

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SANAYİ ATIKLARINDAN ÇİNKO OKSİT
NANOPARTİKÜLLERİN BİYOSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARI**

Kaan ŞENDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Şubat, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SANAYİ ATIKLARINDAN ÇİNKO OKSİT
NANOPARTİKÜLLERİN BİYOSENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMA ALANLARI

Kaan ŞENDAL tarafından hazırlanan tez çalışması 15.02.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim ERDEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Sanayi Atıklarından Çinko Oksit Nanopartiküllerin Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Kaan ŞENDAL

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2020-3810 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Lisans bitirme tezi çalışmamdan bu yana kendisinin öğrencisi olmaktan dolayı gurur duyduğum, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yüksek lisans eğitimim boyunca da bana yol gösteren, ilgisini eksik etmeyen, değerli hocam, danışmanım Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR'e,

Tez çalışmamın deneysel uygulamaları esnasında bana yardımcı olan ve bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam Öğr. Gör. Öznur DÜLGER KUTLU'ya ve Kamil KUTLU'ya,

Yüksek lisans tez sürecimde sağlamış oldukları destekten dolayı Tübitak 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı'na ve Bilim İnsanları Destekleme Daire Başkanlığı'na,

Yüksek lisans eğitimim süresince başta tez çalışmamda olmak üzere birçok konuda yardımlarını gördüğüm, şu yoğun eğitim sürecini bir parça olsun keyifli kılan, sevgili arkadaşlarım Alihan KOCABAŞ'a ve Ecem BAYKAL'a,

Yüksek lisans ile tanıştığım, aynı laboratuvarı paylaşmaktan keyif aldığım, sevgili laboratuvar partnerim, hamarat arkadaşım Ebru ORTADOĞULU'ya,

Her zaman olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kaan ŞENDAL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
2 NANOTEKNOLOJİ	4
2.1 Nanopartiküller	4
2.2 Metal Oksit Nanopartiküller	4
2.3 Nanopartikül Sentez Yöntemleri.....	5
2.3.1 Yukarıdan Aşağı Yaklaşımı	6
2.3.2 Aşağıdan Yukarı Yaklaşımı.....	7
2.4 Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri	10
2.4.1 Mikroskopik Teknikler.....	11
2.4.2 Kromatografik Yöntemler.....	14
2.4.3 Spektroskopik Yöntemler.....	14
2.4.4 Diğer Yöntemler.....	18
2.5 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Genel Özellikleri	19
2.6 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Kullanım Alanları.....	19
2.7 Cynara Scolymus L. (Enginar).....	20
3 FOTOKATALİZ	22
3.1 Fotokatalizör	23
3.1.1 Yarı İletken Fotokatalizörler.....	24
3.1.2 ZnO Fotokatalizörü.....	25
3.2 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler	27

3.2.1	Yüzey Alanının ve Partikül Boyutunun Etkisi.....	28
3.2.2	Uygulanan Işın Şiddetinin Etkisi.....	28
3.2.3	Fotokatalizör Miktarının Etkisi.....	29
3.2.4	Ortam Sıcaklığının Etkisi.....	29
3.2.5	Ortamın pH Değerinin Etkisi.....	30
3.2.6	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi	32
3.3	Boyar Maddeler.....	32
3.3.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	33
4	ANTIÖKSİDANLAR	36
4.1	Antioksidanların Sınıflandırılması.....	37
4.2	Antioksidan Aktivite	38
4.3	Antioksidan Aktivite Tayin Yöntemleri	38
4.3.1	Hidrojen Atomu Transferine (HAT) Dayanan Yöntemler.....	39
4.3.2	Elektron Transferine (ET) Dayanan Yöntemler.....	40
4.4	ZnO-NP'ler ile Yapılmış Antioksidan Aktivite Çalışmaları.....	42
5	BAKTERİLER VE ANTİBAKTERİYEL AJANLAR	44
5.1	Bakteri Türleri.....	44
5.2	Antibakteriyel Özellik.....	45
5.3	Antibakteriyel Aktivite Tayin Metodları	46
5.3.1	Dilüsyon Yöntemi.....	46
5.3.2	Difüzyon Yöntemi.....	47
5.4	ZnO-NP'ler ile Yapılmış Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları	47
6	MATERYAL VE METOD	50
6.1	Kullanılan Materyaller ve Cihazlar.....	50
6.1.1	Kullanılan Kimyasallar.....	50
6.1.2	Kullanılan Bitkisel Materyal.....	52
6.1.3	Kullanılan Cihazlar.....	53
6.2	Metod	54
6.2.1	Enginar Yapraklarının Sulu ve Alkollü Ekstrelerinin Hazırlanması.....	54
6.2.2	ZnO-NP'lerin Biyosentezi.....	55
6.2.3	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Karakterizasyonu.....	58
6.2.4	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi	58
6.2.5	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin ve Enginar Yapağı Ekstrelerinin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi.....	62

6.2.6	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesi	65
7	SONUÇ VE ÖNERİLER	66
7.1	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin UV-Vis Analizlerine ait Sonuçlar	66
7.2	Farklı Sıcaklıklarda Kalsine Edilen Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Analizlerine ait Sonuçlar.....	72
7.3	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Karakterizasyon Analizlerine ait Sonuçlar.....	73
7.3.1	UV-Vis Analizine ait Sonuçlar.....	73
7.3.2	FTIR Analizine ait Sonuçlar.....	74
7.3.3	SEM ve SEM-EDS Analizlerine ait Sonuçlar.....	76
7.3.4	DLS Analizine ait Sonuçlar.....	78
7.3.5	Zeta Potansiyeli ve İzoelektrik Nokta Analizlerine ait Sonuçlar.....	79
7.4	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesine ait Sonuçlar	81
7.4.1	ZnO-NP Miktarının Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar.....	83
7.4.2	Ortamin pH Değerinin Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar.....	87
7.4.3	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar.....	91
7.4.4	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Etki ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Birlikte İncelenmesine ait Sonuçlar.....	96
7.5	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin ve Enginar Yapağı Ekstrelerinin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesine ait Sonuçlar	103
7.6	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesine ait Sonuçlar	108
7.7	Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler	110
	KAYNAKÇA	115
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	126

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
eV	Elektronvolt
g	Gram
µg	Mikrogram
µm	Mikron (Mikrometre)
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
M	Molar
ppm	Milyonda bir (mg çözünen / litre çözelti)
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BHA	Bütillenmiş hidroksianisol
BHT	Bütillenmiş hidroksitoluen
BV 39	Bacic Violet 39
BY 28	Basic Yellow 28
CAS	Kimyasal Kuramlar Servisi
dk	dakika
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DNA	Deoksiribo nükleik asit
DPPH	1,1-difenil-2-pikril-hidrazil
EC ₅₀	Başlangıçtaki DPPH konsantrasyonunu %50 azaltmak için gerekli miktar (etkin konsantrasyon)
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
ET	Elektron transferi
EYEE	Enginar Yapraklarının Etanollü Ekstresi
EYSE	Enginar Yapraklarının Sulu Ekstresi
FCR	Folin Ciocalteu Reaktifi
FRAP	Demir (III) İndirgeyici Antioksidan Gücü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
HAT	Hidrojen atomu transferi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MİK	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
MM	Metilen Mavisi
NK	Negatif Kontrol

NP	Nanopartikül
PBS	Fosfat Tamponlu Salin
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
rpm	dakikadaki devir sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV-VIS	Morötesi-Görünür bölge
ZnO-NP	Çinko Oksit Nanopartikül



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Nanopartikül sentez yöntemleri	6
Şekil 2.2	Nanopartiküllerin yeşil sentezinde kullanılabilecek biyolojik kaynaklar	9
Şekil 2.3	Nanopartikül karakterizasyon analizlerinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4	<i>Typha latifolia</i> L. yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri a) 500µm, b)1µm, c)3µm, d)5µm	12
Şekil 2.5	a) Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait TEM görüntüsü, b) Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait SAED modeli	13
Şekil 2.6	Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin AFM görüntüleri a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu.	14
Şekil 2.7	<i>C. roseus</i> yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin DLS analizi sonuçları	15
Şekil 2.8	<i>G. mangostana</i> meyve ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin XRD spektrumu	16
Şekil 2.9	Limon suyu ve sükröz ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin UV-Vis spektrumu	17
Şekil 2.10	a) <i>Clotropis procea</i> yapraklarının sulu ekstresine ait FTIR spektrumu, b) <i>Clotropis procea</i> yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait FTIR spektrumu	17
Şekil 2.11	<i>Eucalyptus globulus</i> yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait zeta potansiyel analizi sonucu	19
Şekil 2.12	ZnO-NP'lerin kullanım alanları	20
Şekil 2.13	Enginar bitkisine ait görsel	21
Şekil 3.1	UV ışınları altındaki bir yarı iletken partikülünde elektron geçişi.....	22
Şekil 3.2	Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişkinin şematik olarak gösterimi.....	23
Şekil 3.3	Fotokatalizör ve reaktif boya arasında gerçekleşen reaksiyonlar.....	30
Şekil 3.4	Methylene Blue boyar maddesinin farklı fotokatalizörler kullanılarak ortamın pH değerinin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesine ait sonuçlar a) Fotokatalitik degradasyona ait hız sabiti, b) % Renk giderimi	31
Şekil 3.5	Metilen mavisi boyar maddesinin moleküler yapısı.....	34
Şekil 3.6	Basic yellow 28 boyar maddesinin moleküler yapısı.....	34
Şekil 3.7	Basic violet 39 boyar maddesinin moleküler yapısı.....	35
Şekil 4.1	Yapılarına göre antioksidanların sınıflandırılması.....	37
Şekil 4.2	Antioksidan aktivite tayin yöntemleri	39

Şekil 4.3 TPTZ'nin FRAP yöntemi ile indirgenmesi	40
Şekil 4.4 DPPH'ın indirgenmesi	41
Şekil 5.1 Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre yapısı.....	45
Şekil 5.2 ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivite mekanizmasına ait görsel.....	46
Şekil 6.1 Enginar yaprağı ekstrelerinin hazırlanma aşamaları.....	55
Şekil 6.2 ZnO-NP'lerin biyosentez basamakları	56
Şekil 6.3 ZnO-NP'lerin 60°C'de farklı pH değerlerindeki biyosentez ortamları	57
Şekil 6.4 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO-NP'lere ait görsel	58
Şekil 6.5 Fotokatalitik reaksiyon aşamaları.....	59
Şekil 6.6 Gün ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik etki çalışmasına ait görsel.....	61
Şekil 6.7 UV ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik etki çalışmasına ait görsel.....	62
Şekil 7.1 ZnO-NP biyosentezi için [bitki ekstraktı/ Zn(CH ₃ COO) ₂] hacim oranı çalışmasına ait UV-Vis spektrumları.....	67
Şekil 7.2 ZnO-NP biyosentezi için 25 °C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	68
Şekil 7.3 ZnO-NP biyosentezi için 40 °C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	68
Şekil 7.4 ZnO-NP biyosentezi için 60 °C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	69
Şekil 7.5 ZnO-NP biyosentezi için 80 °C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	69
Şekil 7.6 ZnO-NP biyosentezi için pH 6'da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	70
Şekil 7.7 ZnO-NP biyosentezi için pH 8'de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	70
Şekil 7.8 ZnO-NP biyosentezi için pH 10'da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	71
Şekil 7.9 ZnO-NP biyosentezi için pH 12'de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları	71
Şekil 7.10 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait UV-Vis spektrumları.....	72
Şekil 7.11 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait UV-Vis spektrumu	73
Şekil 7.12 a) Enginar yaprağı sulu ekstrelerinin FTIR spektrumu, b) Optimum koşullarda sentezlenen ZnO-NP'lerin FTIR spektrumu	75
Şekil 7.13 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait FTIR spektrumları.....	76

Şekil 7.14 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait SEM görüntüleri a) 100 °C, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400°C	77
Şekil 7.15 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO-NP'lerin SEM-EDS analizine ait sonuç.....	78
Şekil 7.16 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait DLS sonuçları	79
Şekil 7.17 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO-NP'lerin zeta potansiyeli analizi sonucu	80
Şekil 7.18 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO-NP'lerin zeta potansiyeli değerlerinin pH ile değişimini ve izoelektrik noktasını gösteren grafik	81
Şekil 7.19 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	84
Şekil 7.20 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	84
Şekil 7.21 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	85
Şekil 7.22 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	85
Şekil 7.23 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	86
Şekil 7.24 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	86
Şekil 7.25 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	87
Şekil 7.26 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	88
Şekil 7.27 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	88
Şekil 7.28 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	89
Şekil 7.29 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	89

Şekil 7.30 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	90
Şekil 7.31 MM, BY28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 4. saat sonundaki % bozunma değerleri	90
Şekil 7.32 ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılan boyar maddelerin artan konsantrasyonlarındaki örneklerinin reaksiyon sonundaki renk değişimine ait görsel	92
Şekil 7.33 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	93
Şekil 7.34 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri	93
Şekil 7.35 BY28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	94
Şekil 7.36 BY28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri.....	94
Şekil 7.37 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	95
Şekil 7.38 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri.....	95
Şekil 7.39 MM, BY28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 4. saat sonundaki % bozunma değerleri	96
Şekil 7.40 ZnO-NP'lerin MM boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	97
Şekil 7.41 ZnO-NP'lerin MM boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorbans değerleri.....	97
Şekil 7.42 ZnO-NP'lerin BY 28 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	98
Şekil 7.43 ZnO-NP'lerin BY 28 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev değerleri.....	99

Şekil 7.44 ZnO-NP'lerin BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	100
Şekil 7.45 ZnO-NP'lerin BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorbans değerleri.....	100
Şekil 7.46 a) pH 5 ortamında 24 saat gün ışığı altında gerçekleşmiş reaksiyon sonundaki ZnO-NP'lere ait görsel, b) pH 5 ortamında 24 saat UV ışık altında gerçekleşmiş reaksiyon sonundaki ZnO-NP'lere ait görsel	101
Şekil 7.47 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri	102
Şekil 7.48 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorbans değerleri	102
Şekil 7.49 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmalarına ait 24. saat sonundaki % bozunma değerleri	103
Şekil 7.50 İndirgeme gücü tayini çalışmalarında kullanılan bitki ekstralarının artan konsantrasyonlarındaki renk değişimi.....	104
Şekil 7.51 İndirgeme gücü tayini çalışmalarına ait 700 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	104
Şekil 7.52 DPPH'ın artan bitki ekstresi konsantrasyonlardaki renk değişimine ait görsel	105
Şekil 7.53 DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayini çalışmalarına ait % inhibisyon değerleri.....	105
Şekil 7.54 Toplam fenolik madde tayini çalışmasında kullanılan bitki ekstralarının artan konsantrasyonlarındaki renk değişimine ait görsel	106
Şekil 7.55 Gallik asit standart eğrisi	107
Şekil 7.56 Toplam fenolik madde tayini çalışmalarına ait 650 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri.....	107
Şekil 7.57 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi çalışmalarına ait görsel	108

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Yeşil sentez yöntemleriyle yapılmış nanopartikül sentez çalışmaları	10
Tablo 3.1 Bazı fotokatalizörlere ait bant enerji seviyeleri	25
Tablo 3.2 ZnO-NP'lerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar.....	26
Tablo 4.1 ZnO-NP'ler ile yapılmış antioksidan aktivite çalışmaları	43
Tablo 5.1 ZnO-NP'ler ile yapılmış antibakteriyel aktivite çalışmaları.....	48
Tablo 6.1 Kullanılan kimyasallar	50
Tablo 6.2 Kullanılan cihazlar	53
Tablo 7.1 <i>E. coli</i> DH10B ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar	109
Tablo 7.2 <i>S. aureus</i> RN4220 ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar	110

Sanayi Atıklarından Çinko Oksit Nanopartiküllerin Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları

Kaan ŞENDAL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Günümüzde metal ve metal oksit nanopartiküllerin biyosentezi birçok araştırmacı tarafından büyük ilgi görmektedir. Nanopartiküllerin bitkiler, mikroorganizmalar, algler ve enzimler kullanılarak biyolojik olarak üretilmesini sağlayan bu çevre dostu sentez metodu toksik kimyasalların kullanımını en aza indirerek ve sulu ortamda işlemler yaparak atık oluşumunu azaltmaya teşvik etmesiyle, toksik kimyasallar içeren ve çevreye zararlı toksik ara ürünler üreten geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlere alternatif olarak ön plana çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında indirgeyici ajan olarak enginar yapraklarının sulu ekstresi (EYSE) kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerin (ZnO-NP) biyosentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmasında gıda endüstrisinde konservesi üretilen enginar bitkisinin atık kısmı olan ve yüksek miktarda polifenol bileşen içeren yaprakları kullanılarak endüstriyel bir atığın değerlendirilmesi sağlanmıştır. Farklı koşullarda [(EYSE /Zn(CH₃COO)₂ hacim oranı: 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5), (reaksiyon pH değeri: pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12) ve (reaksiyon sıcaklığı: 25, 40, 60 ve 80 °C)] gerçekleştirilen sentez çalışmaları ile EYSE /Zn(CH₃COO)₂ hacim oranı, reaksiyonun pH değeri ve reaksiyon sıcaklığının ZnO-NP'lerin biyosentezine etkileri incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda biyosentezi gerçekleştirilen ZnO-NP'ler farklı sıcaklıklarda (100, 200, 300, 400 ve 500

°C) kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının ZnO-NP'lerin boyutuna etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen ZnO-NP'ler UV-Vis, FTIR, SEM, SEM-EDS ve DLS analizleri ile karakterize edilmiştir. Zeta potansiyeli ve izoelektronik nokta analizleri ile ZnO-NP'lerin kolloidal sistemlerdeki fiziksel stabilitesi incelenmiştir. Metilen mavisi (MM), basic yellow 28 (BY 28) ve basic violet 39 (BV 39) boyar maddeleri kullanılarak UV ışık ve gün ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmaları ile ZnO-NP'lerin fotokatalizör olarak kullanımı araştırılmıştır. Gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarında farklı koşullar [(reaksiyon pH değeri: pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11), (ZnO-NP miktarı: 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.1 g) ve (başlangıç boya konsantrasyonu: 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm)] uygulanarak reaksiyonun pH değeri, fotokatalizör (ZnO-NP) miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonunun MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotodegradasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) ve DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayin yöntemleri uygulanarak yapılan antioksidan aktivite belirleme çalışmaları ile ZnO-NP'lerin antioksidan olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sulu ve etanollü bitki ekstraktlarının ve sentezlenen ZnO-NP'lerin antioksidan özellikleri sentetik antioksidanlar (BHA ve BHT) ve doğal antioksidan olan E vitamininin antioksidan aktiviteleri ile karşılaştırılarak sonuçlar irdelenmiştir. Enginar yaprağının sulu ve etanollü ekstraktlarının fenolik madde içeriği ve sentezlenen ZnO-NP'lerin fenolik bileşik içerip içermediği ise Folin Ciocalteu yöntemi uygulanarak yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Gram negatif *E. coli* DH10B ve gram pozitif *S. aureus* RN4220 bakterilerine karşı agar kuyucuk difüzyon metodu uygulanarak gerçekleştirilen çalışmalarla ise ZnO-NP'lerin antibakteriyel ajan olarak kullanımı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit nanopartikül, biyosentez, fotokatalizör, antioksidan, antibakteriyel, enginar yaprağı

Biosynthesis, Characterization and Application Areas of Zinc Oxide Nanoparticles from Industrial Wastes

Kaan ŞENDAL

Department of Chemistry

MSc Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Nowadays, biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles is of great interest by many researchers. This eco-friendly synthesis method, which enables the biological production of nanoparticles using plants, microorganisms, algae and enzymes, comes to the fore as an alternative to traditional physical and chemical methods that contain toxic chemicals and produce environmentally harmful toxic intermediates. This method minimizes the use of toxic chemicals and encourages the users to reduce waste formation by making transactions in aqueous environment.

In this thesis, the biosynthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NP) was carried out by using aqueous extract of artichoke leaves (EYSE) as a reducing agent. In the synthesis study, an industrial waste was evaluated using leaves containing high amount of polyphenol components which are factory waste of artichoke used in canning in the food industry. The effects of EYSE / Zn (CH₃COO)₂ volume ratio, reaction pH value and reaction temperature on the biosynthesis of ZnO-NPs were investigated with synthesis studies carried out under different conditions [(EYSE / Zn(CH₃COO)₂ volume ratio: 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/4 and 1/5), (reaction pH value: pH 6, pH 8, pH 10 and pH 12) and (reaction temperature: 25, 40, 60 and 80 °C)]. The ZnO-NPs biosynthesized under the determined optimum conditions were calcined at different temperatures (100, 200, 300,

400 and 500 °C) and the effect of calcination temperature on the size of ZnO-NPs was investigated. Synthesized ZnO-NPs were characterized by UV-Vis, FTIR, SEM, SEM-EDS and DLS analyzes. Physical stability of ZnO-NPs in colloidal systems was investigated by zeta potential and isoelectronic point analysis. The use of ZnO-NPs as photocatalyst was investigated with photocatalytic activity determination studies performed under UV light and daylight by using methylene blue (MB), basic yellow 28 (BY 28) and basic violet 39 (BV 39) dyes. In the photocatalytic activity determination studies, the effect of pH value of reaction, photocatalyst (ZnO-NP) amount and initial dye concentration on photodegradation of MM, BY 28 and BV 39 dyestuffs were investigated by applying different conditions [(pH value of reaction: pH 5, pH 7, pH 9 and pH 11), (ZnO-NP amount: 0.02, 0.04, 0.06 and 0.1 g) and (initial dye concentration: 5, 10, 15, 20 and 25 ppm)]. The use of ZnO-NPs as antioxidant was investigated by antioxidant activity determination studies using iron (III) ion reducing antioxidant power (FRAP) and DPPH free radical scavenging activity methods. The antioxidant activities of the aqueous and ethanolic extracts of the artichoke leaves and the synthesized ZnO-NPs were compared with the antioxidant activities of the synthetic antioxidants (BHA and BHT) and natural antioxidant vitamin E. The phenolic content of the aqueous and ethanolic extracts of the artichoke leaf and whether the synthesized ZnO-NPs contain phenolic compounds were determined by the studies performed by applying the Folin Ciocalteu method. The use of ZnO-NPs as antibacterial agent was investigated with the studies performed by applying agar well diffusion method against gram negative *E. coli* DH10B and gram pozitive *S. aureus* RN4220 bacteria.

Keywords: Zinc oxide nanoparticle, biosynthesis, photocatalyst, antioxidant, antibacterial, artichoke leaf

1.1 Literatür Özeti

Nanopartiküller gösterdikleri eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle disiplinlerarası araştırma alanlarının noktası haline gelmiştir [1]. Makine, elektronik ve kimya endüstrilerinde çeşitli uygulamalarda kullanımları ile nanopartiküllere olan ilgi artmaktadır [2].

Nanopartiküllerin üretiminde fiziksel ve kimyasal yöntemler uzun zamandır kullanılmaktadır. Bu teknikler istenilen özelliklerdeki nanopartiküllerin kısa sürede üretilmesine olanak sağlasa da üretilen nanopartiküllerin yüksek toksik içeriğe sahip olması, partikül kararlılıklarının iyi olmaması ve üretimde kullanılan bu teknolojilerin maliyetinin yüksek olması nedeniyle nanopartiküllerin üretimi için yeni teknolojiler araştırılmaya başlanmıştır [3]. Yapılan araştırmalar ışığında, doğada var olan madde ve canlılar ile nanopartikül üretimi esasına dayanan çevre dostu, toksik madde içeriği az nanopartikül üretim teknikleri ortaya çıkmıştır [4]. Nanopartiküllerin bitki özleri, mantar ve bakteriyel enzimler gibi çevreye zararı olmayan malzemeler kullanılarak biyolojik üretimi çevre dostu olmakla birlikte farmasötik ve biyomedikal amaçlar için uyumludur [5]. Günümüzde ZnO-NP'ler; biyomedikal, atık su arıtımı, çevresel iyileştirme ve ayrıca kozmetik ürünlerde uygulanabilirliği gibi çok yönlü yapısı nedeniyle yapılan araştırmalarda öne çıkmaktadır [6]. Ayrıca, biyosentez yöntemleriyle üretilmiş ZnO'nun antimikrobiyal, antioksidan ve antikanser özellik gösteren çeşitli nanoyapılar sergilediği bilinmektedir [7].

