK Projesi

Solmaz R, Demir E (2017) Bakır Yüzeyinde B2 Vitamininin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filminin Oluşturulması ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi 215M021 Nolu TÜBİTAK Projesi

Solmaz R, Kardeş G, Erdoğan İY, Gecibesler İH, Bayındır S, Altunbaş EA, Doğrubaş M, Çağlayan N, Dursun YA (2021) Bingöl Propolis ve Polenlerinin Yeni ve Alternatif Kullanımları: Saflaştırılmış Ürünler, Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Nano Filmler ve Uygulamaları, PİKOM-Arı.2018.006

Sorkun K, Güner A, Vural M (1989) Rize Ballarında Polen Analizi. *Doğa Türk Botanik Dergisi* 13: 547-554

Sorkun K, İnceoğlu Ö (1984) İç Anadolu Bölgesi Ballarında Polen Analizi. *Doğa Bilim Dergisi* 8: 222-228

Schweitzer PA (2010) Fundamentals of corrosion. Mechanisms, causes and preventative methods. CRC Press Taylor&Francis Group 1-5, 27-75, 297,311

Sherif EM, Park SM (2006) Effects of 2-amino-5-ethylthio-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*, 51(28): 6556-6562

Süer B, Sorkun K,(2001) Arılar Tarafından Toplanan Polenin Kimyasal, Fiziksel Özellikleri ve Kovandan Toplanması, *Teknik Arıcılık Dergisi* 73: 16–21

Silici S, Gökçeoglu M (2007) Pollen Analysis of Honeys from Mediterranean region of Anatolia. *Grana* 46: 57-64

Taşkın D, İnce A (2009) Burdur Yöresi Ballarının Polen Analizi. S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi 13(1): 10-19

TÜİK 2018 Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK <https://www.tuik.gov.tr>

Üneri S (1998) Korozyon ve önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara 136–175

URL-1 <https://www.korozyonuzmani.com/deniz-suyunda-korozyon/> (erişim tarihi: 12.08.2021)

URL-2 <https://yelkenokulu.com/yatcilik-bilgileri-2/teknelerdegalvanikkorozyon/2/> (erişim tarihi: 12/10/21)

URL-3 <https://www.stmcoatech.com/cukurcuk-korozyonu-pitting-corrosion-> (erişim tarihi: 12/10/2021)

URL-4 <https://www.stmcoatech.com/korozyon-turleri> (erişim tarihi: 12/10/2021)

URL-5 <https://malzemebilimi.net/korozyon-nedir-korozyon-turleri-nelerdir.html>(erişim tarihi: 12/10/22)

Wanga D, Xu J, Wang J, Hu W (2021) Preparation and corrosion resistance of polyaspartic acid-zinc selfassembled film on carbon steel surface Colloids and Surfaces A 608: 125615

Whelan CM, Kinsella M, Carbonell L, Ho HM, Maex K (2003) Corrosion inhibition by self-assembled monolayers for enhanced wire bonding on Cu surfaces. Microelectronic Engineering

Wu W, Wang K, Qiao J, Dong J, Li Z, Zhang H (2018) Improving nutrient release of wall-disrupted bee pollen with a combination of ultrasonication and high shear technique. J. Sci. Food Agric. 99: 564–575

Villalobos K, Rojas H, Gonzalez-Paz R, Granados DB, Gonzalez-Masis J, Baudrit JV, Corrales-Urena YR (2017) Production of Starch Films Using Propolis Nanoparticles as Novel Bioplasticizer, J. Renew. Mater 5: 189-198

Yalçınkaya S (2008) Poly(pirol-ko-o-touidin)in elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve demirli malzemler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Yılmaz N (1996) İzmit Yöresinden Toplanan Bal ve Polen Örneklerinde Element Analizi İle Bal Örneklerinde Polen Analizi. Yüksek Lisans Tezi, HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Zeybek B (2010) Bazı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Uygulamaları Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara

Zhang DQ, Cai QR, He XM, Gao LX, Kim GS (2009) The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, Corrosion Science 51(10): 2349-2354

Zhao W, Göthelid M, Hosseinpour S, B.Johansson M, Li G, Leygraf C, Johnson CM (2021) The nature of self-assembled octadecylphosphonic acid (ODPA) layers on copper substrates (581): 816-825