ZnO-NP'ler geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken oluşu, yüksek bağlanma enerjisi, düşük fiyatı, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri sayesinde fotokatalizör olarak [8], hücresel savunmayı oksidatif strese karşı koruyarak antioksidan görevi görmesi ve hücre içinde oksidatif DNA hasarını engellemesi sayesinde antioksidan olarak [9], bakteriyel ölümle sonuçlanan oksidatif strese, membran ve DNA hasarına neden olan reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu sağlaması; çözünmesi ile oluşan Zn^{+2} iyonlarının bakteri hücrelerinde enzim, amino asit ve protein metabolizmasına müdahale

etmesi; hücre zarı ile elektrostatik kuvvetler yoluyla doğrudan etkileşim ile zar plazmasına zarar veren ve hücre içi içerik sızıntılarına neden olan etkisi sayesinde antibakteriyel ajan olarak kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır [10].

Enginar (*Cynara scolymus* L.), Papatyagiller (*Compositae*) familyasına ait çok yıllık bir bitkidir. Bitkinin yeşil renkli pullarının ayıklanması ve tüylerinin temizlenmesiyle meydana çıkan beyaz renkli çiçek tablası sebze olarak yenir [11]. Türkiye’de üretimi ağırlıklı olarak İzmir, Bursa, Aydın, Antalya ve Adana illerinde yapılan enginar, taze/soğutulmuş; dondurulmuş ve konserve olarak farklı şekillerde satılmaktadır [12]. Birçok ülkeye dışsatımı da gerçekleştirilen enginarın sebze olarak kullanılan kısmının haricindeki kısımları atık olmaktadır. Bu kısımlar (yaprak ve çiçek kökleri) ekstrakte edilerek içerdikleri antioksidan bileşiklerin değerlendirilebileceği düşünülmektedir [13]. Enginarın atık kısımlarından olan yaprakları (*Cynarae folium*) yapısında bulunan faydalı bileşenler sayesinde, yaprağın çayı, iştah açıcı, idrar ve safra söktürücü olarak kullanılır [11]. Daha birçok faydası bulunan enginar yapraklarına ait literatür çalışmaları incelendiğinde farklı konularda birçok çalışma yapıldığı fakat enginar yaprakları kullanılarak nanopartiküllerin biyosentezi ve uygulama alanları ile ilgili çok az çalışma olduğu görülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada nanoteknoloji alanında yapılan araştırmalarla birlikte geleneksel nanopartikül üretim yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan çevre dostu, toksik madde içeriği az nanopartikül üretim tekniklerini olan yeşil sentez yöntemleri ile bitki ekstresi kullanılarak, ZnO-NP’lerin üretilmesi amaçlanmıştır. Sentez çalışmalarında bitki ekstresi olarak enginar bitkisinin atık olan yapraklarından elde edilen ekstreler kullanılarak da, ülkemizde sebze olarak çok miktarda tüketilen ve aynı zamanda ihracatı yapılan bu bitkinin atık kısımlarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yeşil sentez yöntemleriyle üretilen ZnO-NP’lerin karakterizasyonu, fotokatalitik aktivite; antioksidan aktivite ve antibakteriyel aktivitelerinin araştırılması da bu çalışmanın diğer hedefleridir.

1.3 Hipotez

Biyomedikal, atık su arıtımı, çevresel iyileştirme ve ayrıca kozmetik ürünlerde uygulanabilirliği gibi çok yönlü yapısı nedeniyle ön plana çıkan ZnO-NP’lerin biyosentez yöntemleriyle üretilerek fotokatalizör, antioksidan ve antibakteriyel ajan olarak

kullanıldığı birçok araştırma bulunmaktadır. Ayrıca birçok araştırmadaki biyosentez çalışmalarında indirgen ajan olarak kullanılan bitkisel materyallerin fenolik bileşen içerdiği bilinmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında, enginar bitkisinin yüksek fenolik içeriğe sahip yapraklarının indirgen ajan olarak kullanıldığı bir biyosentez işlemiyle ZnO-NP'ler elde ederek fotokatalizör, antioksidan ve antibakteriyel ajan olarak kullanımının araştırılması amaçlanmıştır.



2 NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji kavramı, Yunanca “cüce” anlamına gelen “nano” ile “teknoloji” kavramlarının bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Genellikle metre ile birlikte kullanılan nano, fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda birini belirtmek için kullanılır.

Nanometre 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmekte olup yaklaşık olarak peş peşe dizilmiş 5 ila 10 atom boyutlarındadır. Daha somut olarak ifade edilecek olursa; ortalama olarak insan saç telinden yaklaşık 10,000 kez daha küçüktür [14].

Nanoteknoloji tam bir karşılığı olmamakla birlikte, genel görüşe göre; nanopartikül olarak adlandırılan 100 nanometreden küçük boyutlardaki maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi, atomik seviyede değiştirilmesi ve kullanışlı hale getirilmesi olarak tanımlanabilir [15].

2.1 Nanopartiküller

1-100 nm boyuta sahip olan parçacıklar olarak tanımlanan **nanopartiküller**, kuantum etkileri sayesinde malzemenin hacimsel hali ile kıyaslandıklarında yeni ve kayda değer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdikleri için çok ilgi çekmektedirler. Sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde malzeme biliminde çok önemli hale gelen nanopartiküller disiplinlerarası araştırma alanlarının ortak noktası olmuştur. Reaktiflikleri boyut, şekil, yüzey bileşimi ve yüzey atomik dizilim gibi özelliklerine göre değişen nanopartiküller sahip oldukları yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde üstün mekanik, manyetik, optik, termal ve elektriksel özellikler gösterebilirler [1], [16]. Elektronik, kimya ve makine endüstrilerinde süper iletkenler, katalizör, ilaç taşıyıcı, sensör, manyetik malzemeler, pigment, yapısal ve elektronik malzeme gibi uygulamalarda kullanımları ile nanopartiküllere olan ilgi artmaktadır [2].

2.2 Metal Oksit Nanopartiküller

Metaller çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilirler. Farklı elektronik yapıya sahip metal oksitlerin nanopartikülleri metalik, yarı iletken ve yalıtkan özellik gösterebilirler. Eşsiz

kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri sebebiyle birçok alanda kullanılan metal oksit nanopartiküllerin uygulama alanları özetlenecek olursa;

- Sert, yüksek tokluğa sahip ve aynı zamanda işlenebilir metal oksit seramiklerin üretiminde,
- Yüksek performanslı elektronik malzemelerde,
- Gaz ve nanopartikül filtrasyonu için membranlarda,
- Yeni nesil bilgisayar çipleri üretiminde,
- Yüksek hassaslığa sahip sensörlerde,
- Uzun ömürlü implant malzemelerde

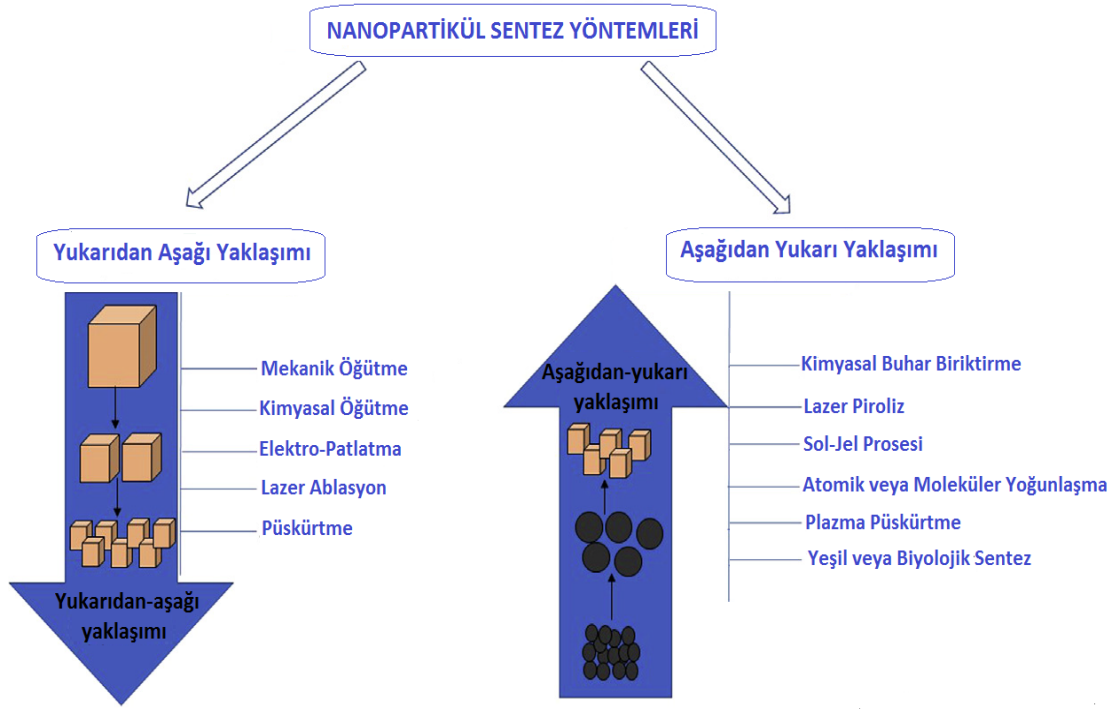
ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır [17].

2.3 Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Nanopartikül sentezlerinin ilk adımlarının eski Hindular tarafından biyolojik yöntemlerle atıldığı, ilk kimyasal yöntemin ise Michael Faraday tarafından denendiği bilinmektedir [18].

İki temel yaklaşım olan, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımları bilinen en temel sentez yöntemleridir [19].

Bu iki yaklaşıma ait sentez yöntemleri Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 Nanopartikül sentez yöntemleri [20]

2.3.1 Yukarıdan Aşağı Yaklaşımı

Yukarıdan aşağı (Top-down) yaklaşımı aynı zamanda mekanik-fiziksel parçacık üretim süreci olarak da bilinir. Bu yöntemde, büyük bir partikülün nanopartiküller olarak kullanılacak daha küçük partiküllere parçalanması için ağır bir kuvvet uygulanır. Uygulanacak kuvvet kırma, öğütme, öğütme, litografik kesme teknikleri, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme kullanılarak elde edilebilir. Bu yaklaşım, metal bazlı nanopartiküllerin ve seramiklerin nano parçacıklarının üretiminde kullanılır [20].

2.3.1.1 Mekanik Öğütme Yöntemi

Mekanik öğütme yöntemi, büyük yapısal parçacıkların kaba parçacıklara ayrışmasının öğütücüler kullanılarak elde edildiği yukarıdan aşağıya bir yaklaşımdır.

Bu süreç mekanik, ısı ve merkezkaç kuvvetlerinin kullanılmasını içerir. 10 ile 1000 nm arasında değişen boyutlarda nanopartiküllerin sentezlendiği bu yöntemde uygulamalar nanokompozitlerin ve nano taneli dökme malzemelerin üretimi üzerinedir [20].

2.3.1.2 Lazer Ablasyon Yöntemi

Lazer ablasyonu, katı metal katmanlarının yüksek ışınlı bir lazer kullanarak çıkarıldığı bir işlemdir. Lazer ışını metal yüzeyi radyasyona maruz bırakarak ışınlı. Aynı zamanda yukarıdan aşağıya doğru, yani bir lazer ışını kullanarak metal yüzeyini parçalamak için de çalışır. Parçalama işlemi, lazer ışınının yoğunluğuna, dalga boyuna ve darbe uzunluğuna göre değişir. Bu yöntem yarı iletken nanopartiküllerin ve kuantum nokta nanopartiküllerin üretiminde kullanılır [20].

2.3.1.3 Elektro-Patlatma Yöntemi

Elektro patlatma yüksek güçlü darbeleri bir akımın ince bir metal telden geçtiği, telde bulunan metal iyonlarının patlamasına yol açan yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımlardan birisidir.

Metal iyonlarının erimesi ve iyonlaşmasıyla sonuçlanan darbeleri bir boşaltma sistemi kullanılarak tel içine yüksek miktarda ısı yayılır. Bu yöntem temel olarak metalik nano tozların üretimi için kullanılır [20].

2.3.2 Aşağıdan Yukarı Yaklaşımı

Aşağıdan yukarıya (Bottom-up) yaklaşımı aynı zamanda birleşme süreci olarak da bilinir. Bu yöntemde atomlar, moleküller ve nano parçacıklar gibi küçük parçacıklar, daha büyük parçacıkların sentezi için kullanılır. Küçük boyutlu partiküllerin birleşerek kompleks bir partikül oluşumuna dayanan aşağıdan yukarıya yaklaşımı yeşil sentez, biyokimyasal sentez ve sol jel metotları ile gerçekleştirilebilir [20].

2.3.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

CVD, buhar veya gaz fazında farklı bir kimyasal reaksiyon kullanılarak başka bir ısıtılmış metal yüzey üzerine katı bir metalin biriktirildiği aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır. CVD cihazı temel olarak, bir gaz besleme sistemi, bir biriktirme odası ve bir egzoz sistemi olmak üzere üç bileşen içerir. Bu yöntemin nanokompozitlerin üretimi üzerine uygulamaları bulunmaktadır [20].

2.3.2.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel işlemi, kolloidal nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan aşağıdan yukarıya yaklaşımındaki yöntemlerden biridir. Bu prosedürde, kolloid partiküller, kolloidal

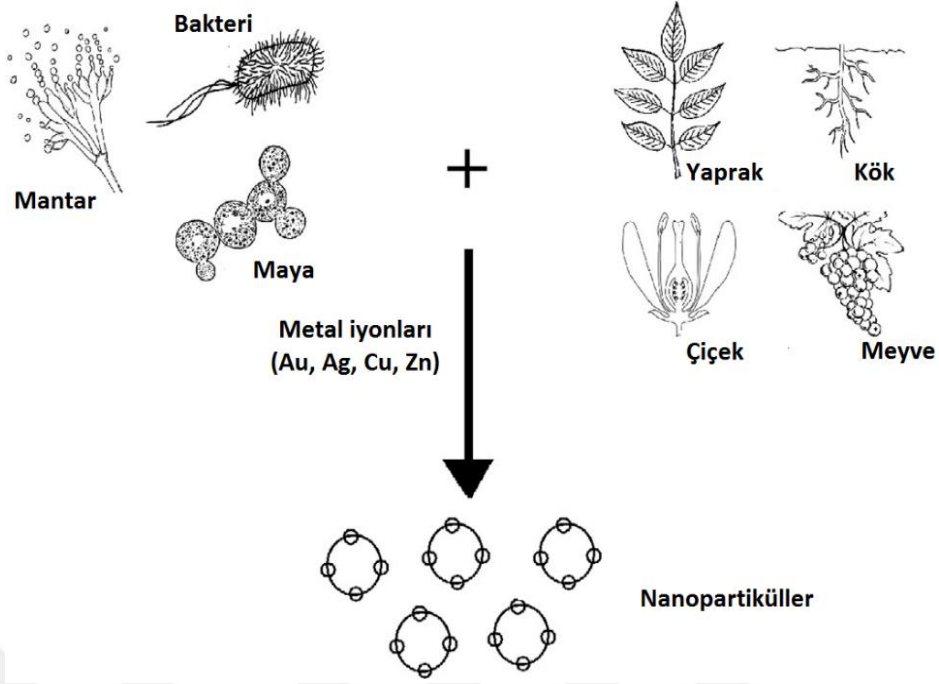
süspansiyon ve jel benzeri bir materyalin (silika veya jelatin) sürekli bir sıvı fazda karıştırılmasıyla sentezlenir [20].

2.3.2.3 Yeşil ve Biyolojik Sentez Yöntemleri

Fiziksel ve kimyasal teknikler uzun zamandır nanopartikül üretiminde kullanılmaktadır. Bu teknikler istenilen boyutta ve yüksek çözünürlükteki partiküllerin kısa sürede üretilmesine olanak sağlanmaktadır. Ancak üretilen nanopartiküllerin sahip olduğu yüksek toksik içerik, düşük partikül kararlılığı ve kullanılan yüksek maliyetli üretim teknolojileri nedeniyle daha fazla yeni üretim teknolojilerinin araştırılması gerekmektedir [3].

Bu amaçla başlayan araştırmalarda, tabiatta bulunan ve mükemmel nanoyapılar sergileyen madde ve canlıların incelenmesinin bilim adamlarına ilham kaynağı olması ile birlikte, inorganik maddelerin üretilmesinde canlı yapıların kullanılması araştırılmaya başlanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda canlı hücreler kullanılarak nanopartikül üretilmesi temeline dayanan, toksik madde içeriği düşük, çevre dostu nanopartikül üretim tekniklerini konu alan **Yeşil Nanoteknoloji** terimi ortaya çıkmıştır. Bu terim, atık ürün problemini azaltan, insan sağlığına vermeyen, uygulanması kolay olan teknikleri, nanoteknoloji bilimi altında araştıran çalışma metodları olarak ifade etmektedir [4].

Nanopartiküllerin bitki özleri (tohum, yaprak, çiçek, kök, kabuklar ve kabuk), mantar ve bakteriyel enzimler gibi çevresel olarak iyi huylu malzemeler kullanılarak biyolojik üretimi çevre dostu olmakla birlikte farmasötik ve biyomedikal amaçlar için de uyumludur. Nanopartiküllerin yeşil sentezinde kullanılanilecek biyolojik kaynaklar Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Nanopartiküllerin yeşil sentezinde kullanılabilecek biyolojik kaynaklar [20]

Yeşil sentez, kullanılan kimyasal indirgeyici ajanların yerini biyolojik varlıkların aldığı bir aşağıdan yukarıya nanopartikül sentezi yaklaşımıdır. Bakteri, maya, mantar, yosun ve bitki kullanılarak nanopartiküllerin üretimi incelendiğinde bu materyallerin bulunabilirliği, üretim ölçeğini büyütme kolaylığı ve üretimdeki atık ürünlerin toksik olmaması nedeniyle en iyi indirgeyici ajan oldukları kanıtlanmıştır. Ancak bununla birlikte biyolojik süreçlerin çoğunda indirgeme mekanizmasının tam olarak anlaşılamadığı da bilinmektedir. Ayrıca nanopartiküllerin yeşil sentezi için organizma veya bitki ekstraktları seçilirken enzimlerin biyokimyasal yolları, fitokimyasal içerikleri ve aktiviteleri de dikkate alınmalıdır. Nanopartiküllerin boyutu ve şekli genellikle biyolojik varlıkların doğası tarafından kontrol edilir ve organik indirgeyici ajanlar önemli bir rol oynar [5].

Nanopartiküllerin yapısal özelliklerini etkileyen diğer faktörler pH, sıcaklık, değişen zaman, çalkalama koşulları, hedef tuzun konsantrasyonu ve biyolojik indirgeyici ajandır [21].

Nanopartiküllerin biyosentezi, malzeme sentezindeki çevresel olarak kanıtlanmış teknolojiler nedeniyle giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Yeşil nanopartiküller, düşük sermaye yatırımı [6], toksik çözücülerin ve zararlı yan ürünlerin olmaması [22], [23], daha iyi yapısal özellikler ve yukarıda tartışıldığı gibi stabilizasyon ve modifikasyon

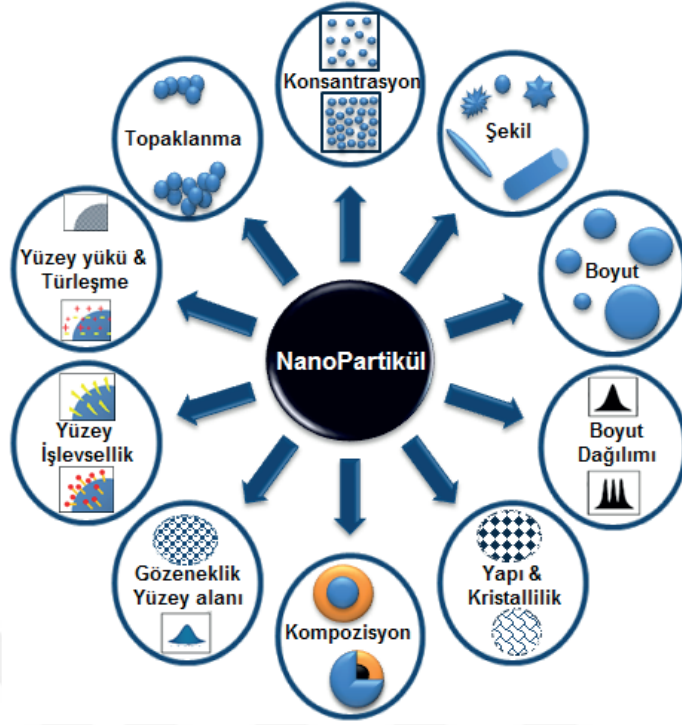
gibi çeşitli diğer değerler dahil olmak üzere fizikokimyasal yöntemle göre avantajlar sağlar [24]. Yeşil sentez yöntemleriyle yapılmış nanopartikül sentez çalışmaları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Yeşil sentez yöntemleriyle yapılmış nanopartikül sentez çalışmaları

Kullanılan Bitkisel Materyal	Nanopartikül	Kaynak
Eucalyptus spp. yaprakları	ZnO-NP	[25]
Fraxinus rhynchophylla	ZnO-NP	[26]
Stevia Rebaudiana	ZnO-NP	[27]
Typha latifolia. L yaprakları	ZnO-NP	[28]
Brassica oleracea L. var. italica	ZnO-NP	[29]
Tabernaemontana divaricata	ZnO-NP	[30]
Ixora Coccinea yaprakları	ZnO-NP	[31]
Patates	ZnO-NP	[32]
Ocimum Tenuiflorum yaprakları	ZnO-NP	[33]
Aspalathus linearis	ZnO-NP	[34]

2.4 Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri

Nanopartiküllerin karakterize edilmesi için birçok geniş analiz yöntemi bulunmasına karşın, çevresel ve sıvı matrislerde nanopartiküllerin miktarının ve özelliklerinin ölçümünde kullanılan analitik ve spektroskopik teknikler çok az sayıdadır. Kolloid fazları ve kümeleşmeye olan yatkınlıkları, gösterdikleri farklı adsorpsiyon ve emilim özellikleri ile çeşitli şekil ve boyutlarda olmaları, nano yapı malzemelerin miktarının ölçülmesini zorlaştırmaktadır [35]. Nanopartikül karakterizasyon analizlerinin şematik gösterimi Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3 Nanopartikül karakterizasyon analizlerinin şematik gösterimi [36]

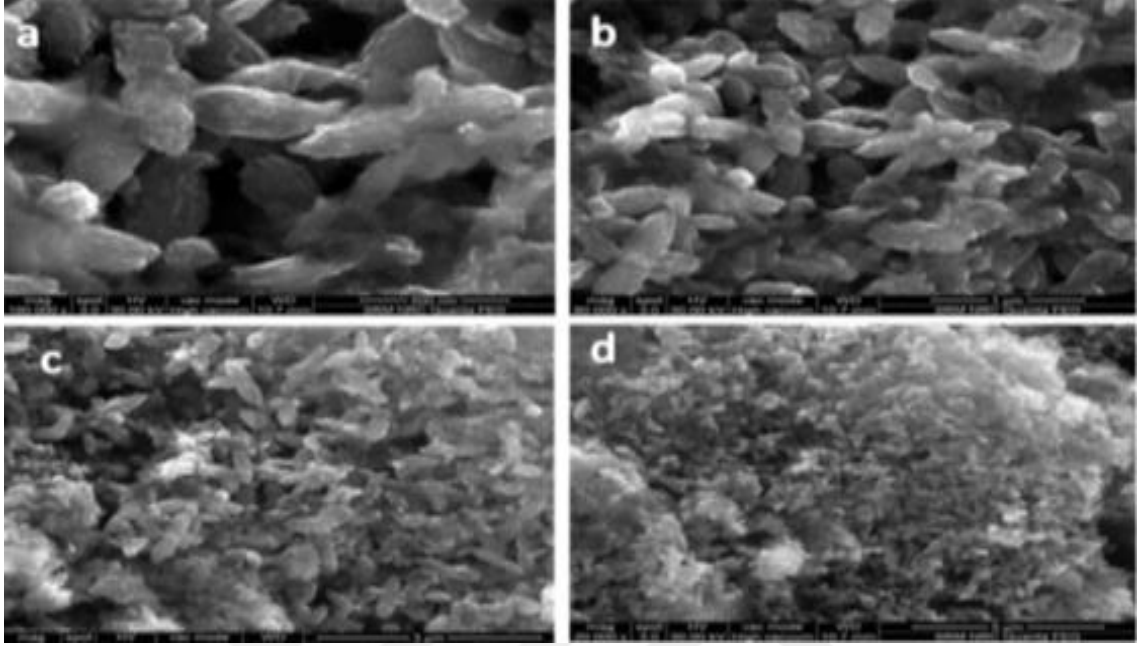
Mühendislik çalışmaları sonucunda üretilen nanoyapıların parçacık boyutu, şekil, yüzey alanı, yüzey reaktivitesi ve çözünürlük gibi özelliklerinin belirlenmesi karakterizasyon çalışmaları için çok önemlidir. Bu amaçla biyodeney çalışmalarında sıkça kullanılan ve nanopartiküllerin karakterizasyonunda olmazsa olmaz bazı teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler; mikroskopi, kromatografi, spektroskopi ve diğer teknikler olarak sınıflandırılan bazı metodları içermektedir.[35].

2.4.1 Mikroskopik Teknikler

Nanopartiküllerin görselleştirilmesi ve karakterizasyonunda kullanılan en yaygın teknikler elektron ve taramalı prob mikroskoplarıdır. *Taramalı elektron mikroskobu* (SEM) ve *geçirimli elektron mikroskobu* (TEM) ve *atomik kuvvet mikroskobu* (AFM) sayesinde nanopartiküller görselleştirilebildiği gibi, aynı anda agregasyon, dağılım, emilim, boyut, yapı ve şekil gibi özellikleri de gözlemlenebilmektedir [37].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla parçacık yüzeyinin taranması ilkesiyle çalışır. [38], [39]. Bu teknikte elde edilen görüntülerden, numunedeki taneciklerin boyutu ve yerleşimi hakkında mikro ve

nano ölçeklerde iki boyutlu ayrıntılı bilgilerler sağlanabilmektedir [16]. SEM analizi sonuçlarına örnek olarak, biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



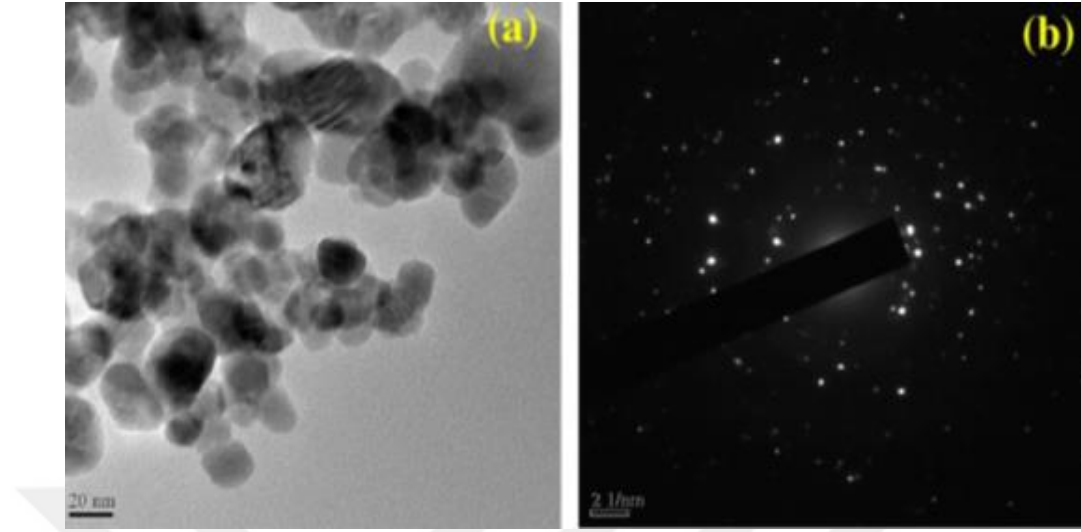
Şekil 2.4 Typha latifolia L. yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri a) 500µm, b)1µm, c)3µm, d)5µm [28]

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM); görüntüleme ve kırınım tekniklerinin birlikte kullanılmasıyla numunelerin hem mikro yapısal incelemesininin hem de kristal yapılarının belirlenmesinin sağlandığı, malzeme karakterizasyonu için çok özel bir cihazdır. Bu teknik, oldukça ince bir numuneden elektron demeti geçirilmesiyle numune ve elektronlar arasında oluşan çeşitli etkileşimlerin işlenmesiyle görüntü elde edilmesi esasına dayanır [36].

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS); elemental analizlerde kullanılan bu yöntem TEM ile birleştirililerek incelenen numunenin temel bileşimi hakkında ilave bilgiler edinilebilir [37].

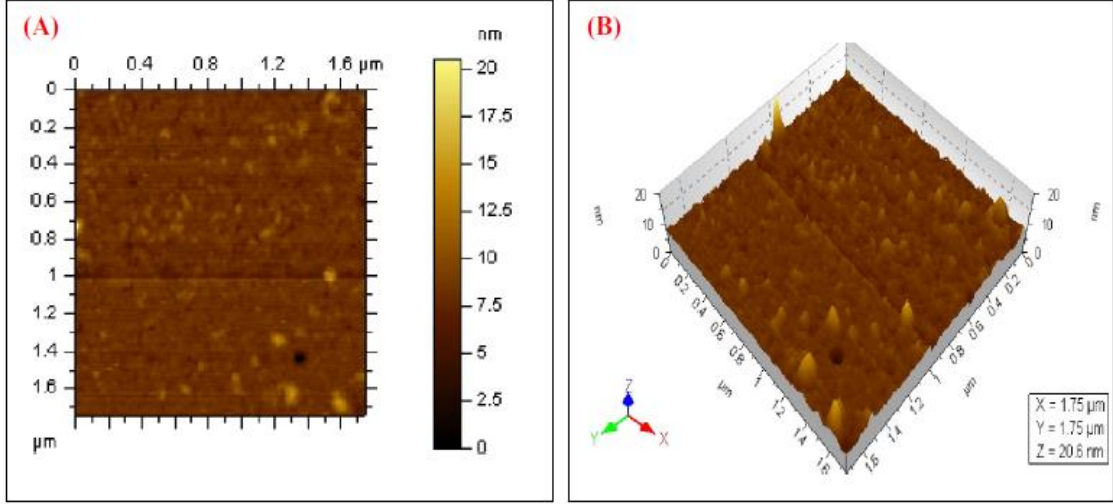
Seçilmiş alan elektron difraksiyonu (SAED); NP'lerin kristal özellikleriyle ilgili bilgi veren bir yöntemdir [40]. Bu teknikler etkili yöntemler olmasına rağmen bazı dezavantajları da vardır. Numuneleri yıkıcı/bozucu teknikler olması sebebiyle bu teknikler ile numuneler sadece bir defa analiz edilebilir [41]. TEM ve SAED analizi

sonuçlarına örnek olarak, biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait TEM görüntüsü ve SAED modeli Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 a) Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait TEM görüntüsü, b) Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait SAED modeli [30]

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM); numunelerin yüzey topografisinin angstrom ($\text{\AA}$) seviyesinden 100 mikrona (μm) kadar görüntülenebilmesini sağlayan bir cihazdır. Moleküller arası kuvvetlerin hassas bir şekilde ölçülebildiği bu cihaz ile numuneler özel bir hazırlama işlemine gerek olmadan her ortamda görüntülenebilir. Numunelerin tam yüzey topografyasının kesin yükseklik bilgisiyle elde edilmesini sağlayan AFM, numune yüzeyindeki her bir atomun görülebilmesine de olanak tanır.[36]. AFM analizi sonuçlarına örnek olarak, biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin AFM görüntüleri Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Biosentezlenmiş ZnO-NP'lerin AFM görüntüleri a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu [42]

2.4.2 Kromatografik Yöntemler

Kromatografiye dayalı yöntemler numunelerde NP'lerin ayrılması için kullanılabilir. Hızlı, hassas ve tahribatsız olan bu teknikler numunelerin daha sonra yapılacak analizlerde de kullanılabilmesini sağlar [43]. NP'lerin karakterizasyonu için, boyut ayrımında kullanılan en yaygın teknikler;

Boyut dışlama kromatografisi (SEC); voltametrik saptama teknikleriyle birlikte kullanılan bu yöntem en yaygın uygulanan kromatografik yöntemdir.

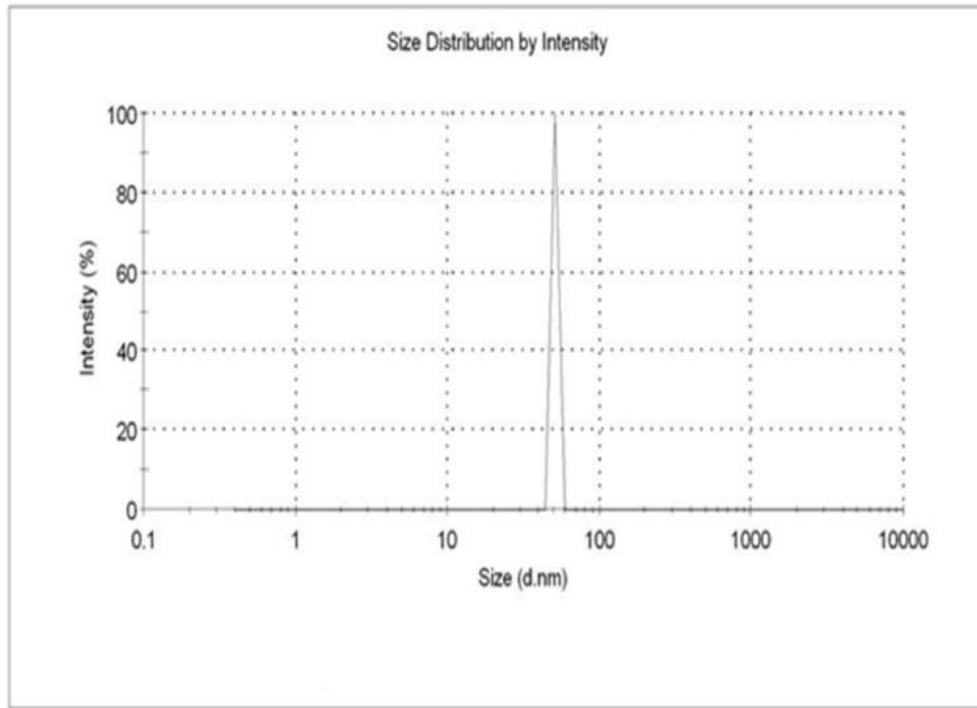
Alan akış fraksiyonasyonu (FFF); NP'leri sadece hidrodinamik kuvvetlere dayanarak ayıran bu yöntem kompleks doğal numunelerdeki NP'lerin boyut ayrımının sağlanmasında son derece umut vadeden bir yöntemdir. [44], [45].

Hidrodinamik kromatografi (HDC); geniş bir boyut ayırma aralığına sahip olmasıyla çeşitli NP'lerin boyutlandırılmasını sağlayan bu yöntem agregat oluşumunun daha iyi anlaşılmasına da çok yardımcı olur [46], [47], [48].

2.4.3 Spektroskopik Yöntemler

Nanopartiküllerin analizi ve karakterizasyonunda kullanılan birçok spektroskopik yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın olanlar DLS, UV-Vis, FTIR ve X-ışını spektroskopik yöntemleridir.

Dinamik ışık saçılımı metodu (DLS); NP'lerin boyutlandırılması ve süspansiyonlardaki agregasyonunun belirlenmesinde en çok tercih edilen yöntemdir. Aynı zamanda, DLS hızlı in situ ve gerçek zamanlı boyutlandırma sağlar [49]. Ancak, boyutlandırma sonucuna etki edebilecek olası artefakt (doğal olmayan yapı veya oluşum) kaynaklarından dolayı önemli sınırlamaları vardır. Ayrıca, heterojen boyut dağılımına sahip olan partiküllerin bulunduğu numunelerden elde edilen sonuçların yorumlanması zordur. Sadece nicel sonuçlar elde edilebilen bu yöntemde numunenin saf olmadığı veya içeriğinin bilinmediği durumlarda boyut fraksiyonlarının spesifik bir kompozisyonun partikülleri ile ilgili olduğu söylenemez [50]. DLS analizi sonuçlarına örnek olarak, biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait analiz sonuçları Şekil 2.7'de verilmiştir.



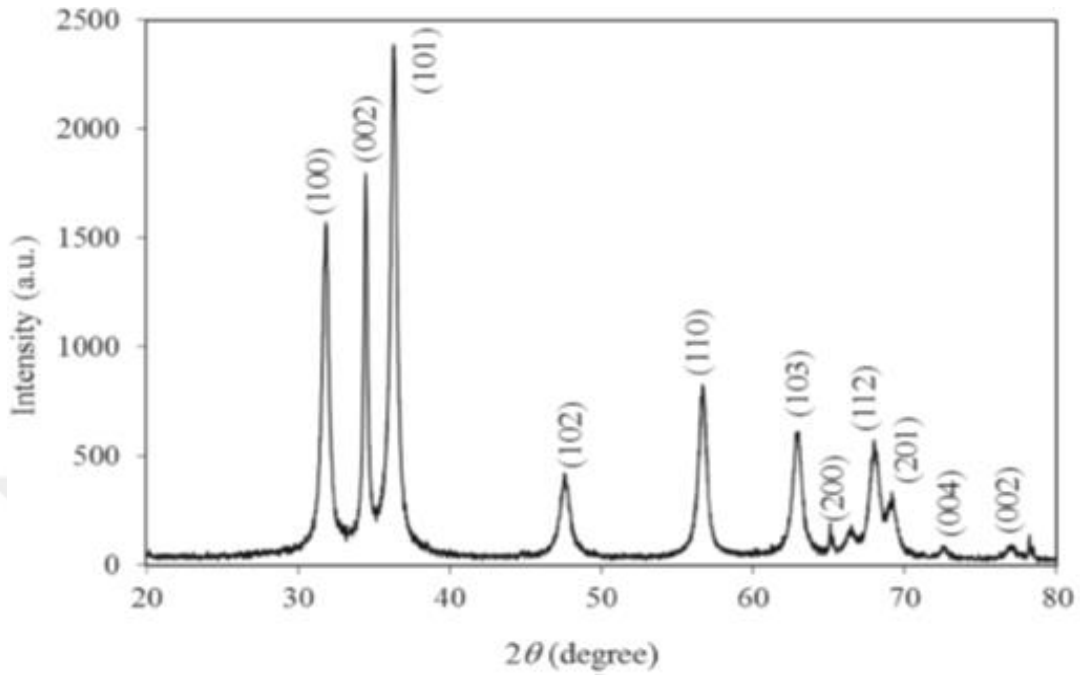
Şekil 2.7 *C. roseus* yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin DLS analizi sonuçları [51]

X-ışını spektroskopisi; XPS, XRF ve XAS ve XRD tekniklerini kapsar.

X-ışını fotoelektronunu (XPS); nanopartikül yüzeylerinin ve kaplamaların karakterizasyonunda kullanılabilir.

X-ışını kırınımını (XRD); numuneye zarar vermeyen bu yöntem, doğal ve üretilen malzemelerin kristal yapılarının ve elemental bileşimlerinin anlaşılmasına yardımcı olur.

XRD analizi sonuçlarına örnek olarak, G. mangostana meyve ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin XRD spektrumu Şekil 2.8'de verilmiştir.

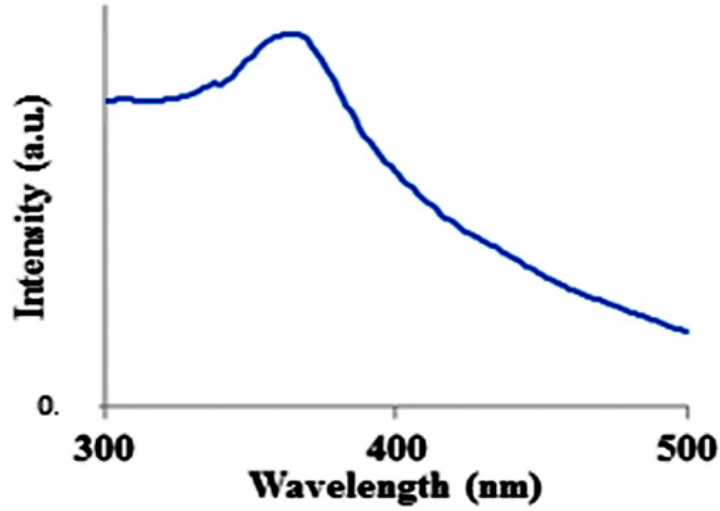


Şekil 2.8 G. mangostana meyve ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin XRD spektrumu [52]

X-ışını absorpsiyonu (XAS) ve emisyon spektroskopisi; numunenin elemental bileşimini ve kimyasal bağlarını belirlemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir.

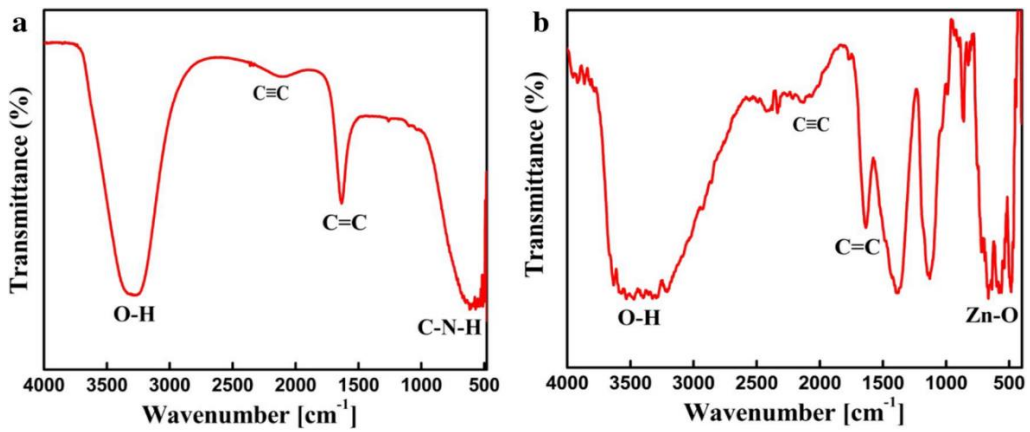
X-ışını floresan (XRF); numuneye zarar vermeyen bu yöntemden, katı, toz veya sıvı haldeki numunelerin içerdiği elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi ve tanımlanmasında yararlanılabilir.[53].

UV-Vis spektroskopisi; nanopartiküllerin kütle konsantrasyonunun Beer yasasına göre ölçmek amacıyla kullanılan basit ve kullanışlı bir yöntemdir. Uygulanması numune tarafından emilen ve dağılan ışığın ölçülmesi temeline dayanır [54]. Nanopartiküller optik özelliklere sahip olmaları, boyut, şekil, konsantrasyon, aglomerasyon durumu ve yüzeye yakın kırılma indeksine duyarlı olmalarından dolayı UV-Vis spektroskopi yöntemi ile karakterize edilmeye uygundurlar. Yeşil sentezle üretilmiş ZnO NP'lerin UV-Vis analizi sonuçlarına örnek olarak, limon suyu ve sükröz ile biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin UV-Vis spektrumu Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Limon suyu ve sükröz ile biyosentezlemiş ZnO-NP'lerin UV-Vis spektrumu [55]

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR); NP'lerin yapısı hakkında bilgi edinmek veya yapısındaki değişiklikleri incelemek için kullanılan bu yöntem ile oluşan bileşiğin yapısındaki durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Ancak bu yöntem numunenin karakterizasyonunda tek başına yeterli değildir. Bu sebeple FTIR yöntemiyle birlikte diğer spektroskopik yöntemlerin de destekleyici olarak kullanılması gerekmektedir [56]. Yeşil sentezle üretilmiş ZnO NP'lerin FTIR analizi sonuçlarına örnek olarak, clotropis procea yapraklarının sulu ekstresine ait FTIR spektrumu ve clotropis procea yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait FTIR spektrumu Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 a) Clotropis procea yapraklarının sulu ekstresine ait FTIR spektrumu, b) Clotropis procea yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait FTIR spektrumu [57]

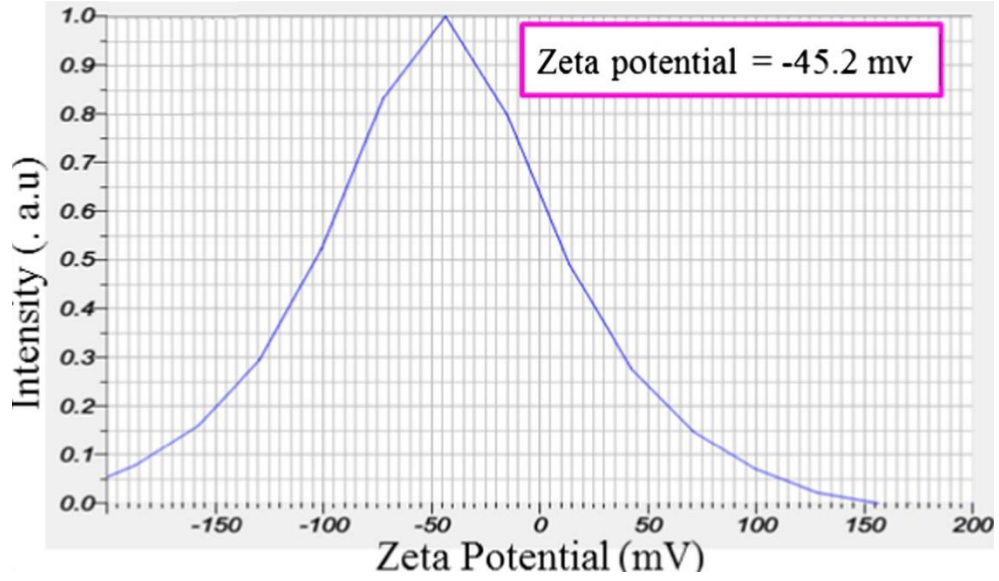
2.4.4 Diğer Yöntemler

Partikül sayıcı; bir karbon nanotüp tabanlı sayaç kullanılarak gerçekleştirilen bu teknik NP'lerin boyut ve yüzey yükü karakterizasyonunda kullanılabilir [58].

Brunauer-Emmett-Teller (BET); çok yaygın olarak kullanılan bu yöntem gaz adsorpsiyonu ile nanopartiküllerin spesifik yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılır [59].

Zeta potansiyeli; nanopartiküllerin yüzey yükünün belirlenerek, kolloidal sistemdeki fiziksel kararlılıklarını anlamak için kullanılan önemli bir karakterizasyon tekniğidir [60]. Nanopartiküllerin zeta potansiyelinin büyük bir pozitif veya negatif değerde olması, partiküllerin birbiri arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak nano süspansiyonların iyi fiziksel kararlılığa sahip olduğunu gösterir. Genellikle -30 mV ile +30 mV aralığının dışındaki bir zeta potansiyel değerinin daha iyi fiziksel kolloidal stabilite elde etmek için yeterli itme gücüne sahip olduğu kabul edilir. Diğer yandan, küçük bir zeta potansiyel değeri, van der Waals çekici kuvvetlerinin üzerlerine etki etmesi nedeniyle partikül agregasyonu ve flokülasyona neden olabilir. Bu durum da fiziksel istikrarsızlığa neden olabilir [61], [62], [63].

Zeta potansiyeli değeri çözeltinin pH'ından çok etkilenmektedir, bu sebeple veriler pH ile birlikte sunulmalıdır. Genellikle zeta potansiyeli değeri, pH arttıkça pozitif değerden negatif değere doğru değişim gösterir. Bu değişim sırasında belirli bir pH değerine ulaşıldığında zeta potansiyeli değeri sıfıra eşit olur. Bu nokta “izoelektrik nokta” olarak adlandırılır ve kolloidal sistemin en düşük stabiliteye sahip olduğu yer anlamına gelir. Bu noktada tanecikler yüksüz gibi davranırlar [64]. Zeta potansiyeli değerlerinin yanı sıra, malzeme özellikleri, yüzey aktif maddelerin varlığı ve çözelti kimyası gibi diğer faktörlerin de elde edilen nano süspansiyonların fiziksel kararlılığında etkisi vardır [65]. Zeta potansiyel analizi sonuçlarına örnek olarak, biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait zeta potansiyel analizi sonucu Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11 Eucalyptus globulus yapraklarının sulu ekstresi ile biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait zeta potansiyel analizi sonucu [66]

2.5 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Genel Özellikleri

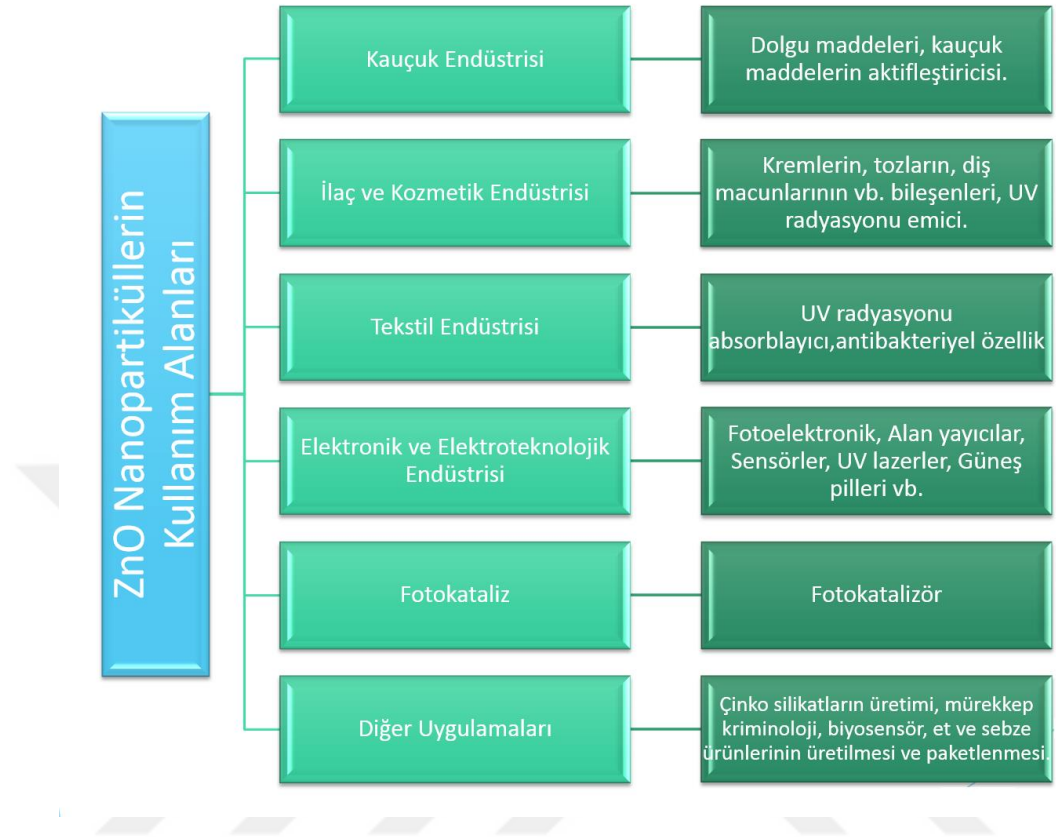
Geleceğin malzemesi olarak gösterilen çinko oksit (ZnO) oda sıcaklığında geniş iletim bant aralığına (3.4 eV) ve büyük bir bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. 3.4 eV'dan daha büyük iletim bant aralığına sahip bileşikler bulunsa da, sahip olduğu büyük bağlanma enerjisi, radyasyona karşı direnci ve gösterdiği biyo-uyumluluk gibi özellikleri sayesinde birçok aygıt yapımında kullanılmak için ideal bir maddedir. Erime noktası yaklaşık 1975 °C, atom ağırlığı 81.408 g/mol, yoğunluğu ise 5.606 g/cm³ 'dür [67], [68].

Organik çözücüler ile uyumluluk gösteren ZnO-NP'ler birçok malzeme prosesinde yer alırlar. Sahip oldukları geniş bant aralığı sayesinde ZnO-NP'lerin nano ölçekli optoelektronik ve piezoelektrik nanojenaratörlerle beraber kullanıldığı biyoteknoloji uygulamaları bulunmaktadır. Toksik olmaması, cilde uyumluluğu ve gösterdiği UV azaltıcı etki gibi özellikler sayesinde de ZnO-NP'ler insan sağlığı ile ilgili alanlarda kullanılmaktadırlar [69].

2.6 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Kullanım Alanları

Geniş bant aralığına ve yüksek bağlanma enerjisine sahip bir yarı iletken oluşu, gösterdiği yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık, elektriksel, optoelektronik ve piezoelektrik özellikleri, uygun elementlerle doplandığında gösterdiği yüksek iletkenlik

özellikleri ve düşük maliyeti sayesinde ZnO-NP'ler Şekil 2.12'de de görüldüğü gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır [8], [70].



Şekil 2.12 ZnO-NP'lerin kullanım alanları [71]

2.7 Cynara Scolymus L. (Enginar)

Enginar (*Cynara scolymus* L.), Papatyagiller (*Compositae*) familyasına ait çok yıllık bir bitkidir. Grimsi yeşil yaprakları ve mavimsi mor renkli çiçekleri olan bu bitkinin yeşil renkli pullarının ayıklanması ve tüylerinin temizlenmesiyle meydana çıkan beyaz renkli çiçek tablası sebze olarak yenir [11]. Enginar bitkisine ait görsel Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13 Enginar bitkisine ait görsel [11]

Üretiminin büyük bir kısmı Akdeniz ülkelerinde yapılan enginarın, Çin; Peru; Şili; Arjantin ve ABD’de de üretimi bulunmaktadır. Türkiye’de üretimi ağırlıklı olarak İzmir, Bursa, Aydın, Antalya ve Adana illerinde yapılan enginar, taze/soğutulmuş; dondurulmuş ve konserve olarak farklı şekillerde satılmaktadır. Ayrıca birçok ülkeye dışsatımı da gerçekleştirilmektedir [12].

Enginarın sebze olarak kullanılan kısmının haricindeki bölümleri atık olmaktadır. Atık olarak kabul edilen bölümlerden olan enginarın yaprak ve çiçek köklerinin sahip olduğu antioksidan bileşiklerin ekstrakte edilerek değerlendirilebileceği düşünülmektedir [13]. Bu kısımlardan birisi olan enginar yaprağının (*Cynarae folium*) bileşiminde, kafeilkinik asit türevleri, flavonoidler, seskiterpen laktonlar, tanen, inulin vs bulunur. Yaprığın çayı, iştah açıcı, idrar ve safra söktürücü olarak kullanılmaktadır. Karaciğeri koruyucu özellikte olan karaciğer-safrakesesi hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaçların bileşiminde bulunan yaprak ekstraktlarının hazımsızlık sorunundaki etkisi ve safra söktürücü işlevi de Alman “E Komisyonu” tarafından onaylamıştır. Ayrıca kan lipidlerini düşürdüğü de belirlenmiştir [11].

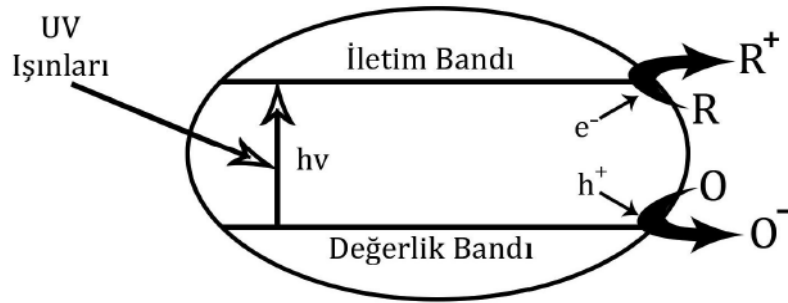
3

FOTOKATALİZ

Fotokataliz, ışık altında gerçekleşen reaksiyonları inceleyen bir araştırma alanıdır [72]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ise *fotokatalizi* “ışık absorbe ederek katalizör veya substrat ile gerçekleşen reaksiyonlar” olarak tanımlamıştır.

Reaksiyon ortamı bakımından homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılan fotokatalizde, reaksiyonun tek fazda gerçekleştiği sistemler homojen sistemler, reaksiyonunun fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleştiği sistemler ise heterojen sistemler olarak adlandırılır[73].

Yüzeyinde ışıma gerçekleşen yarı iletken metal oksitlerin ve sülfürlerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar yıllar boyunca araştırma konusu olmuştur. Orta derecede bir bant boşluğuna sahip (1-3 eV) olan yarı iletken bileşikler bu boşluk enerjisini karşılayabilecek enerjide bir foton gönderildiğinde değerlik bandındaki elektronlar Şekil 3.1’de gösterildiği gibi iletim bandına geçerek serbest hale geçer. Yarı iletken metal oksitler heterojen fotokatalizörler olarak sıkça kullanılmaktadır [74].

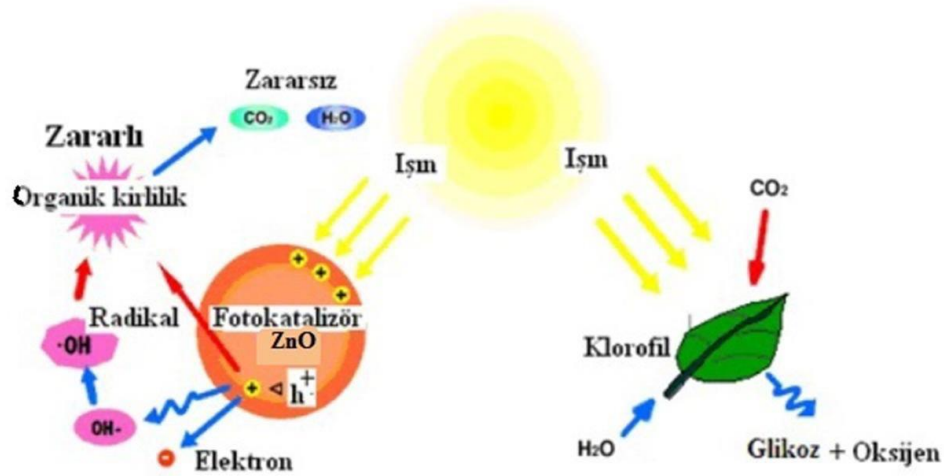


Şekil 3.1 UV ışınları altındaki bir yarı iletken partikülünde elektron geçişi [56]

Fotokataliz, atık sulardaki zararlı maddelerin UV ışık veya güneş ışığının kullanılmasıyla aktif hale getirilen bir yarı iletken ile parçalanarak zararsız ürünlere (H_2O , CO_2 , mineral tuzlar) dönüşmesini şeklinde gerçekleşir [75].

Işık ile bazı reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan bir madde olan **fotokatalizör**, fotosentezdeki klorofile benzer özellik gösterir. Fotosentez prosesinde olduğu gibi ışığa maruz kaldığında gün boyu aktiftir. Kimyasal ve biyolojik olarak inerttir. Fotokatalizörün bu özelliği sürekli olarak ortamda kalmasını ve temizleme sürecini gerçekleştirmesini sağlar. Işık ile çok aktif hale gelmesine rağmen ışık altında parçalanmaz. Fotokatalizörün ışığa maruz kalması katalizör yüzeyinde gerçekleşen fotoreaksiyonu hızlandırarak organik bileşiklerin parçalanmasını sağlar

Fotokatalizin de fotosentezde olduğu gibi organik bileşikleri bozundurma yeteneği vardır. Fotokatalitik reaksiyon; fotonların ışık enerjisinin bir katalizör aracılığı ile elektrokimyasal enerjiye transferidir. Fotokatalizör ise, ışıktaki enerji aracılığı ile üzerinde güçlü oksidasyon gerçekleşen bir yarı iletkenidir. Fotokatalizin temel işlevi aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızının artmasını sağlamaktır. [76]. Şekil 3.2’de fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişki şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişkinin şematik olarak gösterimi [75]

3.1 Fotokatalizör

Işığa maruz kaldığında aktive olarak, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen özellikte aktif yüzeyler oluşturan yarı iletkenler olarak tanımlanan fotokatalizörlerin, fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılabilir olması için aranan bazı özellikler vardır.

İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken bu özellikler sıralanacak olursa;

- Görünür ışık veya yakın UV ışınlarıyla aktive olabilmeli,
- Maliyeti düşük olmalı,

- Kolay sentezlenebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı,
- Fotostabil olmalı (fotokorozyona karşı direnç gösterebilmeli),
- Yüksek fotokatalitik aktivite göstermeli,
- Geniş bir yüzey alanına sahip olmalı,
- Saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır.

Ayrıca fotokatalizörün inert durumda olması kirletici olmadığını anlamına gelmediği için reaksiyon bittikten sonra ortamdan kolay uzaklaştırılabilmesi de önemli bir parametredir [56].

3.1.1 Yarı İletken Fotokatalizörler

İletken maddeler ile yalıtkan maddeler arasında yer alan maddeler olan yarı iletkenler küçük bant boşluğuna sahip olmaları sayesinde, oda sıcaklığında değerlik bandındaki elektronların termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine imkân sağlayacak enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Kırılan kovalent bağlarda oluşan boşlukların hareketi sayesinde de iletkenlik sağlanır [77].

Yarı iletkenlerin özellikleri:

- İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar.
- Kristal yapıya sahiptirler.
- Tabiatta basit element halinde bulunabildikleri gibi laboratuvar ortamında bileşik olarak da elde edilebilirler.
- Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğunu aşmaya yetmediği için iletkenlik sağlanamaz ve yalıtkan özellik gösterirler.
- Isı, ışık ve manyetik etkiye maruz kaldıklarında veya gerilim uygulandığında bir miktar değerlik elektronunun serbest hale geçmesiyle iletkenlik özelliği kazanırlar. Kazanılan iletkenlik özelliği geçici olmakla birlikte, dış etkinin kalkmasıyla elektronlar tekrar atomlarına dönerler.

Birçok metal oksit ve metal sülfür (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 , vb) yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar. Fotokatalizörün etkinliğinde bant

boşluğu enerjisinin önemli rolü vardır. Elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisi olarak tanımlanan yarı iletkenin bant boşluğu enerjisi, yarı iletkenlere has sabit bir değer olup yarı iletkenlerin her biri için farklı bir değeri vardır. [56]. Bazı fotokatalizörlere ait bant enerji seviyeleri Tablo 3.1’de verilmiştir

Tablo 3.1 Bazı fotokatalizörlere ait bant enerji seviyeleri [78]

Fotokatalizör	Bant Enerjisi (eV)	Fotokatalizör	Bant Enerjisi (eV)
Si	1.17	ZnO	3.4
TiO ₂	3.1	TiO ₂	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	2.2	α -Fe ₂ O ₃	3.1
PbS	0.27	PbSe	0.17
Cu ₂ O	2.17	ZrO ₂	3.87

3.1.2 ZnO Fotokatalizörü

Geniş bant aralığına ve yüksek bağlanma enerjisine sahip bir yarı iletken oluşu, gösterdiği yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık, elektriksel, optoelektronik ve piezoelektrik özellikleri, uygun elementlerle doplandığında gösterdiği yüksek iletkenlik özellikleri ve düşük maliyeti, ZnO nanoyapılarının fotokatalizör olarak kullanılmasındaki önemli faktörlerdir [8]. Tablo 3.2’de ZnO-NP’lerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar verilmiştir.

Tablo 3.2 ZnO-NP'lerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar

Hedef Boyar Madde	Reaksiyon Koşulları	Bozunma Miktarı (%)	Kaynak
Methylene Blue	Boya başlangıç konsantrasyonu: 1×10^{-3} M; ZnO-NP miktarı: 50 mg, önce karanlıkta 30 dk karıştırma, sonra güneş ışığı altında 3 saat (dış ortam sıcaklığı 30-35°C)	%92	[42]
Malachite Green	Boya başlangıç konsantrasyonu: 10 ppm; boya çözeltisi hacmi: 50 mL; ZnO-NP miktarı: 30 mg, önce karanlıkta 30 dk karıştırma, sonra güneş ışığı altında 3 saat karıştırma (dış ortam sıcaklığı 30-35°C)	%99	[52]
Methyl Orange, Methyl Red ve Methylene Blue	Boya başlangıç konsantrasyonu: MO: 10 ppm, MR: 25 ppm, MB: 5 ppm; boya çözeltisi hacmi: 50 mL; ZnO-NP miktarı: 50 mg; önce karanlıkta 20 dk karıştırma, sonra 400 W UV lamba altında 30 dk karıştırma	MO: %99 MR: %65 MB: %63	[55]
Methylene Blue ve Eriochrome Black-T	Boya başlangıç konsantrasyonu: 100 ppm; boya çözeltisi hacmi: 15 mL; ZnO-NP miktarı: 15 mg, önce karanlıkta 30 dk karıştırma, sonra güneş ışığı altında 5 saat karıştırma (dış ortam sıcaklığı 30-34°C)	%85	[79]
Methylene Blue	Boya başlangıç konsantrasyonu: 120 ppm; boya çözeltisi hacmi: 50 mL; ZnO-NP miktarı: 10 mg, önce karanlıkta 120 dk karıştırma, sonra 160 W yüksek basınçlı civa buharlı lamba altında 2 saat karıştırma	%71	[80]

Tablo 3.2 ZnO-NP’lerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar (devamı)

Hedef Boyar Madde	Reaksiyon Koşulları	Bozunma Miktarı (%)	Kaynak
Titan Yellow	Boya başlangıç konsantrasyonu: 1.2×10^{-4} M; boya çözeltisi hacmi: 100 mL; ZnO-NP miktarı: 100 mg, önce karanlıkta 10 dk karıştırma, sonra güneş ışığı altında 1 saat karıştırma	%96	[81]
Direct Blue 129	Boya başlangıç konsantrasyonu: 20 ppm boya çözeltisi hacmi: 50 mL; ZnO-NP miktarı: 30, 40, 50, 60 mg; 80 W floresan lambalı fotoreaktörde 105 dk karıştırma ile fotokatalizör miktarının etkisi çalışılmış. Sonrasında boya başlangıç konsantrasyonu: 10, 20, 30, 40 ppm boya çözeltisi hacmi: 50 mL; ZnO NP miktarı: 50 mg, 80 W floresan lambalı fotoreaktörde 105 dk karıştırma ile başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi çalışılmış.	%95	[82]

3.2 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Fotokatalitik reaksiyonların kesin veya bağıl hızı olarak tanımlanan **fotokatalitik aktivite** bazı parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesine etki eden bu faktörler;

- Yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- Kristal türü ve kristal boyutu,
- İlave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve oluşturduğu oksitler,
- Uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi,
- Ortam sıcaklığı,
- Çözeltideki boyar madde konsantrasyonu,
- Ortamın pH değeri,
- Ortamda bulunan anyon ve katyonlardır.

Bu faktörler, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanma miktarı, elektron ve boşluk çiftlerinin tekrardan birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki aktif kısımların miktarı ile yakından ilgilidir [83].

3.2.1 Yüzey Alanının ve Partikül Boyutunun Etkisi

Bir kirliliğin fotokatalitik olarak giderimi fotokatalizör varlığında yüzeyde parçalanması şeklinde gerçekleşmektedir. Parçalanma işleminin tamamının yüzeyde gerçekleşmesi sebebiyle, doğrudan adsorbsiyonun olduğu toplam yüzey alanı ve tanecik boyutunun fotokatalitik aktivite üzerinde etkisi vardır. Ancak bu parametrelerin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri tam netlik kazanmamıştır. İncelenen bazı literatür çalışmalarında nanopartikülün yüzey alanı arttıkça fotokatalitik aktivitesinin de arttığı gözlemlenirken, bazı çalışmalarda ise nanopartikül boyutundaki artışın fotokatalitik aktivite üzerinde olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir [84].

3.2.2 Uygulanan Işın Şiddetinin Etkisi

Yarı iletken nanopartiküllerin fotokatalitik aktivite gösterebilmesi için, yarı iletken malzemenin bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük enerji içeren bir ışın demeti ile uyarılması gerekmektedir. Fotokatalitik aktivite, yarı iletken malzemenin türüne ve uyarıldığı ışığın şiddetine göre değişkenlik göstermektedir.

Yarı iletken malzemeler kendi bant boşluğu enerjisinden daha düşük şiddetli bir ışın ile uyarıldığında kirliliğin parçalanma hızı ışığın yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artacaktır. Orta şiddetli bir ışın ile uyarıldığı zaman ise, kirliliğin parçalanma hızı ışının yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artacaktır. Daha yoğun şiddetli bir ışınla uyarıldığı zaman ise kirliliğin parçalanma hızı ışının yoğunluğuna bağlı olarak aynı şekilde artış gösterecektir.

Ayrıca UV ışık yerine doğal güneş ışınları ışın kaynağı olarak kullanıldığında ise, fotokatalitik parçalanma hızı belli bir süre artış gösterecek ve sonrasında sabit kalacaktır. Bunun sebebi ise, yarı iletkenin maruz kaldığı ışının yoğunluğunun fazla değişmemesidir [84].

Yarı iletken malzemelerin fotokatalitik aktivitesinde su molekülleri önemli bir role sahiptir. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri UV ışık veya halojen ışık ışınları ile etkileştiğinde oksijen atomları ayrılarak hidroksil radikali oluştururlar. Sonrasında yarı

iletken malzemenin yüzeyine adsorplanan kirlilikler bu radikaller tarafından tam bir parçalanma tepkimesine uğratarak zararsız ürünlere kadar parçalanırlar. Fotokataliz ortamında su bulunmaması durumunda ise, yükseltgen olan hidroksil ve peroksit radikalleri oluşmayacağı için fotokatalitik bozunma hızı önemli derecede düşecektir [84].

3.2.3 Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalizör miktarındaki artış, katalizörün daha fazla miktarda aktif yüzey alanı ve daha yüksek ışık Emilimi nedeniyle bozunma verimliliğini artırabilir. Aktif yüzey alanının artışı, fotokatalitik reaksiyonları gerçekleştirmek için daha aktif yerler anlamına gelir. Ek olarak, ışığa daha fazla katalizör maruz bırakılır, böylece emilen foton miktarı artar. Böylece bozunma verimliliği artacaktır. Ancak katalizör miktarı belirli bir seviyeyi aştığında, artan süspansiyon miktarı nedeniyle ışık penetrasyonu azalacaktır. Bulanıklık arttığında, ışık saçılması meydana gelecek ve daha az etkili fotoaktif süspansiyon hacmine yol açacaktır. Aşırı fotokatalizör miktarıyla ilgili bir diğer problem ise agregasyon oluşumudur. Parçacıklar toplandığında, tüm yüzeyler ışınlamaya maruz kalmaz. Böylece, fotonların Emilimi geometrik oranda artmayacaktır. Dolayısıyla, katalizörün artırılması, bozunma hızında doğrusal bir artış olacağı anlamına gelmemektedir [85], [86].

3.2.4 Ortam Sıcaklığının Etkisi

Sıcaklık, kimyasal reaksiyonların kinetiğine etki eden önemli bir faktördür. Çok düşük sıcaklıklarda reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu artış gösterir. Yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyon bir seçenek olmayarak düşüşe geçmektedir. Bu faktörlerin haricinde gönderilen ışığın şiddeti de optimum fotokataliz verimine ulaşması için göz önünde bulundurulması gereken bir diğer faktördür [87].

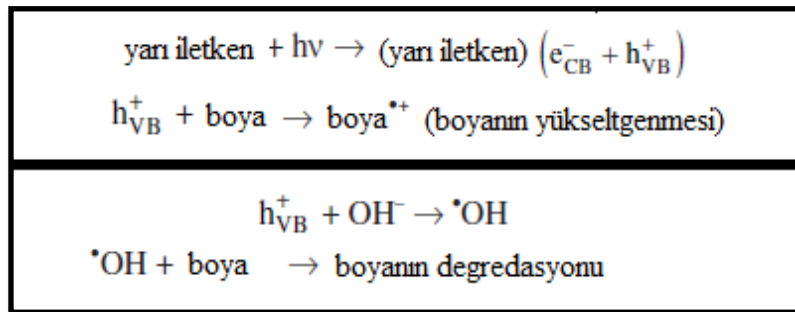
Bu parametre ile ilgili yapılan ilk denemelerde düşük maliyetli ve toksik olmayan bir fotokatalizör olduğu için TiO_2 kullanılmıştır. Gün ışığı altında iki farklı ısı ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarına ait degradasyon miktarlarına bakıldığında birbirinden çok farklı olduğu görülmüştür. Ürünün inovatif değer kazanması adına büyük önem taşıyan bu bozunma farkı, fotokatalizörün kullanım alanlarının genişlemesine katkı sağlar. Bir ürünün ne kadar çok kullanım alanı varsa, o kadar verimli olacağından bu parametre incelenmesi gereken önemli bir parametredir [88].

Sıcaklığın fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalar oldukça az olsa da bunlardan bazılarında gözlenmiştir ki, sıcaklığın fotokatalitik degradasyonda ve onun hızında payı vardır. TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü ile çalışma ortamının ısısında değişiklikler yapılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, ısı destek sağlandığı zaman fotokatalizörün en yüksek bozunma verimine sahip olduğu gözlenmiştir [89].

Hu ve arkadaşları (2010) tarafından metil orange boyasının fotodegradasyonu üzerine yapılan çalışmada da sıcaklığın fotodegradasyon üzerinde büyük etkisi olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık 30°C'den 100°C'ye yükseltildiği takdirde fotokatalitik verimliliğin 5 kat arttırılabileceğini görmüşlerdir. Güneş enerjisinin sadece fotokatalitik seyri etkinleştirmek için kullanılabilen UV ışığı içermediğini, aynı zamanda fotokatalitik sistemin sıcaklığını arttırmak için kullanılabilen kızılötesi ışığı da içerdiğini bildirmişlerdir [90].

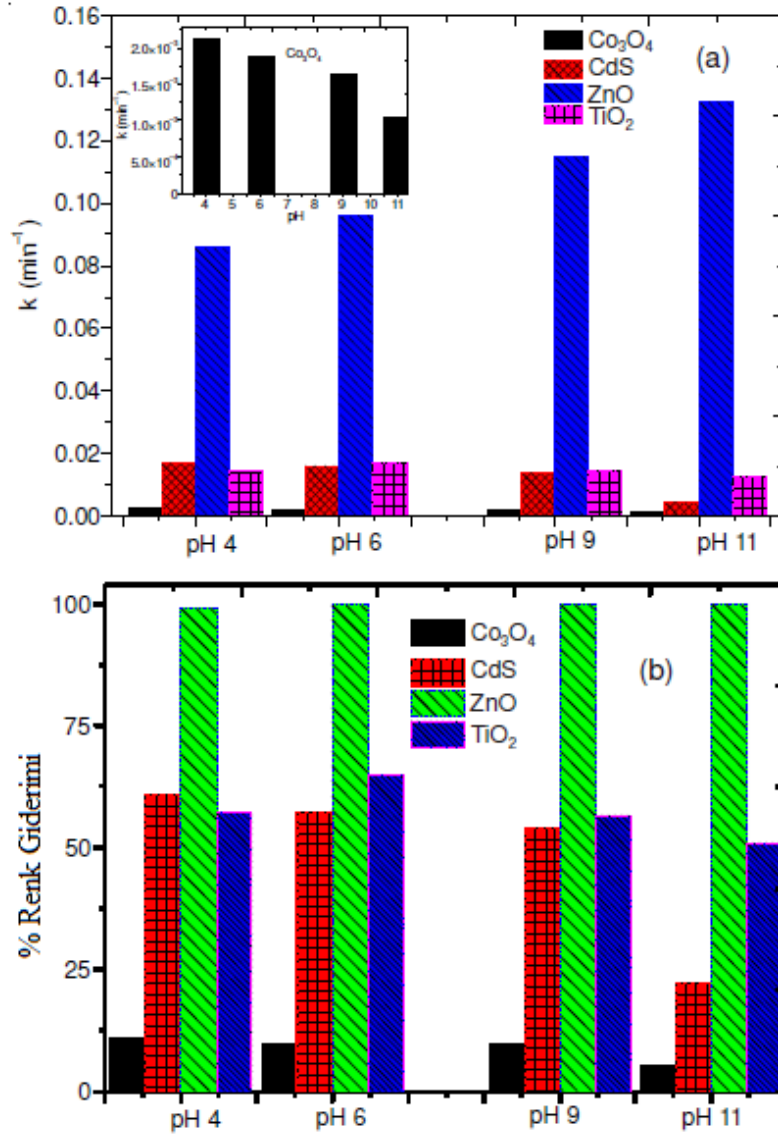
3.2.5 Ortamın pH Değerinin Etkisi

Fotokatalitik aktivitede bir diğer önemli faktör olan çözelti ortamının pH değeri, fotokatalizörün yüzey yük özelliklerini ve oluşturduğu agregatların boyutunu belirleyebilir [85], [86], [91]. Bununla birlikte ortamın pH değeri hem boyar maddelerin özelliklerinde hem de boyar maddelerin bozunmasına katkıda bulunabilen hidroksil radikali saldırısı, pozitif boşluk tarafından doğrudan oksidasyon ve iletim bandındaki elektron tarafından doğrudan indirgenmede önemli rol oynar [92]. Fotokatalitik işlemlerin fotokatalizör varlığında, UV ışık ile ısınlanmasıyla yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron deliği çiftlerinden kaynaklandığı varsayılır. Daha sonra yüksek oksidatif potansiyele sahip olan boşluklar ya reaktif boyayı doğrudan okside eder ya da OH⁻ ile reksiyona girerek hidroksil radikali oluşturur. Fotokatalizör ve reaktif boya arasında gerçekleşen toplam reaksiyon Şekil 3.3'te gösterildiği şekillerde yazılabilir [93].



Şekil 3.3 Fotokatalizör ve reaktif boya arasında gerçekleşen reaksiyonlar [92]

Alkaim ve arkadaşları tarafından farklı fotokatalizörler kullanarak ortamın pH değerinin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelendiği çalışma 4 farklı pH değerinde (pH 4, pH 6, pH 9 ve pH 11) boyar madde çözeltisi olarak 20 ppm konsantrasyonda metilen mavisi, fotokatalizör olarak da TiO_2 , ZnO , CdS ve Co_3O_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın Şekil 3.4'te verilen sonuçlarına ait grafiklere bakıldığında pH'nın hem reaksiyon hızını hem de renk giderimini etkilemesiyle pH'nın fotokatalitik aktivitede çok yönlü etkiye sahip olduğu ve çözeltideki fotokatalizöre göre de değişkenlik gösterdiği görülmektedir [92].



Şekil 3.4 Methylene Blue boyar maddesinin farklı fotokatalizörler kullanılarak ortamın pH değerinin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesine ait sonuçlar
a) Fotokatalitik degradasyona ait hız sabiti, b) % Renk giderimi [92]

3.2.6 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Yarı iletken bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi, ortamdaki boya konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Bu durumun sebebi ortamdaki boyar maddenin parçalanma hızının yarı iletken yüzeyi üzerinde kirlilikleri yükseltgeyerek parçalanmalarını sağlayan OH radikallerinin bulunmasıdır. Genellikle ortamdaki boyar madde başlangıçta belirli bir konsantrasyona kadar arttığında, yükseltgeyici türler (hidroksil ve oksijen radikalleri) ile boyar madde türleri arasında oluşan tepkimenin hızı da artış göstermektedir.

Hızdaki meydana gelen bu artış ortamda bulunan boyar maddelerin daha hızlı bir biçimde yükseltgenerek parçalanmasını kolaylaştıracak ve sonrasında zararsız ürünlere dönüşeceklerdir. Fakat, ortamdaki boyar madde konsantrasyonu belli bir düzeyin üzerine çıktığında ise fotokatalitik aktivitede azalma olduğu gözlemlenecektir. Bunun sebebi ortamda kirlilik oluşturan moleküllerin yarı iletken malzemenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerinin tıkanmasına neden olmasıyla, boyar maddelerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan OH radikallerinin oluşumu engellenecektir. Bir diğer sebep ise, ortamda bulunan kirlilik moleküllerinin konsantrasyonunun artmasıyla, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan UV ışınlarının büyük bir kısmının, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha fazla absorplanması sonucunda, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH ve O₂ radikallerinin oluşumunun engellenmesiyle, fotokatalitik parçalanma reaksiyonunun hızının yavaşlamasına neden olmasıdır [75], [76], [94].

3.3 Boyar Maddeler

Uygulandığı yüzeye tutunabilen ve ışığı soğurup belli dalga boyları aralığını yansıtabilen, farklı kimyasal yapılara sahip olan maddeler **boyar madde** olarak tanımlanırlar. Boyar maddelerin genel yapısı ona rengini veren kromofor grup ve fonksiyonel grup olan oksokrom grup olmak üzere iki bileşenden meydana gelir. Kromofor gruplar bir veya birden fazla bağ içeren, doymamış karakterli yapılardır, boyalarda en yaygın olarak kullanılan kromofor grubu ise azo grubudur. Bunun haricinde, boyar madde üretiminde kullanılan diğer kromofor gruplar ise karbonil, nitro, etilen, karboamino, tiyokarbonil ve nitrozo gruplarıdır. Fonksiyonel gruplar olan oksokromlar ise kromojene bağlanarak elektronları aktif hale getirerek boyaya daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme

yeteneği kazandırır. Bu sayede kırmızı, mavi ve sarı renklerin oluşumu sağlanır [95], [96], [97].

3.3.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

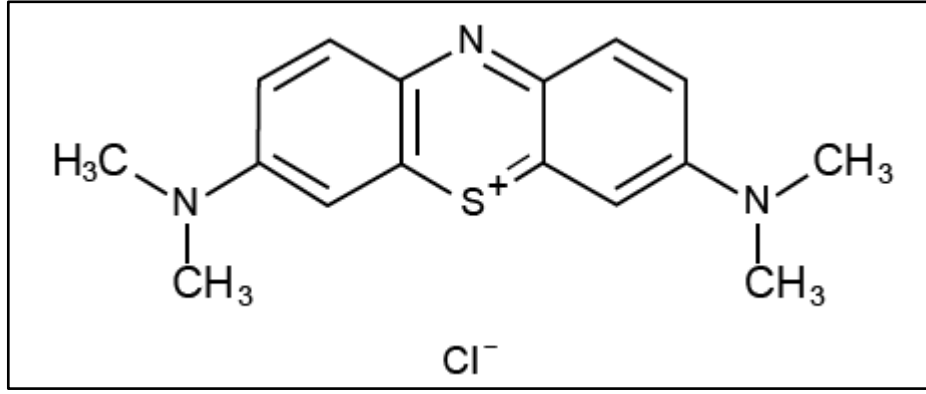
Boyar maddelerin sınıflandırılması kimyasal yapıları, çözünürlükleri ve boyama özellikleri dikkate alınarak yapılabilmektedir. Bu sınıflandırmalar birbirinden bağımsız olmakla birlikte aralarında çok az ilişki bulunmaktadır. Örneğın, boyama özelliklerine göre farklı gruplarda bulunan pek çok boyar madde kimyasal yapısında azo grubu bulundurabilmektedir [56].

Uygulamalarına göre de birkaç farklı boya sınıfı bulunmaktadır. Bu boya sınıflarının örnekleri, reaktif boyalar, doğrudan boyalar, dispers boyalar, vat boyalar antrakınon boyalar, kükürt boyalar, katyonik azo boyalar, katyonik metin boyalar, asit boyalar, çözücü boyalar, metal kompleks boyalar, naftokinon ve benzokinon boyalardır [86], [98]. Bu boyalar arasında renk indeksiindeki en büyük sınıf olarak asit boya sınıfı kabul edilir [86].

1925 yılında İngiltere'deki Structural Damage Capacity (SDC) ile Amerika'daki American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) tarafından renklerin sınıflandırılması yapılmış ve renk indeksi (Colour Index) oluşturulmuştur. Uluslararası referans olarak kabul edilen bu indeks güncellemeler yapılarak genişletilmektedir [99]. Renk indeksinde boyar maddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamalarına dair bilgilere yer verilmektedir [56].

3.3.1.1 Methylene Blue (Metilen Mavisi) Boyar Maddesi

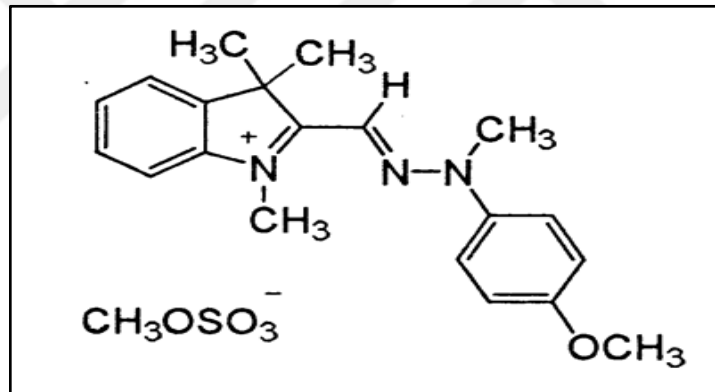
Metilen mavisi (MM) koyu yeşil renkli, kokusuz, kristal tozdur. Suda çözündüğünde mavi renk verir. CAS numarası: 61-73-4'tür. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$ olup 319,85 g/mol molekül ağırlığına sahiptir [100]. Katyonik bir boyar madde olan MM 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir [101]. Moleküler yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Metilen mavisi boyar maddesinin moleküler yapısı [102]

3.3.1.2 Basic Yellow 28 Boyar Maddesi

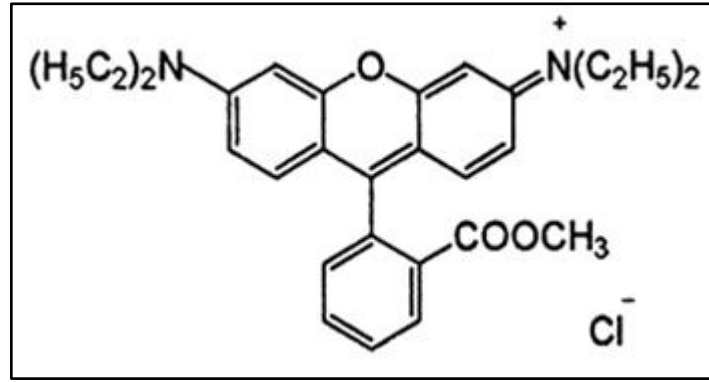
Basic yellow 28 kırmızı, kokusuz, kristal tozdur. Suda çözündüğünde sarı renk verir. CAS numarası: 54060-92-3'tür. Kimyasal formülü $C_{21}H_{27}N_5S$ olup 433.52 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Katyonik bir boyar madde olan BY 28 438 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir. Moleküler yapısı Şekil 3.6'da verilmiştir [103].



Şekil 3.6 Basic yellow 28 boyar maddesinin moleküler yapısı [104]

3.3.1.3 Basic Violet 39 Boyar Maddesi

Basic violet 39 koyu pembe, kokusuz, kristal tozdur. CAS numarası: 87912-74-1'dir. Kimyasal formülü $C_{29}H_{33}ClN_2O_3$ olup 493.04 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. 543 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir. Moleküler yapısı Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Basic violet 39 boyar maddesinin moleküler yapısı [105]

Oksijen metabolizması dâhil olmak üzere birçok metabolik reaksiyonun sonucunda ortaya çıkabilen ve vücuda zararlı etkileri bulunan serbest radikallerin oluşumunu tamamen durduran ya da inhibe eden maddeler, **antioksidan** olarak isimlendirilmektedir [106]. Antioksidan olarak görev alabilen moleküller için şelat yapabilme, rejenere edilerek birden fazla kez kullanılabilme, hem membran yapısına katılma hem de sıvı ortamda görev alabilme gibi özellikler, olmazsa olmaz nitelik taşımaktadır. Antioksidanlar, endojen olabildikleri gibi eksojen de olabilirler; yani vücutta üretilbildikleri gibi, gıda ürünleri aracılığıyla dışarıdan da alınabilirler [107].

Antioksidanların, genellikle oksidasyon reaksiyonları ile meydana gelen hücresel seviyedeki hasarları ve bu hasarlara bağlı hastalıkları engellemesi için iki temel mekanizmaları söz konusudur: ya aktif oksijen oluşumunu engellerler ya da hâli hazırda oluşmuş aktif oksijenleri temizlerler [108].

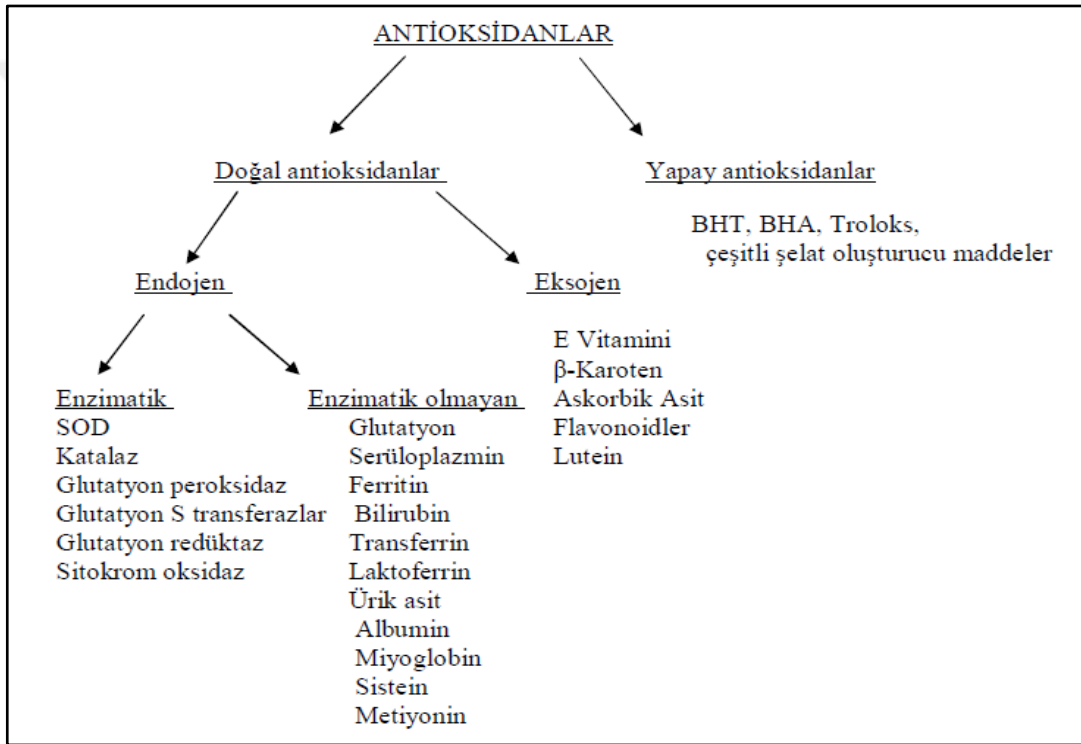
Yaşlanmaya bağlı olarak, vücudun kendi oksidatif dengesi ve savunma mekanizmaları, değişikliklere uğrayarak bozulmaktadır. Gerçekleşen bozulmalar nedeniyle, serbest radikal dengesi de olumsuz yönde olacak şekilde değişir. Dolayısıyla, bozulan oksidatif dengenin yeniden sağlanması için antioksidanların, mutlaka haricen alınması gerekir. Bitkilerde, sebzelerde, meyvelerde, mikroorganizmalarda, mantar ve hayvansal dokularda fazlasıyla mevcut olduğu bilinen antioksidanların büyük bir kısmı, polifenol yapısındadır. Doğal kaynaklarda ciddi miktarlarda bulunabilen ve organizma için kilit görevler üstlenebilen antioksidanlar, endüstride de ticari amaçlarla sıklıkla kullanılmaktadır [109].

Antioksidanların savunma mekanizması, bir yükseltgenme reaksiyonu olarak özetlenebilir. Bu yükseltgenmeye bağlı savunma mekanizması, serbest radikal moleküllerin dâhil olduğu redoks reaksiyonları ile sağlanır. Serbest radikaller tarafından kolaylıkla yükseltgenebilen protein, lipid, karbohidrat ve nükleik asit gibi organizma için önemli moleküller, antioksidanların düşük konsantrasyonlarda bulunmasıyla bile daha

uzun ömürlü olabilir. Antioksidanların savunma mekanizması, esasında kendilerinin bozunmasını kapsamaktadır. Yükseltgenme reaksiyonları ile kendisi oksitlenen antioksidanın yapısı deforme olur fakat bu deformasyona rağmen, bir süreliğine, bulunduğu ortamdaki diğer biyomoleküllerin yükseltgenmesine mani olur [110].

4.1 Antioksidanların Sınıflandırılması

Antioksidanlar; enzimatik özellik gösterip göstermemesine, kaynaklarına, yerleşimlerine, çözünürlüklerine ve etkileri de dâhil olmak üzere birçok farklı ölçüte göre sınıflandırılabilir [111]. Şekil 4.1’de antioksidanların yapılarına göre sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 4.1 Yapılarına göre antioksidanların sınıflandırılması [112]

Hangi kategoride bulunursa bulunsun, antioksidanların mutlaka sahip olması gereken belli başlı özellikler mevcuttur.

Antioksidan özelliğe sahip maddeler;

- Görev alacağı organizma için toksik hiçbir etki oluşturmamalı,
- Kullanım miktarı açısından az olmalı,
- İçine katıldığı gıda maddelerinin var olan tadını, kokusunu ve görüntüsünü olumsuz yönde etkilememeli,

- Koruyacağı maddede tamamen çözünmeli veya o madde ile tamamen karışmalı,
- Yüksek sıcaklık gibi ekstrem koşulların uygulandığı üretim koşulları sırasında bozunarak veya farklı bir deformasyona uğrayarak etkisini kaybetmemelidir [106].

4.2 Antioksidan Aktivite

Serbest radikallere karşı antioksidanlar tarafından ortaya konulan savunma mekanizmaları, temel olarak 4 farklı şekilde gerçekleşebilir. Bu mekanizmalar; radikalik reaksiyonları sonlandırma, radikal oluşumunu sona erdirmeye, oluşan radikalleri detoksifiye etme ve oksidatif hasara maruz kalmış molekülleri onarma ya da ortamdan tamamen uzaklaştırma şeklindedir [106].

a. Temizleme etkisi: Toplayıcı etki veya scavenging olarak da ifade edilebilen temizleme etkisi, antioksidan özelliği olan enzimlerin, serbest radikal olan molekülleri tutması ya da daha zayıf moleküllere çevirmesi olarak gerçekleşen etkidir.

b. Baskılama etkisi: Bastırıcı ya da quencher etki olarak da tanımlanmaktadır. Antioksidan özelliğe sahip olan moleküllerin, bir hidrojen atomu vermek suretiyle serbest radikallerin etkilerini azalttığı savunma yöntemidir. Vitaminler ve flavonoidler, bu etkiyi gerçekleştiren moleküllere örnek olarak verilebilir.

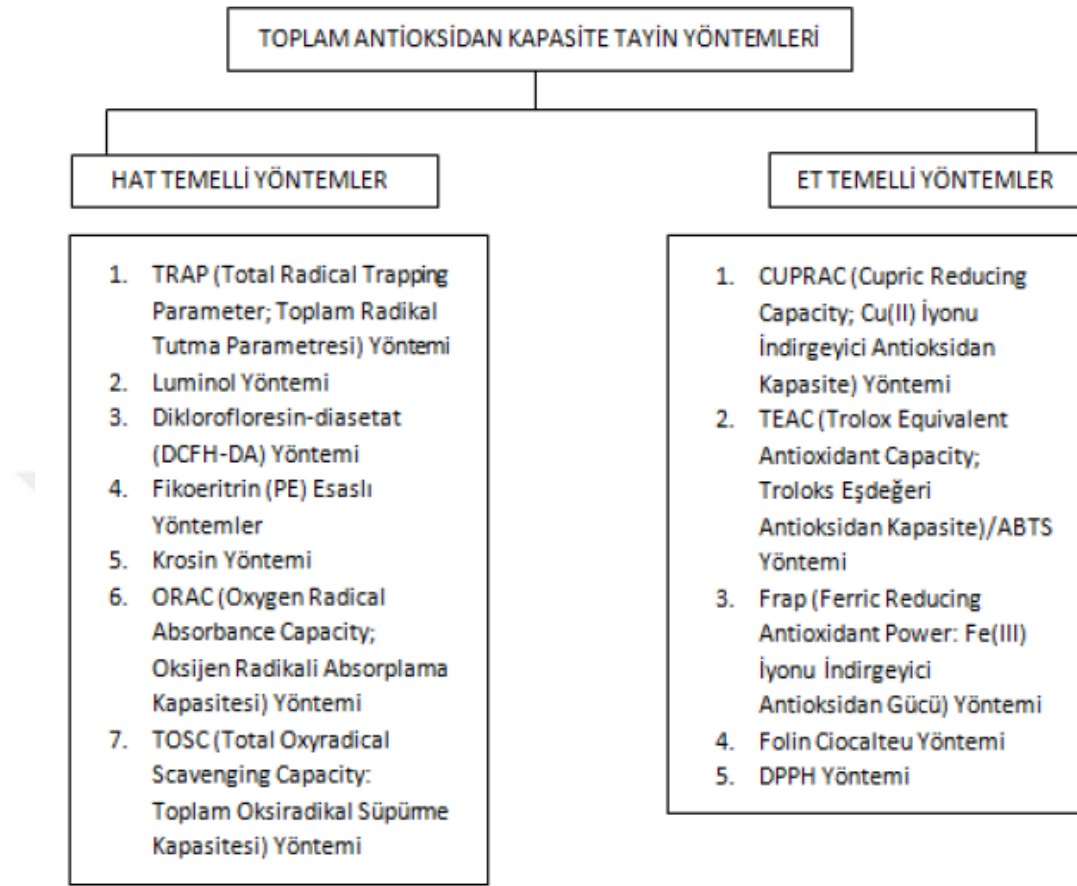
c. Zincir kırma etkisi: Metal iyonlarını bağlama özelliği olan moleküllerin, serbest radikallerin meydana getirdiği zincir reaksiyonlarını sonlandırarak zarar verici fonksiyonlarını engellemek şeklinde ortaya koyduğu savunma şeklidir.

d. Onarma etkisi: Serbest radikaller tarafından hasar görmüş moleküllerin onarılmasını amaçlayan etki olarak ifade edilebilir. Eğer hasarlı molekül, bu yöntemle onarılamıyorsa; onarma etkisi yerine, molekülün yok edilmesi gerçekleşir [113].

4.3 Antioksidan Aktivite Tayin Yöntemleri

Hidrojen atomu transferine (HAT) dayanan yöntemler ve elektron transferine (ET) dayanan yöntemler olarak iki gruba ayırabileceğimiz antioksidan aktivite tayini, hem *in vivo* hem de *in vitro* ortamda gerçekleştirilebilir. Aktivite tayininde yararlanılan reaksiyonların türevlendirilebilirliği, tayinlerde kullanılan reaktiflerin sayıca fazlalığı, antioksidan özelliğe sahip moleküllerin çeşitliliği; antioksidan aktivite tayininde

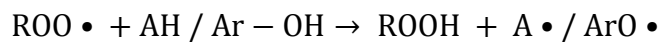
yararlanılan parametrelerin giderek daha da derinleşmesini sağlamaktadır. Şekil 4.2’de antioksidan aktivite tayin yöntemleri özetlenmiştir.



Şekil 4.2 Antioksidan aktivite tayin yöntemleri [106]

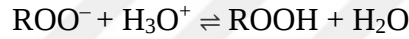
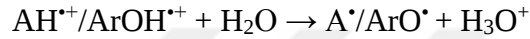
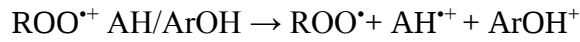
4.3.1 Hidrojen Atomu Transferine (HAT) Dayanan Yöntemler

Reaksiyon mekanizması, antioksidan özelliğe sahip moleküllerin verdiği H atomu üzerinden yürüyen HAT temelli yöntemlerde, antioksidan madde, serbest radikallere (örneğin peroksil radikali) bir H atomu verir ve H atomu alan serbest radikal, dejeneratif etkisini kaybeder. HAT temelli yöntemlerde, serbest radikalın etkisiz hâle gelişi belirlenmektedir. Yöntemin uygulandığı sürenin antioksidan aktiviteyi doğrudan etkilediği bu metodlarda, zamana bağlı denklemlerden yararlanılarak ve troloks standardı ile karşılaştırma yapılarak örneklerin antioksidan aktivitesi hesaplanır. Aşağıdaki reaksiyon ile özetlenebilecek HAT temelli yöntemlerde Ar-OH fenolü, ROO• da peroksil radikalini belirtmektedir [110].



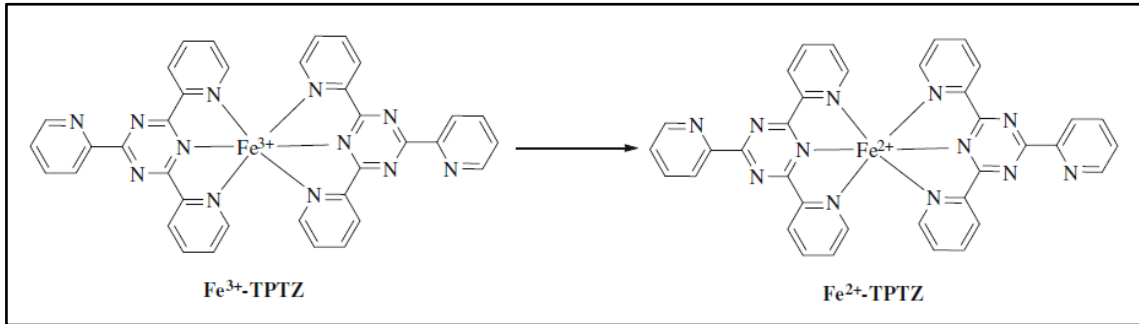
4.3.2 Elektron Transferine (ET) Dayanan Yöntemler

Serbest radikallerin etkilerini ortadan kaldırmak adına transfer edilenin elektron ya da elektronlar olduğu bu aktivite tayin yöntemleri, ilk kısımda incelediğimiz hidrojen transferi temelli yöntemlere göre daha yavaş sonuç vermektedir. Kullanılan çözücü ve reaksiyon ortamının pH değerinden kolaylıkla etkilenebilen ET temelli yöntemlerde, antioksidan özellikli maddeden bir elektron alarak rengi değişen oksidan sayesinde bir sonuca ulaşılır. Rengi değişen oksidanın, denemelerin gerçekleştirildiği dalga boyunda vermiş olduğu absorbans değerinin değişimi, antioksidan örneğin kuvveti ile doğru orantılıdır. ET temelli metodların örnek reaksiyonları, aşağıda verilmiştir [114].



4.3.2.1 Demir (III) İyonu İndirgeyici Antioksidan Gücü (FRAP) Yöntemi

Benzie ve Strain (1996, 1999) tarafından geliştirilen bu yöntemde, asidik pH'a sahip bir ortamda, Fe(III) iyonunun tripiridil-triazin (TPTZ) ile verdiği tepkime sonucunda [Fe(III)-TPTZ] kompleksinin oluşması sayesinde bir aktivite tayini gerçekleştirilmektedir. Eğer reaksiyon ortamında bir antioksidan bulunuyorsa, oluşan kompleks, Şekil 4.3'de verilen reaksiyon sonucunda, koyu mavi bir renge sahip [Fe(II)-TPTZ] bileşiğine indirgenir.



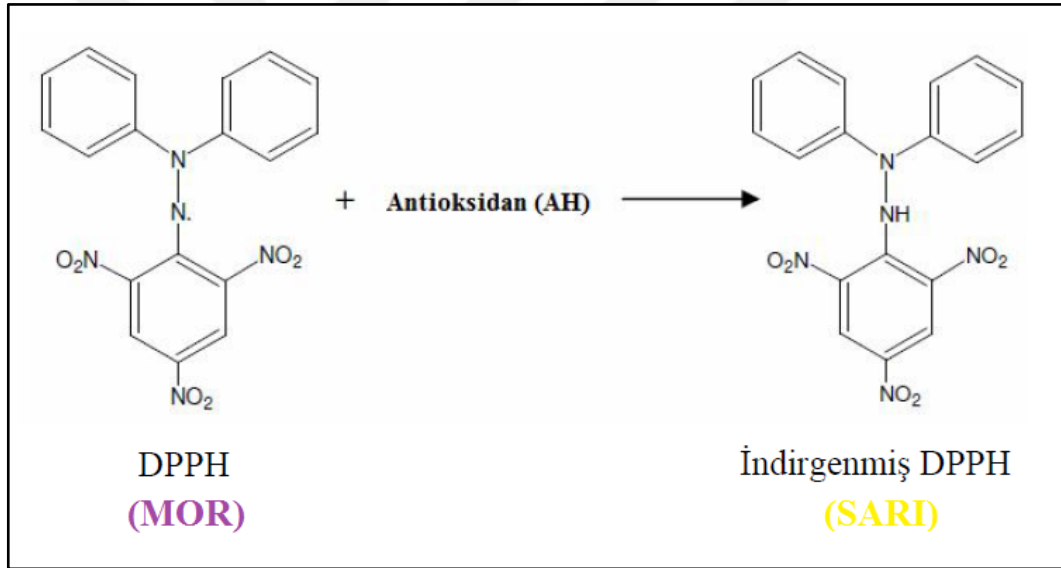
Şekil 4.3 TPTZ'nin FRAP yöntemi ile indirgenmesi [115]

Bu yöntemde, her ne kadar birçok ET temelli yöntem gibi hem lipofilik hem de hidrofilik özütlerde uygulanabilme gibi bir avantaj olsa da, ortamda bulunan hidrojen peroksit ile etkileşen Fe(II) iyonlarının hidroksil radikali açığa çıkarması ve bu serbest radikallerin reaksiyona dâhil olması sebebiyle antioksidan aktivitenin tam olarak belirlenememesi

gibi bir dezavantaj da mevcuttur. Ayrıca, bu yöntem; hızlı, ucuz ve basit oluşu nedeniyle öne çıksa da; insan vücudunun ortalama pH değerinden bir hayli düşük pH değerlerinde (yaklaşık olarak pH 3,6) gerçekleşen reaksiyonları sebebiyle, yöntemin biyolojik uyumluluğu düşüktür. Dolayısıyla, FRAP yöntemindeki düşük pH değerinin sonucu olarak yükseltgenemeyen antioksidanlar, toplam antioksidan aktivitenin tayin edilmesini engelleyebilirler [114], [116].

4.3.2.2 DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivitesi Yöntemi

İlk olarak 1995'te, Brand-Williams ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılan bu yöntem, daha sonraları, 1998'de, Sanchez ve arkadaşları tarafından değiştirilerek kullanılmaya başlanmıştır [117]. Yöntem bir organik azot radikali olan 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH)'in antioksidan örnekler varlığında, Şekil 4.4'te gösterilen reaksiyon ile hidrazin bileşiğine indirgenmesi şeklinde gerçekleşir.



Şekil 4.4 DPPH'in indirgenmesi [115]

Yöntemin temelinde, 517 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerine sahip kararlı bir azot radikali olan DPPH•'ın, redoks tepkimeleri ile reaksiyon ortamından temizlenmesi yer almaktadır. Hidrazine indirgenme reaksiyonu sırasında, sahip olduğu mor rengi kaybederek sarıya dönen DPPH'in absorbans değerlerindeki düşüş, antioksidan aktivitenin fazlalığı olarak yorumlanır. Yöntemin uygulaması her ne kadar oldukça basit olsa da; ışıktan, havadan, oksijenden, nemden ve pH değerindeki değişimden çok kolay

etkilenen DPPH• radikali, molekül yapısında meydana gelebilecek sterik engellemeler ile reaksiyon mekanizmasını sekteye uğratmak gibi bir dezavantaja da sahiptir [116], [118].

4.3.2.3 Folin Ciocalteu Yöntemi ile Fenolik Madde Tayini

Singleton ve arkadaşları (1999) tarafından geliştirilen bu yöntem, antioksidan özelliğe sahip olan numune ile Folin-Ciocalteu reaktifinin (FCR) bazik ortamda reaksiyon vermesine dayanmaktadır [116]. FCR; aromatik aminler, Cu(I) ya da vitamin C gibi fenolik olmayan birçok bileşik tarafından indirgenebileceği için, sadece fenolik bileşikler cevap veren bir yöntem değildir. Bu sebeple FCR yöntemi, bir örneğin indirgeme kapasitesini ölçmektedir [119]. Fenolik bileşikler sadece bazik pH değerlerinde (örneğin yöntemde pH 10 ortamını sağlamak için karbonat çözeltisi kullanılır) FCR ile reaksiyon verirler. FCR reaktifi fosfotungustik ($H_3PW_{12}O_{40}$) ve fosfomolibdik ($H_3PMo_{12}O_{40}$) asitlerin karışımı olup fenol oksidasyonu esnasında bu oksitler indirgenerek mavi renkli bileşikler oluştururlar. Bu renk değişimi, fenolik bileşik miktarı ile doğru orantılı olup spektrofotometrede 760 nm dalga boyunda takip edilir. Basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olmasından dolayı fenolik madde içerdiği düşünülen antioksidan örneklerin çalışmalarında kullanılmaktadır [120]. Yöntemde, standart olarak genellikle gallik asit çözeltisi kullanılır. Farklı konsantrasyonlarda (50-500 $\mu\text{g/mL}$) hazırlanan standart gallik asit çözeltilerine FCR ile toplam fenolik madde tayini uygulanır ve okunan absorbanslar ile konsantrasyonlar arasında, gallik asite ait standart eğri çizilir. Çizilen standart eğri denklemi yardımıyla, örneklerin toplam fenolik madde miktarları μg gallik asit (μg GAE/g ekstrakt) eşdeğeri cinsinden hesaplanır [121].

4.4 ZnO-NP'ler ile Yapılmış Antioksidan Aktivite Çalışmaları

Biyolojik yöntemlerle nanopartikül üretimi ve uygulamaları gün geçtikçe nanoteknolojinin önemli bir dalı haline gelmektedir. Basit ve çevre dostu olan nanopartiküllerin yeşil sentezi birçok biyolojik uygulamada kullanılabilir. Bu yöntemlerle sentezlenmiş nanopartiküller özellikle nanotıp alanında antimikrobiyal antikanser, antioksidan özellik göstererek yaygın katkı sağlarlar. Bu sebeple biyosentezle üretilmiş metalik nanopartiküllere ait uygulamalar birçok disiplinde ivme kazanmaktadır [122]. Çinko, hücresel savunmayı oksidatif strese karşı koruyarak antioksidan görevi görür ve hücre içinde oksidatif DNA hasarını engeller [9]. Bu sebeple birçok antioksidan

uygulaması bulunan ZnO-NP'ler ile yapılmış antioksidan aktivite çalışmaları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 ZnO-NP'ler ile yapılmış antioksidan aktivite çalışmaları

Uygulanan Metod	Deney Koşulları	Sonuç	Kaynak
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 0.1 mM ZnO-NP konsantrasyonu: 12.5-100 µg/mL	100 µg/mL ZnO-NP için inhibisyon yüzdesi: %71,83	[9]
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 1mM ZnO-NP konsantrasyonu: 25-100 µg /mL	EC ₅₀ (ZnO-NP): 46.62 µg /mL	[66]
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 0.3 mM ZnO-NP konsantrasyonu: 0.125-1 µg /mL	100 µg /mL ZnO-NP için inhibisyon yüzdesi: %67	[123]
DPPH Metodu	ZnO-NP konsantrasyonu:12.5-1000 µg /mL	EC ₅₀ (ZnO-NP): 9.34 µg /mL	[124]
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 0.1 mM ZnO-NP konsantrasyonu: 1.56-200 µg/mL	EC ₅₀ (ZnO-NP1): 10±0.52µg/mL, EC ₅₀ (ZnO-NP2): 5.26±0.42µg/mL, EC ₅₀ (ZnO-NP3): 25.46±0.35µg/mL	[125]
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 0.14 mM ZnO-NP konsantrasyonu: 2.5-12.5 mg/mL	EC ₅₀ (ZnO-NP): 9.34 mg/mL	[126]
DPPH Metodu	ZnO-NP konsantrasyonu: 0.125-1 mg /mL	1 mg/mL ZnO-NP için inhibisyon yüzdesi: %45,47	[127]
DPPH Metodu	DPPH konsantrasyonu: 0.14 mM ZnO-NP konsantrasyonu: 2.5-12.5 mg/mL	EC ₅₀ (ZnO-NP): 10.8 mg/mL	[128]

BAKTERİLER VE ANTİBAKTERİYEL AJANLAR

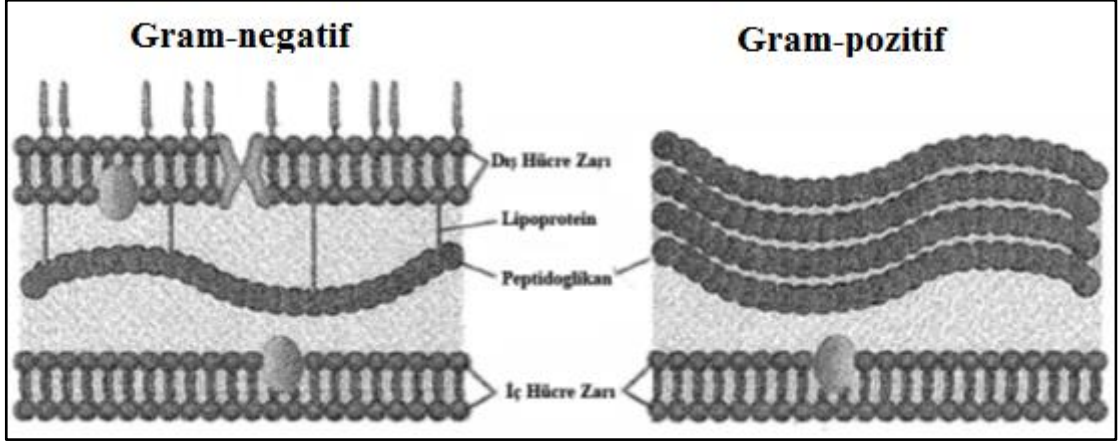
Louis Pasteur’ün bakterilerin birçok enfeksiyona neden olan ajanlar olduğunu göstermesi insanların hastalıkların başlaması ve yayılmasını daha iyi anlayabilmelerini sağlamıştır. Bununla birlikte ironik bir şekilde, Pasteur’ün bulaşıcı hastalıkları ortaya çıkaran bulguları insanlar arasında mikrop bulaşma korkusuna da sebep olmuştur. Yirminci yüzyılın son yarısında antibiyotiklerin keşfedilmesi ve klinik olarak kullanılmasına kadar durum devam etmiştir [129].

Antibakteriyel, en basit haliyle tanımlanacak olursa, bakterilerin üremesi ve çoğalmasını engelleyen maddeler olduğu söylenebilir. Antibiyotikler bazı mikroorganizmaların büyümesini engelleyen penisilin gibi doğal veya insan yapımı bir madde sınıfıdır. Avrupa Parlamentosu’nun Biyosit Direktifi’ne (98/8/EC) göre, biyositler organizmalar üzerinde bulunan zararlı yapıları kimyasal ya da biyolojik yolla yok eden, etkisini azaltan veya harekete geçmesini engelleyen maddelerdir. Dezenfektanlar, antiseptikler, pestisitler, herbisitler, mantar öldürücüler ve böcek öldürücüler bu kategoride bulunmaktadır. Antibiyotikler ve antibakteriyel ajanlar her ikisi de bakterilere saldırmasına rağmen bu iki terim yıllar içinde değişerek iki farklı şey anlamına gelmişlerdir. Günümüzde en çok yüzeyleri dezenfekte etmek ve zararlı potansiyele sahip bakterileri yok etmek için kullanılan maddeler olarak tanımlanan antibakteriyel ajanlar, insan veya hayvanlar için ilaç olarak kullanılan antibiyotiklerin aksine, sadece sabun, deterjan, sağlık ve cilt bakım ürünleri ve ev temizleyicileri gibi ürünlerde bulunmaktadır [130].

5.1 Bakteri Türleri

Bakterilerin sınıflandırılması şekli, beslenme sistemleri ve oksijene duyarlılığı gibi kriterlere göre yapılmaktadır. Ancak buna rağmen bir asırdan fazla bir süre öncesine dayanan Gram boyası testi hala en sık kullanılan hızlı tanı testidir. İlk olarak 1884 yılında Danimarkalı patolog Christian Gram tarafından tanımlanmış olan bu teknik daha sonra ufak değişikliklere uğramıştır. Gram-pozitif ve Gram-negatif olmak üzere bakterilerin iki farklı sınıfta gruplandırıldığı bu teknik bakterilerin gösterdiği mor veya pembemsi bir renk değişimi ile gerçekleşmektedir. Bakterilerin birbirinden farklı renk vermesi ise hücre

hücre duvarının kalınlığı ile ilişkilidir [131]. Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre yapısı Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre yapısı [130]

5.2 Antibakteriyel Özellik

Antibiyotiklerin fazla kullanılması insan sağlığına zararlı olmakla birlikte içeriklerindeki kimyasallar sebebiyle toprağın ve suyun kirlenmesiyle ekosistem üzerinde de etkili olmaktadır. Bu yüzden patojenlere karşı, sağlık açısından tehlikeli olmayan yeni ajanlar araştırılarak antibiyotiklere alternatif arayışına girilmiştir [132]. Nano boyutları sayesinde gösterdikleri fonksiyonellik, biyolojik özellikler, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı nanopartiküller büyük oranda dikkat çekmişlerdir [133].

Antibakteriyel özellikli nanopartiküller genel olarak üç kategoriye ayrılabilir bunlar; doğal olarak antibakteriyel olan malzemeler, metal ve metal oksitler nanopartiküller ve özgün mühendislik nanomalzemeleridir [134]. Nanopartiküllerin antimikrobiyal etkinliklerine ait mekanizmaları hala tam olarak anlaşılamamakla birlikte bu konuda iki yaygın görüş bulunmaktadır. Bunlardan ilki serbest metal iyonlarının toksisitesinden kaynaklanan erimiş metallerin aktivitesi, ikincisi ise nanopartikül yüzeyindeki reaktif oksijen türlerinin sebep olduğu oksidatif strestir. Pozitif iyonların serbest radikal oluşumunu engelleyen enzimleri yok eden bu durum sebebiyle serbest radikallerin oluşmasıyla hücre zarının zarar gördüğü belirlenmiştir [133], [135]. Antimikrobiyal özellik gösterdiği bilinen gümüş, bakır, altın, çinko gibi metaller uzun yıllardır antimikrobiyal ajan olarak kullanılmaktadırlar [132]. Çalışmalarda sıklıkla kullanılan ZnO NP’lerin antibakteriyel aktivite mekanizmasına ait görsel Şekil 5.2’de verilmiştir.

madde konsantrasyonunun inhibitör konsantrasyonundan düşük olduğu tüplerde yer alan süspansiyonlarda bulanıklık görülür. Antibakteriyel madde konsantrasyonunun inhibitör konsantrasyonuna eşit ya da yüksek olduğu tüplerde ise süspansiyonlar berrak bir görünüm vardır [137].

5.3.2 Difüzyon Yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi, test edilecek materyalin agarda difüze olması ve difüze olduğu mesafe kadar test mikroorganizmalarını inhibe etmesi olarak söylenebilir. Yöntemin, disk difüzyon ve çukur agar difüzyon yöntemleri olarak adlandırılan ve birbirinin yerine geçebilen iki alt grubu vardır. Çalışma prensibi olarak aralarında fazla fark olmayan bu iki yöntemde, sadece test edilecek numunenin agar üzerine yerleştirilmesi farklıdır. Disk difüzyon testinde, değerlendirilecek olan madde, emdirildikleri kağıt diskle birlikte agar yüzeyine yerleştirilirken çukur agar testinde, agar üzerinde açılan standart çukurlara yerleştirilir [138]. Disk difüzyon yönteminde, belirli bir miktar antimikrobiyal ajan içeren kağıt diskler test mikroorganizmasından hazırlanmış olan standart süspansiyonun yayıldığı agar plakların yüzeyine yerleştirilir. Böylelikle, diskin içindeki antimikrobiyal madde besiyeri içerisine yayılarak bakteriye etkili olduğu düzeylerde üremeye engel olur. Bunun sonucunda, diskin çevresinde bakterilerin ümediği dairesel bir inhibisyon alanı (zonu) oluşur. İnhibisyon zonunun çapı, bakterinin duyarlılığına göre değişir. Bu alanın çapı ölçülerek her antibakteriyel madde için farklılık gösterebilen duyarlılık sınırı değerleriyle karşılaştırma yapılır. İnhibisyon alanının büyüklüğü ile bağlantılı olarak duyarlı, orta veya dirençli şeklinde duyarlılık kategorisi belirlenir [137].

5.4 ZnO-NP'ler ile Yapılmış Antibakteriyel Aktivite Çalışmaları

ZnO-NP'ler dünya çapında birçok pratik uygulama sağladıkları için büyük ilgi görmektedir. ZnO nanopartiküllerinin en önemli uygulaması antibakteriyel ajanlar olarak kullanımıdır. Bu partiküllerin artan yüzey alanı ve daha küçük boyutları, onları ideal bir antibakteriyel ajan yapar [139]. Tablo 5.1'de ZnO-NP'ler ile yapılmış antibakteriyel aktivite çalışmaları verilmiştir.

Tablo 5.1 ZnO-NP'ler ile yapılmış antibakteriyel aktivite çalışmaları

Hedef Bakteriler	Kullanılan Metod	Sonuçlar (inhibisyon zonu çapı)	Kaynak
<i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i>	Disk difüzyon metodu	<i>E. coli</i> (18 mm), <i>S. aureus</i> (20 mm),	[140]
<i>E. feacales</i> , <i>Candida</i> , <i>T. aerobic</i> ve <i>T. anaerobic</i> 30	Agar difüzyon metodu	<i>E. feacales</i> (30,07 mm), <i>Candida</i> (18,9 mm), <i>T. aerobic</i> (26,6 mm), <i>T. anaerobic</i> (22.8 mm)	[141]
<i>S. aureus</i> ve <i>E. coli</i>	Disk difüzyon metodu	<i>S. aureus</i> (23mm), <i>E. coli</i> (23mm)	[142]
<i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i>	Çukur-agar difüzyon metodu	<i>E. coli</i> (13.8 mm), <i>S. aureus</i> (14.9 mm)	[143]
<i>K. pneumoniae</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> ve <i>B. subtilis</i>	Çukur-agar difüzyon metodu	<i>K. pneumoniae</i> (30 mm), <i>P. aeruginosa</i> (27 mm), <i>E. coli</i> (25 mm), <i>S. aureus</i> (30 mm), <i>B. subtilis</i> (20 mm)	[144]
<i>S. aureus</i> , <i>S. paratyphi</i> , <i>V. cholerae</i> ve <i>E. coli</i>	Disk difüzyon metodu	<i>S. paratyphi</i> (17mm), <i>S. aureus</i> (18mm), <i>V. cholerae</i> (11mm), <i>E. coli</i> (7mm)	[145]
<i>Salmonella typhi</i> ve <i>Klebsiella phnemoniea</i>	Disk difüzyon metodu	Kimyasal sentezlenmiş ZnO-NP için; <i>Salmonella typhi</i> (10 mm), <i>Klebsiella phnemoniea</i> (11 mm) Yeşil sentezlenmiş ZnO-NP için; <i>Salmonella typhi</i> (12 mm), <i>Klebsiella phnemoniea</i> (12 mm)	[146]

Tablo 5.1 ZnO NP'ler ile yapılmış antibakteriyel aktivite çalışmaları (devamı)

Hedef Bakteriler	Kullanılan Metod	Sonuçlar (inhibisyon zonu çapı)	Kaynak
<i>B. megaterium</i> , <i>B. Pumilus</i> , <i>B. cereus</i> ve <i>E. coli</i>	Disk difüzyon metodu	<i>E. coli</i> (11 mm), <i>B. megaterium</i> (10 mm), <i>B. pumilus</i> (9 mm), <i>B. cereus</i> (9 mm)	[147]

6.1 Kullanılan Materyaller ve Cihazlar

6.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, ve J.T.Baker firmalarından temin edilmiştir. Çalışma esnasında kullanılan kimyasallara ait bilgiler, Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasalın adı	Üretici Firma	Katalog Numarası
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	108802
NH_3	Merck	105432
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	100971
ZnO	Merck	108849
Metilen mavisi	Merck	115943
Basic violet 39	Angene Chemical	87912-74-1
Basic yellow 28	DCC Colourants	54060-92-3
BHA	Fluka	20021
BHT	Fluka	34750
Askorbik asit	Sigma-Aldrich	33034
α - tokoferol	Fluka	95240
Gallik asit	Merck	842649
DPPH	Sigma-Aldrich	D9132
Folin-Ciocalteu fenol reaktifi	Merck	109001

Tablo 6.1 Kullanılan kimyasallar (devamı)

Kimyasalın adı	Üretici Firma	Katalog Numarası
TCA	Sigma-Aldrich	33731
$K_3[Fe(CN)_6]$	Merck	104973
$FeCl_3$	Fluka	44943
Na_2CO_3	Merck	106392
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	J.T.Baker	381905
Na_2HPO_4	Merck	106568

Deneylerde kullanılan kimyasal çözeltilerin hazırlanması ise aşağıda anlatıldığı gibidir.

-Zn(CH₃COO)₂·2H₂O çözeltisi (%1'lik): 5 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O tartılarak distile su ile çözüldü ve hacim balon jojede 500 mL'ye tamamlandı.

-Metilen mavisi çözeltisi (1000 ppm): 1 g Metilen mavisi tartılarak distile su ile çözüldü ve hacim balon jojede 1000 mL'ye tamamlandı

-Metilen mavisi çözeltisi (100 ppm): 1000 ppm'lik Metilen mavisi çözeltisinden 10 mL alınarak hacim balon jojede distile su ile 100 mL'ye tamamlandı.

-Basic violet 39 çözeltisi (1000 ppm): 1 g Basic violet 39 tartılarak distile su ile çözüldü ve hacim balon jojede 1000 mL'ye tamamlandı.

- Basic violet 39 çözeltisi (100 ppm): 1000 ppm'lik Basic violet 39 çözeltisinden 10 mL alınarak hacim balon jojede distile su ile 100 mL'ye tamamlandı.

-Basic yellow 28 çözeltisi (1000 ppm): 1 g Basic yellow 28 tartılarak distile su ile çözüldü ve hacim balon jojede 1000 mL'ye tamamlandı.

- Basic yellow 28 çözeltisi (100 ppm): 1000 ppm'lik Basic yellow 28 çözeltisinden 10 mL alınarak hacim balon jojede distile su ile 100 mL'ye tamamlandı.

- Na₂CO₃ çözeltisi (%20'lik): 20 g Na₂CO₃ tartılarak distile su ile çözüldü ve hacim balon jojede 100 mL'ye tamamlandı.

-Folin-Ciocalteu fenol reaktifi (%50'lik): Folin-Ciocalteu fenol reaktifinden 12.5 mL alınarak hacim balon jojede distile su ile 25 mL'ye tamamlandı.

-Difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) çözeltisi (1 mM): 0.02 g DPPH tartılarak etanol ile çözüldü ve hacim balon jodede 50 mL'ye tamamlandı.

-Difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) çözeltisi (0.1 mM): 1mM DPPH çözeltisinden 10 mL alınarak hacim balon jodede etanolle ile 100 mL'ye tamamlandı.

-K₃[Fe(CN)₆]çözeltisi (%1'lik): 1 g K₃[Fe(CN)₆] tartılarak distile suda çözüldü ve hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-TCA çözeltisi (%10'luk): 10 g TCA tartılarak distile suda çözüldü ve hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-FeCl₃ çözeltisi (%0.1'lik): 0.1 g FeCl₃ tartılarak distile suda çözüldü ve hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-NaH₂PO₄.2H₂O çözeltisi (0.5 M): 7.6 g NaH₂PO₄.2H₂O tartılıp distile su ile çözüldü ve hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-Na₂HPO₄ çözeltisi (0.5 M): 7.1 g Na₂HPO₄ tartılıp distile su ile çözüldü ve hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-Fosfat tamponu (pH 6.6, 0.2 M): 0.5M NaH₂PO₄.2H₂O çözeltisinden 13.3 mL ve 0.5M Na₂HPO₄ çözeltisinden 8.92 mL alınıp karıştırıldı ve hacim distile su ile balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

6.1.2 Kullanılan Bitkisel Materyal

ZnO-NP'lerin sentezinde kullanılan enginar bitkisi yaprakları Bursa halk pazarından satın alınarak temin edilmiştir.

-Etanollü bitki ekstresi çözeltisi (1000 ppm): 25 g kurutulmuş enginar yaprağının 500 mL etanol ile ekstraksiyon işleminden elde edilen ekstraktın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen katı ekstrakttan 0.1 g tartıldı ve etanol ile çözülerek hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

-Sulu bitki ekstresinin etanollü çözeltisi (1000 ppm): 25 g kurutulmuş enginar yaprağının 500 mL distile su ile ekstraksiyon işleminden elde edilen ekstraktın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen katı ekstrakttan 0.1 g tartıldı ve etanol ile çözülerek hacim balon jodede 100 mL'ye tamamlandı.

6.1.3 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarları ve Aletli Analiz Laboratuvarı'nın bünyesinde bulunan cihazlardır. Ayrıca çalışma içerisindeki karakterizasyon analizlerinin bir kısmı da yine üniversite bünyesinde bulunan YTÜ Merkez Laboratuvarı'ndan hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan cihazlara ait bilgi Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2 Kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Spektrofotometre	Shimadzu/UV-1800	ZnO-NP sentez reaksiyonu, fotokatalitik aktivite ve antioksidan aktivite tayinlerindeki reaksiyonların izlenmesinde kullanıldı.
FTIR spektrometre	Bruker/Tensor 27	Sentezlenen ZnO-NP'lerin karakterizasyonunda kullanıldı.
Hassas terazi	Kern/ABJ220-4M	Çalışmalarda kullanılan kimyasalların tartımında kullanıldı.
pH metre	Thermo/Orion 5 Star	Reaksiyon ortamlarının pH'larının ayarlanması ve kontrolünde kullanıldı.
Ultrasonik banyo	İntersonik/Min4	Çözelti hazırlarken maddelerin çözündürülmesinde kullanıldı.
Manyetik karıştırıcı	Heidolph	ZnO-NP sentez reaksiyonu ve fotokatalitik aktivite tayininde gereken karıştırma ve ısıtma işlemlerinde kullanıldı.
Vorteks	Kermanlar/0014 C	Antioksidan aktivite tayinlerinde karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Santrifüj	Centurion Scientific /Pro-Sep E	ZnO-NP sentez reaksiyonu ve Fotokatalitik aktivite tayininde kullanıldı.

Tablo 6.2 Kullanılan cihazlar (devamı)

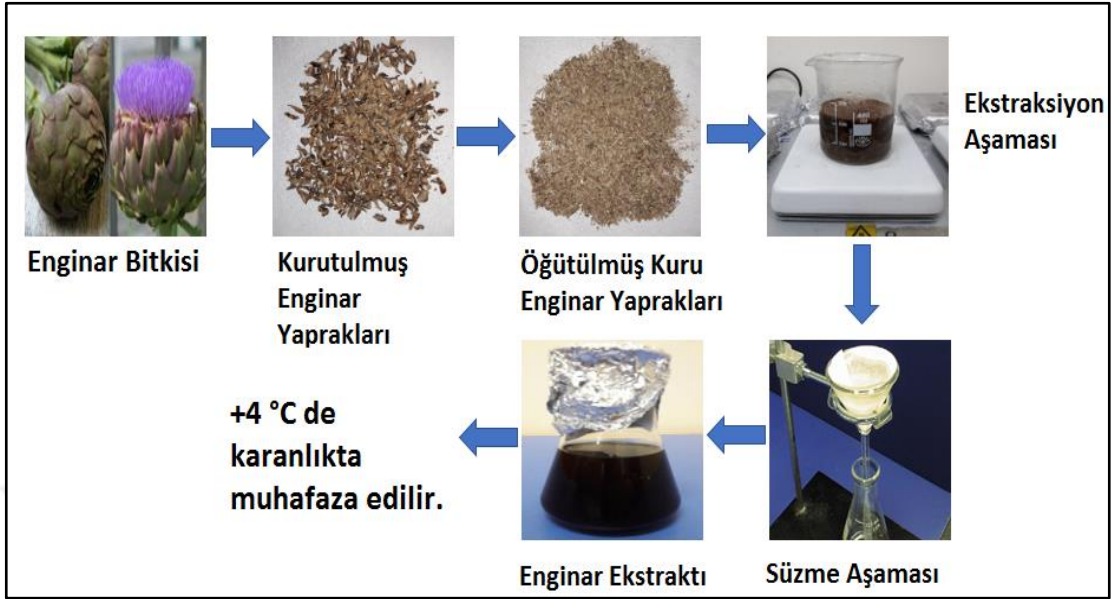
Cihaz adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Döner buharlaştırıcı	Heidolph/ Laborota 4001 Efficent	Enginar yaprağı ekstralarının çözücülerinin uçurulmasında kullanıldı.
Etüv	Philips Harris/DRC	Sentezlenen ZnO-NP'lerin sıvı fazdan uzaklaştırılmasında kullanıldı.
Kül fırın	Elektromag/M1813	Sentezlenen ZnO-NP'lerin kalsinasyon işleminde kullanıldı.
UV lamba düzeneği	Özel tasarım (ışık yoğunluğu: 16 W / m ²)	Fotokatalitik aktivite tayininde kullanıldı.
Distile su cihazı	Elga/LA620	Çözelti hazırlamada ve reaksiyonlarda kullanılan distile suyun temini için kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	Zeiss Evo ® LS 10	Sentezlenen ZnO-NP'lerin yüzey karakterizasyonu ve kimyasal yapısının analizinde kullanıldı.
Zeta sizer	Malvern Nano ZS	Sentezlenen ZnO-NP'lerin partikül boyutlarının, zeta potansiyellerinin ve izoelektronik noktalarının tayininde kullanıldı

6.2 Metod

6.2.1 Enginar Yapraklarının Sulu ve Alkollü Ekstrelerinin Hazırlanması

Enginar bitkisinin kurutulup öğütülmüş yapraklarından 25 g tartıldı ve üzerine 250 mL distile su ilave edilerek 60 °C'de manyetik karıştırıcı üzerinde 30 dakika karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen ekstrakt sırasıyla 2 defa kaba süzgeç kağıdı ile 2 defa da mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında süzölmüş ekstreden kalan yaprakların üzerine 250 mL daha distile su ilave edilerek karıştırma ve süzme işlemleri tekrarlandı. Süzölmüş ekstralar birleştirilerek hacim balon jojede 500 mL'ye distile su ile tamamlandı. Enginar yaprağının alkollü ekstresinin eldesi için aynı işlemler distile su yerine etanol

kullanılarak tekrarlandı. Elde edilen ekstreler +4 °C’de karanlıkta muhafaza edildi. Enginar yaprağı ekstrelerinin hazırlanma aşamalarına ait görsel Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 Enginar yaprağı ekstrelerinin hazırlanma aşamaları

6.2.2 ZnO-NP’lerin Biyosentezi

ZnO-NP’lerin verimli üretimi için reaksiyon, enginar yaprağı su ekstraktı ve %1’lik çinko asetat çözeltisinin farklı hacim oranları kullanılarak 60 ile 180 dakika arasında 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alınarak takip edildi. Sentezlenen ZnO-NP’ler +4 °C’de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Sonrasında 2 defa distile su ve 2 defa etanol ile 4000 rpmde 10 dakika santrifüjlenerek safsızlıklar giderildi. Santrifüjlenen ZnO-NP’lere etüvde 80 °C’de 2 saat kurutma işlemi uygulandı. Kurutulmuş ZnO-NP’ler distile suda çözülerek 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları tekrar alındı. ZnO-NP sentezine pH, reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi, çeşitli pH ve sıcaklıklarda deneyler tekrarlanarak saptandı. Kalsinasyon sıcaklığının sentezlenen nanopartiküllerin boyutuna etkisi ise farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılarak incelendi. ZnO-NP’lerin biyosentez basamakları Şekil 6.2’deki gibidir.



Şekil 6.2 ZnO-NP'lerin biyosentez basamakları

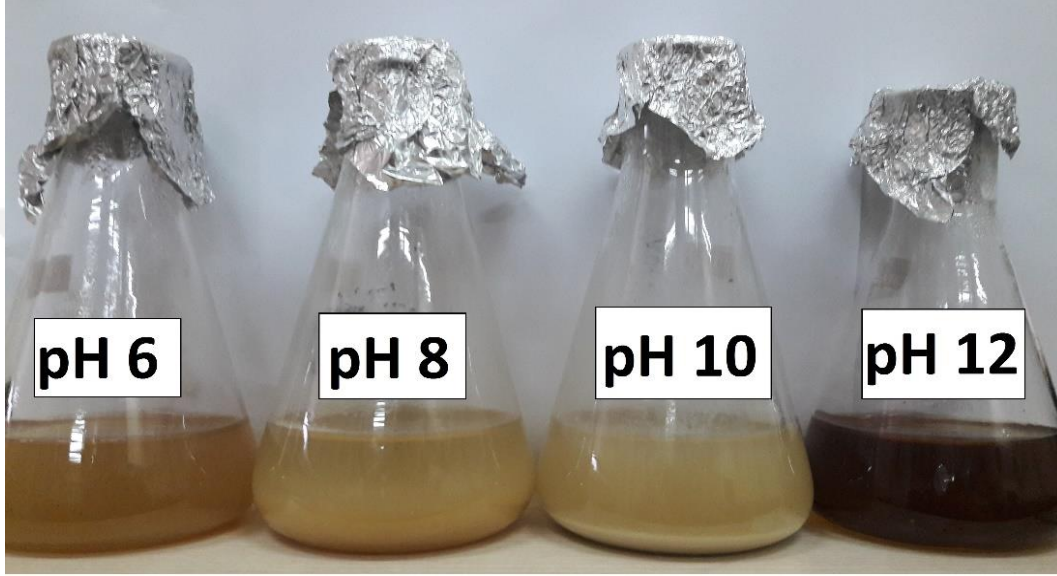
6.2.2.1 Bitki Ekstresi Miktarının ZnO-NP'lerin Biyosentezine Etkisi

Bitki ekstraktından alınan hacim 5 mL'de sabit tutulup üzerine 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 (bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) hacim oranlarında %1'lik $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde 60 °C'de 1 saat karıştırıldı ve reaksiyon ortamının pH değeri NH_3 çözeltisi ile pH 10'a ayarlanarak 3 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon süresince 60 dakikalık aralıklarla 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alınarak reaksiyon takip edildi. Reaksiyon sonunda her bir [bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] hacim oranında sentezlenen ZnO-NP'ler +4 °C'de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Sonrasında santrifüjlenip etüvde 80 °C'de kurutuldu. Kurutulmuş ZnO-NP'ler distile suda çözülerek 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Çalışmaya ait UV-Vis spektrumları Şakil 7.1'de verilmiştir.

6.2.2.2 Reaksiyon pH Değerinin ZnO-NP'lerin Biyosentezine Etkisi

Bitki ekstraktından 4 ayrı erlene 25'er mL aktarıldı ve ekstrelerin üzerine 100'er ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde 60 °C'de 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon ortamlarının pH değerleri NH_3 ile pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12 olmak üzere 4 farklı pH'ya ayarlanarak 3 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. ZnO-NP'lerin farklı pH değerlerindeki biyosentez ortamlarına ait görsel Şekil

6.3’de verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonların tamamlanma sürelerinin belirlenebilmesi için her bir reaksiyon ortamından 60 dakikada bir alınan örneklerin 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Reaksiyon sonunda her bir farklı pH değerinde sentezlenen ZnO-NP’ler +4 °C’de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Sonrasında santrifüjlenip etüvde 80 °C’de kurutuldu ve distile suda çözülerek tekrar 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Çalışmaya ait UV-Vis spektrumları Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5’te verilmiştir.



Şekil 6.3 ZnO-NP’lerin 60°C’de farklı pH değerlerindeki biyosentez ortamları

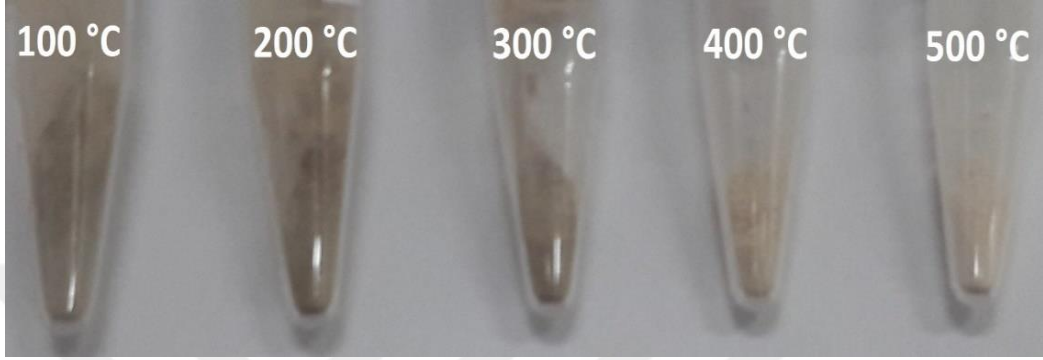
6.2.2.3 Reaksiyon Sıcaklığının ZnO-NP’lerin Biyosentezine Etkisi

Ortamın pH değerinin ZnO-NP’lerin biyosentezine etkisini belirlemek için yapılan çalışmadaki 4 farklı pH değerinde gerçekleştirilen reaksiyonlar için 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80°C, olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta biyosentezde yapılan aynı işlemler tekrarlandı. Reaksiyon sonunda her bir farklı pH ve sıcaklık değerlerinde sentezlenen ZnO-NP’ler +4 °C’de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Santrifüjlenip etüvde 80 °C’de kurutulan ZnO-NP’ler distile suda çözülerek 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Çalışmaya ait UV-Vis spektrumları Şekil 7.6, Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da verilmiştir.

6.2.2.4 Biyosentezlenmiş ZnO-NP’lere Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Optimum koşullarda sentezlenmiş olan ZnO-NP’ler kalsinasyon sıcaklığının tanecik boyutuna etkisini araştırmak amacıyla 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C’de 2 saat

kül fırında bekletildi ve sonrasında distile suda çözülerek 300-400 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Alınan spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılarak farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO-NP'lerin boyutları kıyaslandı. Yapılan bu kıyaslama DLS analizi ve SEM analizi sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO-NP'lere ait görsel Şekil 6.4'te, çalışmaya ait UV-Vis spektrumları da Şekil 7.10'da verilmiştir.



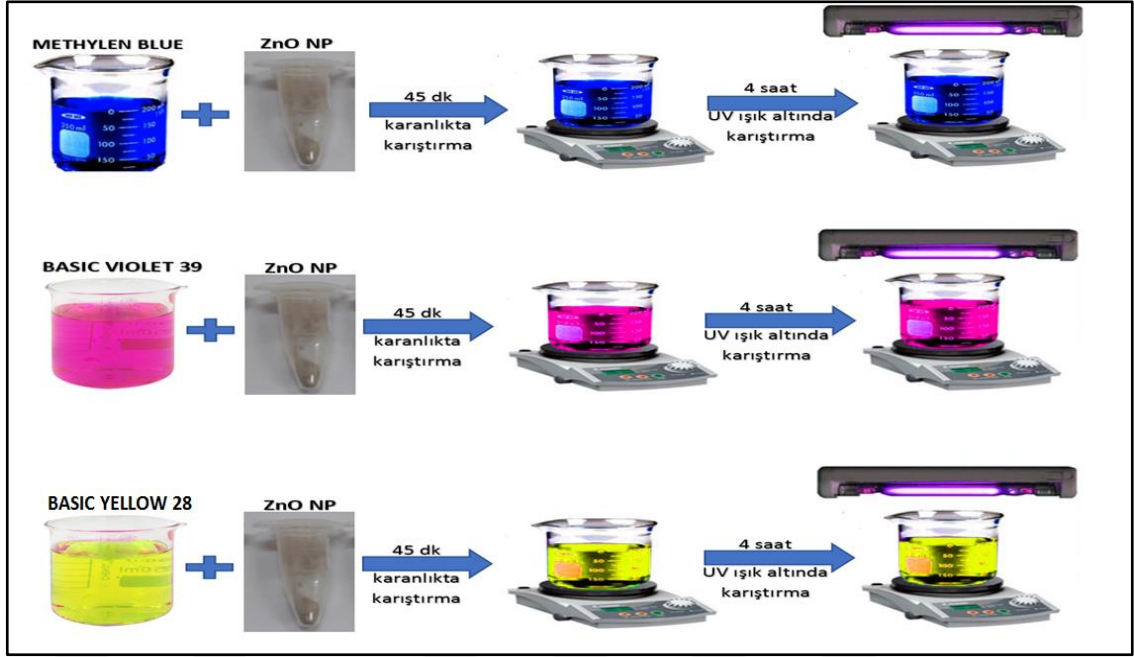
Şekil 6.4 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO-NP'lere ait görsel

6.2.3 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Karakterizasyonu

Sentezlenen ZnO-NP'ler 300-400 nm dalga boyu aralığında alınan UV-Vis spektrumları ve 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınan FTIR spektrumları ile karakterize edildi. ZnO-NP'lerin yüzey yapısı SEM analizi ile belirlendi. Alınan spektrum sonuçları SEM-EDS analizi ile ZnO-NP'lerin yapısı aydınlatılarak desteklendi. Zeta-Sizer ile de ZnO-NP'lerin parçacık boyutu (DLS), zeta potansiyeli ve izoelektronik nokta tayinleri gerçekleştirildi. Karakterizasyon çalışmasına ait UV-Vis spektrumu Şekil 7.11'de, FTIR spektrumları Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'te, SEM görüntüleri Şekil 7.14'te, SEM-EDS sonucu Şekil 7.15'te, DLS analizi sonuçları Şekil 7.16'da, zeta potansiyeli ve izoelektrik nokta analizi sonuçları ise Şekil 7.17 ve Şekil 7.18'de verilmiştir.

6.2.4 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Bu çalışmalarda optimum koşullarda sentezlenen ve 300 °C'de kalsine edilen ZnO-NP'lerin 0.02 g'ı fotokatalist olarak kullanıldı. Ön çalışmalar 10 ppm boyar madde konsantrasyonu ile yapıldı. 30 mL boyar madde çözeltisi içine 0.02 g ZnO-NP aktarıldı ve ortamın pH değeri NH_3 çözeltisi ile pH 9'a ayarlandı. Öncelikle 45 dk karanlıkta sonrasında UV ışık altında 4 saat karıştırma işlemi uygulandı. Fotokatalitik reaksiyonda uygulanan aşamalara ait görsel Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5 Fotokatalitik reaksiyon aşamaları

Reaksiyon karanlıkta karıştırma sonrasında ve UV ışık altında karıştırma sırasında saat başı reaksiyon ortamından alınan örneklerin 300-700 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alınarak izlendi. Deneyler basic violet 39, metilen mavisi ve basic yellow 28 boyar maddelerinin fotokatalitik bozulmaları üzerine; pH, ışınlama süresi, ilk boya konsantrasyonu, fotokatalist miktarı gibi parametrelerin etkilerini araştırmak amacıyla her bir boyar madde için tekrarlandı. Her bir boya için belirlenen optimum koşullarda (ZnO-NP miktarı/süre/ ilk boya madde konsantrasyonu/pH) UV ışık altında ve gün ışığı altında tekrarlanan çalışmalar da UV ışık ve gün ışığının ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesine etkisi karşılaştırıldı. Ayrıca optimum koşullarda ZnO-NP ilave etmeden yalnızca boyar madde çözeltileri ile tekrarlanan çalışmalar da UV ışık ve gün ışığının boyar maddelerin bozunmasındaki etkisi araştırıldı. Çalışmalara ait sonuçlar ve Eşitlik 6.1'den yararlanılarak boyar maddelerin bozunmaya bağlı renk giderim yüzdeleri (%RG) hesaplandı.

$$\%RG = \frac{(1_{D0} - 1_{Dt})}{1_{D0}} \times 100 \quad (6.1)$$

Burada;

1_{D0} : boya çözeltisinin başlangıçta okunan 1. türev absorbans değeri

1_{Dt} : boya çözeltisinin ışınlama sonrası t anında okunan 1. türev absorbans değeri

6.2.4.1 ZnO-NP Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

ZnO-NP miktarının fotokatalitik bozunmaya etkisinin incelendiği bu çalışmada ayrı ayrı beherlere alınan 30'ar mL 10 ppm'lik boyar madde çözeltilerine sırasıyla 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.1'er g ZnO-NP ilave edilerek ortamın pH değeri NH_3 çözeltisi ile MM ve BV 39 boyar maddeleri için pH 9'a, BY 28 boyar maddesi için ise pH 11'e ayarlandı ve öncelikle 45 dk karanlıkta sonrasında UV ışık altında 4 saat karıştırma işlemi uygulandı. Karanlıkta karıştırma sonrasında ve UV ışık altında karıştırma sırasında saat başı alınan ve santrifüjlenen numunelerin 300-700 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları alındı. Ölçüm sonuçları değerlendirilerek optimum fotokatalist (ZnO-NP) miktarı belirlendi. Çalışma üç boyar maddeye ait çözeltiler (BV 39, BY 28 ve MM) için tekrarlandı. Çalışmaya ait ölçüm sonuçları Şekil 7.19, Şekil 7.20, Şekil 7.21, Şekil 7.22, Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'te verilmiştir.

6.2.4.2 Ortamın pH Değerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Ayrı ayrı beherlere alınan 30'ar mL 10ppm'lik boyar madde çözeltilerine optimum miktar olarak belirlenen 0.02 g ZnO-NP ilave edildi. Her bir boyar madde için ortamın pH değeri NH_3 çözeltisi ile pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11'e ayarlanarak deneyler tekrarlandı. Optimum pH değerini saptamak için deney sonunda elde edilen ölçüm sonuçlarından renk gideriminin en fazla olduğu pH değeri optimum pH olarak belirlendi. Çalışma üç boyar maddeye ait çözeltiler (BV 39, BY 28 ve MM) için tekrarlandı. Çalışmaya ait ölçüm sonuçları Şekil 7.25, Şekil 7.26, Şekil 7.27, Şekil 7.28, Şekil 7.29 ve Şekil 7.30'da, üç boyar maddeye ait % bozunma miktarları da Şekil 7.31'de verilmiştir.

6.2.4.3 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

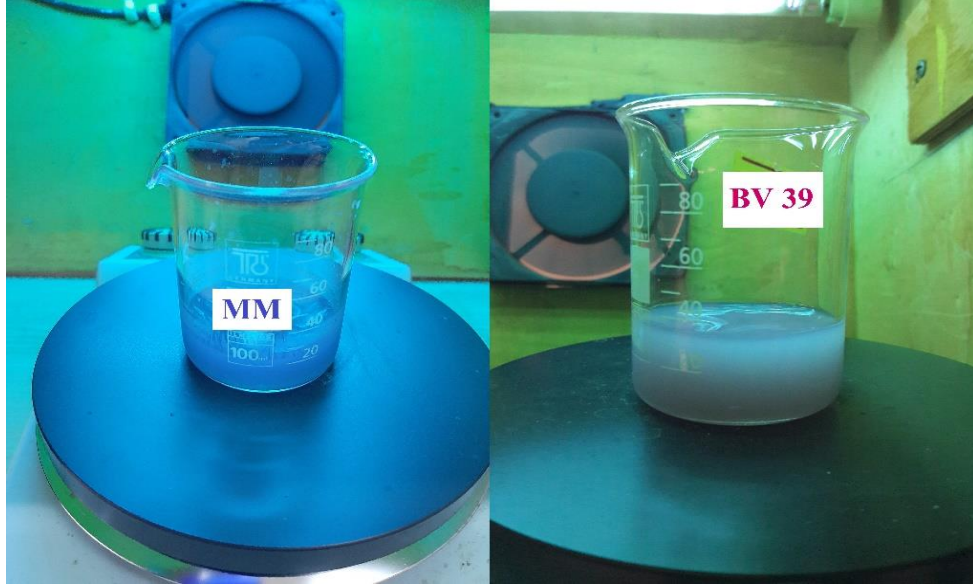
5, 10, 15, 20 ve 25ppm'lik boyar madde çözeltilerinin ayrı ayrı beherlere hazırlanan 30mL örnekleri üzerine optimum miktar olan 0.02g ZnO-NP ilave edildi. Her bir boyar madde çözeltisinin pH değeri optimum pH değeri olan pH 11'e NH_3 çözeltisi ile ayarlandı. Optimum başlangıç boyar madde konsantrasyonunu belirlemek için deney sonunda elde edilen ölçüm sonuçlarından renk gideriminin en fazla olduğu konsantrasyon değeri optimum boyar madde konsantrasyonu olarak belirlendi. Çalışma üç boyaya ait çözeltiler (BV 39, BY 28 ve MM) için tekrarlandı. Çalışmaya ait ölçüm sonuçları Şekil 7.33, Şekil 7.34, Şekil 7.35, Şekil 7.36, Şekil 7.37 ve Şekil 7.38'de, üç boyar maddeye ait % bozunma miktarları da Şekil 7.39'da verilmiştir.

6.2.4.4 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Etki ve Adsorpsiyon Özelliğinin Birlikte İncelenmesi

ZnO-NP'lerin MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddeleri üzerindeki fotokatalitik etki ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada deneyler optimum koşullarda (reaksiyon pH değeri: 11, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu:10ppm) 30'ar mL (boyar madde çözeltisi +ZnO-NP) ve (sadece boyar madde çözeltisi) şeklinde hazırlanan farklı örneklerle gün ışığı ve UV ışık altında karıştırma işlemi uygulanarak yapıldı. Gün ışığı altında gerçekleştirilen çalışmalara ait görsel Şekil 6.6'de, UV ışık altında gerçekleştirilen çalışmalara ait görsel de Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.6 Gün ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik etki çalışmasına ait görsel



Şekil 6.7 UV ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik etki çalışmasına ait görsel

Deney sonunda elde edilen ölçüm sonuçlarından yararlanılarak ZnO-NP'lerin boyar madde çözeltilerinin gün ışığı ve UV ışık altındaki renk giderimi ile sadece gün ışığı ve sadece UV ışığın boya çözeltilerinin renk giderimine etkisi kıyaslandı. Karanlıkta karıştırma sonrası elde edilen ölçüm sonuçlarından yararlanılarak da ZnO-NP'lerin boyar maddeler üzerindeki adsorplama etkisi belirlendi. Çalışmaya ait ölçüm sonuçları Şekil 7.40, Şekil 7.41, Şekil 7.42, Şekil 7.43, Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'te verilmiştir.

Ancak yapılan bu çalışmalarda BV 39 boyar maddesine ait sonuçlar yorum yapmak için yeterli görülmediğinden boya çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 5 ortamında 10 ppm boya konsantrasyonu ve 0.02 g ZnO-NP ile 24 saat süresince aynı deneyler tekrarlanarak sonuçlar önceki çalışmayla birlikte değerlendirildi. BV 39 için yapılan ek çalışmaya ait ölçüm sonuçları Şekil 7.47 ve Şekil 7.48'de, % bozunma miktarları da Şekil 7.49'da verilmiştir.

6.2.5 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin ve Enginar Yapağı Ekstrelerinin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen ZnO-NP'lerin sulu ve etanollü ortamdaki çözeltileri ile enginar yaprağının sulu ve etanollü ekstrelerinin antioksidan aktivitesi FRAP yöntemi [demir (III) iyonu indirgeme gücü] ve DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi yöntemi kullanılarak belirlendi. Bitki özütü ve elde edilen ZnO-NP'lerin antioksidan özellikleri sentetik antioksidanlar (BHA ve BHT) ve doğal antioksidan olan E vitamininin antioksidan

aktiviteleri ile karşılaştırılarak sonuçlar irdelendi. Bitkinin sulu ve alkollü ortamdaki ekstresinin ve ZnO-NP'lerin toplam fenolik madde miktarı da Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) kullanılarak tayin edildi. Fenolik madde tayininden elde edilen sonuçlar hazırlanan gallik asit standart eğrisi denklemi kullanılarak mg gallik asit (mg GAE/ g ekstrakt) şeklinde hesaplandı.

6.2.5.1 Demir (III) İyonu İndirgeme Gücü (FRAP) Yöntemi

İndirgeme gücü tayini, Oyaizu metoduna göre enginar yaprağının sulu ve etanollü ortamda elde edilen ekstralarının etanollü çözeltileri ile ZnO-NP'lerin distile su ve etanollü çözeltilerine uygulandı [148]. Stok bitki özütü çözeltilerinden 50, 100, 150, 200, 250, 500 ve 1000 µg/mL konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerden ve ZnO-NP çözeltilerinden ayrı ayrı 10 ml'lik tüplere 1'er mL alınarak üzerlerine 2.5 mL fosfat tamponu (0.2M, pH 6.6) ve 2.5 mL % 1'lik $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi ilave edildi. Örnekler 50 °C'de 20 dakika çalkalamalı su banyosunda bekletildi ve sonrasında üzerlerine 2.5 mL %10'luk TCA çözeltisi ilave edilerek 5 dakika vortekslendi. Vorteks sonrası örneklerden alınan 2.5 mL üzerine eşit hacimde distile su ve 0.5 mL % 0.1'lik $FeCl_3$ çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Ortamdaki indirgen maddenin Fe^{+3} iyonlarını Fe^{+2} iyonlarına indirgemesi sonucu oluşan prusya mavisini rengindeki kompleksin absorbansı spektrofotometrede 700 nm dalga boyunda kör denemeye karşı okundu. Kör deneme, bitki örneği yerine tampon çözeltiyle hazırlandı. BHT ve E vitamini standartlarıyla da her bir konsantrasyon için deneyler tekrarlanarak absorbans değerleri okundu. Çalışmaya ait absorbans değerleri Şekil 7.51'de verilmiştir.

6.2.5.2 DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivitesi Yöntemi

Enginar yaprağının sulu ve etanollü ortamda elde edilen ekstralarının etanollü çözeltileri ile ZnO-NP'lerin distile su ve etanollü çözeltilerine DPPH reaktifi ile serbest radikal süpürme aktivitesi metodu uygulandı. Stok bitki özütü çözeltilerinden 50, 100, 150, 200, 250, 500 ve 1000 µg/mL konsantrasyonlarında çözeltiler ve ZnO-NP çözeltilerinden 1'er mL alınarak, üzerlerine 4 mL 0.1 mM DPPH çözeltisi ilave edildi. Örnekler vortekslendikten sonra oda koşullarında karanlıkta 40 dakika bekletildi. Sonrasında metodun örneklerin bir proton veya bir elektron verebilme yeteneğinin, mor renkli DPPH çözeltisinin rengini açması esasına dayanması sebebiyle reaksiyon karışımının absorbans değeri 517 nm dalga boyunda okundu.

Deney ve ölçümler standart maddeler olan BHA, BHT'nin 50-250 µg/mL konsantrasyon aralığında artan konsantrasyonları için tekrarlandı. Örnek ve standart maddeler yerine 1 mL etanol kullanılarak aynı şartlarda kontrol numunesi de çalışıldı. Elde edilen absorbans değerleri ile Eşitlik 6.2 kullanılarak, % DPPH radikali süpürme aktivitesi hesaplandı. Çalışmaya ait % inhibisyon değerleri Şekil 7.53'te verilmiştir. Ayrıca % DPPH radikali süpürme aktivitesine ait sonuçlar kullanılarak başlangıçtaki DPPH konsantrasyonunu %50 azaltmak için gereken miktar “**antiradikal etkinlik**” olarak ifade edilen EC₅₀ (µg/mL) değeri de hesaplandı.

$$\%DPPH \text{ radikali süpürme aktivitesi} = \frac{(\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örnek Absorbansı})}{\text{Kontrolün Absorbansı}} \times 100 \quad (6.2)$$

6.2.5.3 Folin Ciocalteu Yöntemi ile Fenolik Madde Tayini

Enginar yaprağının sulu ve etanollü ortamda elde edilen ekstralarının etanollü çözeltileri ile ZnO-NP'lerin distile su ve etanollü çözeltilerindeki toplam fenolik madde miktarı FCR reaktifi kullanılarak saptandı. Stok bitki özütü çözeltilerinden 50, 100, 150, 200, 250, 500 ve 1000 µg/mL konsantrasyonlarında çözeltiler ve ZnO-NP çözeltilerinden 0.5'er mL alınarak üzerlerine 0.5 mL FCR reaktifi ilave edildi. 5 dakika beklemeden sonra örnekler üzerine 2 mL %20'lik Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek oda koşullarında 2 saat inkübe edildi. Gerçekleşen fenol oksidasyonu sırasında FCR reaktifindeki oksitler örneklerin fenolik bileşen miktarıyla orantılı olarak indirgenerek sarı renkten-mavi renge değişim gösterir. Reaksiyon sonunda örneklerin, örnek yerine distile su içeren kör denemeye karşı, spektrofotometrede 650 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü.

50, 100, 150, 200, 250 µg/mL konsantrasyonlarda hazırlanan gallik asit çözeltileri ile deneme tekrarlandı ve okunan absorbans değerleri ile karşılık gelen konsantrasyon değerleri arasında çizilen gallik asit standart eğri denkleminde yararlanarak örneklerin toplam fenolik madde miktarları mg gallik asit (mg GAE/ g ekstrakt) olarak hesaplandı. Çalışmada kullanılan gallik asit standart eğrisi Şekil 7.55'te, enginar yaprağının sulu ve etanollü ekstralarının çözeltilerine ve ZnO-NP çözeltilerine ait absorbans değerleri ise Şekil 7.56'da verilmiştir.

6.2.6 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesi

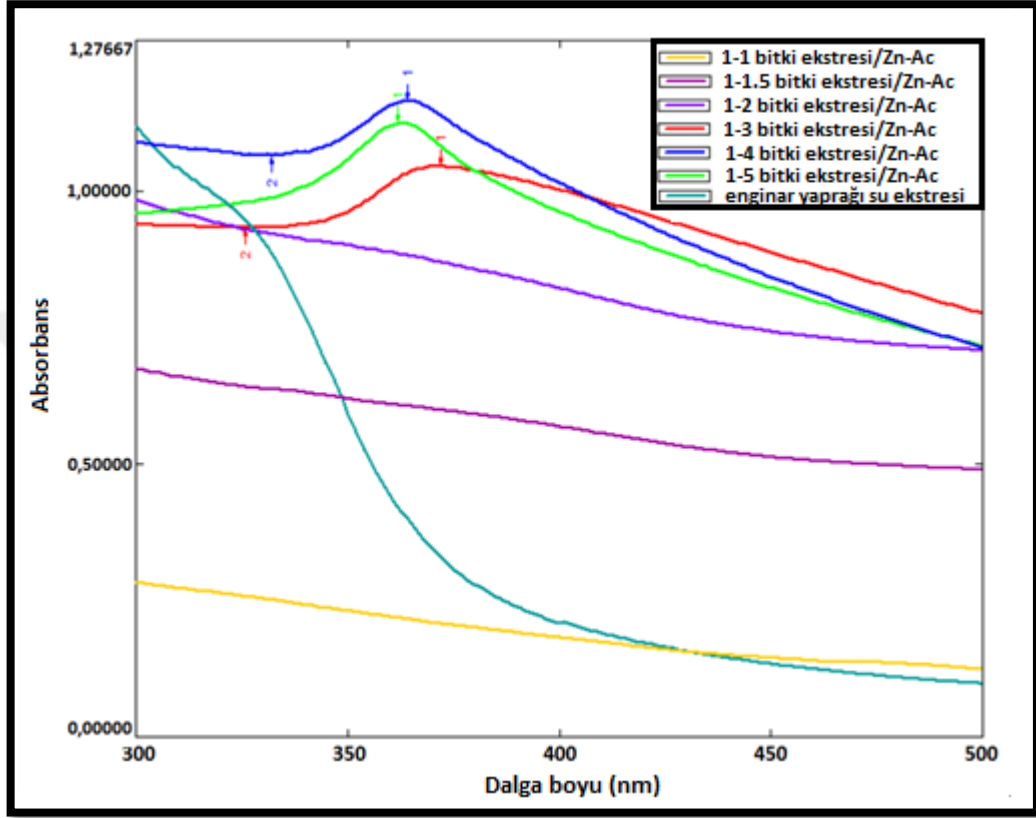
Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivitesi gram negatif *E. coli* DH10B ile gram pozitif *S. aureus* RN4220 referans bakterilerine karşı agar kuyucuk diffüzyon yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen çalışmalar ile belirlenmiştir. Bu amaçla Mueller Hinton Agar besiyeri 4 mm kalınlıkta petrilere döküldü. Hazırlanmış olan petrilere 0.5 McFarland yoğunluğundaki *E. coli* DH10B ve *S. aureus* RN4220 bakteri süspansiyonlarından 100'er µl alınarak yayıldı. 8 mm punch kullanılarak petrilere kuyucuklar açıldı ve açılan kuyucuklara optimum koşullarda sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş (100, 200, 300, 400 ve 500 °C) ZnO-NP'lerin PBS tamponu ile hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki (1 µg/ml, 10 µg/ml, 100 µg/ml ve 1000 µg/ml) çözeltilerinden 100'er µl konuldu. Petriler 16 saat 37 °C'de inkübe edildi ve inkübasyon sonrasında oluşan zonların çapları mm olarak ölçüldü. Negatif kontrol olarak PBS tamponu kullanıldı. Çalışmaya ait sonuçlar *E. coli* DH10B bakterisi için Tablo 7.1'de, *S. aureus* RN4220 bakterisi için ise Tablo 7.2'de verilmiştir.

7.1 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin UV-Vis Analizlerine ait

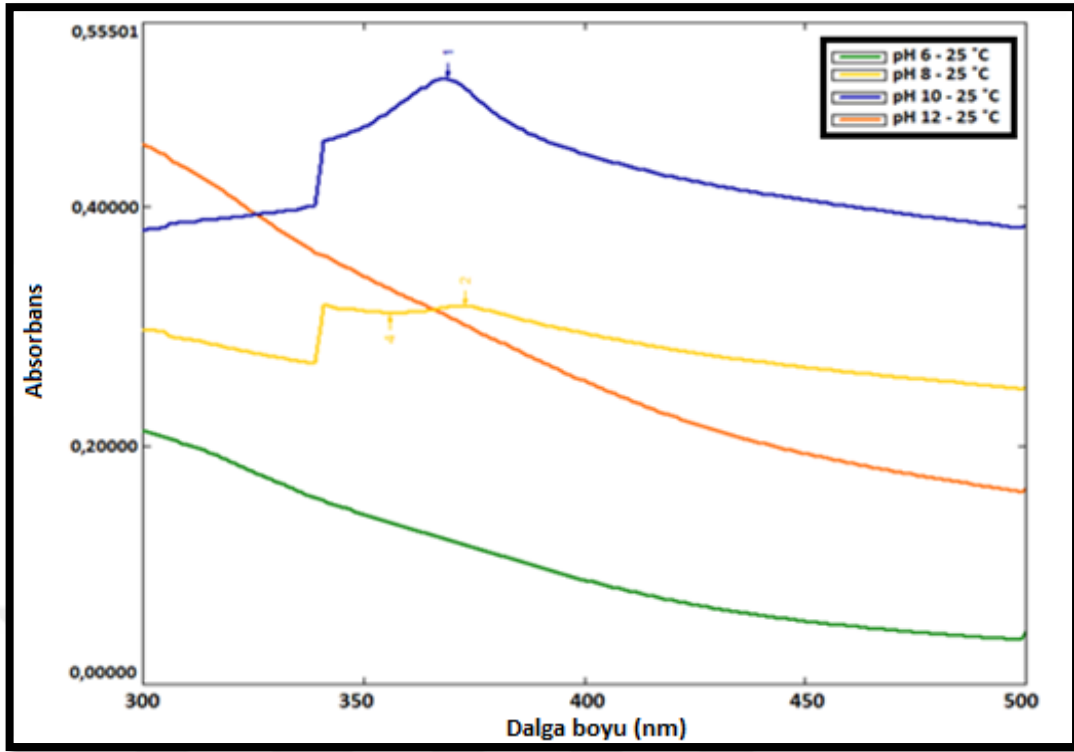
Sonuçlar

ZnO-NP biyosentezine farklı parametrelerin [(bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) hacim oranı, reaksiyon pH değeri ve reaksiyon sıcaklığı] etkisi üzerine gerçekleştirilen çalışmaların 300-400 nm dalga boyu aralığındaki UV-Vis spektrumlarından elde edilen pikler incelendi. Şekil olarak kıyaslandıklarında daha keskin, belirgin ve simetrik olan piklerin daha kararlı ve boyut dağılımı aralığı daha dar olan nanopartiküllere ait olduğu bilinmesi sebebiyle [149], belirtilen özelliklerdeki piklere sahip olan koşullar incelenen parametre için optimum koşul olarak belirlendi. Bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ hacim oranı çalışması için alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde 1/1, 1/1.5, ve 1/2 hacim oranlarında ZnO-NP'lerin oluşumuna dair bir pik gözlenemezken 1/4 ve 1/5 hacim oranlarında belirgin bir pik gözlemlendi. Reaksiyonun pH değeri çalışması için alınan UV-Vis spektrumlarına bakıldığında ise pH 6 ve pH 12'de farklı sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C) gerçekleştirilen bütün reaksiyonların sonucunda ZnO-NP'lerin oluşumuna ait bir pik gözlenemezken pH 8 reaksiyon sıcaklığı: 80 °C ve pH 10 reaksiyon sıcaklığı: 60 °C koşullarına ait sonuçlarda belirgin pikler gözlemlendi. Uygun reaksiyon sıcaklığının saptanması için yapılan çalışmalarda ise alınan sonuçlar incelendiğinde 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarında farklı pH değerlerinde (pH 6, pH 8, pH 10, pH 12) yapılan çalışmaların sonuçlarında ZnO-NP'lerin oluşumuna dair belirgin piklere rastlanmazken 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda elde edilen belirgin piklerle ZnO-NP'lerin oluşumu belirlenmiştir. Biyosentez için optimum koşullar; [bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] hacim oranı: 1/4, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60 °C olarak belirlenmiştir. Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin UV-Vis spektrumları sırasıyla [bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] hacim oranı çalışması için Şekil 7.1'de, reaksiyon pH değeri çalışması için 25 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.2'de, 40 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.3'de, 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.4'de ve 80 °C gerçekleştirilen reaksiyonlara ait

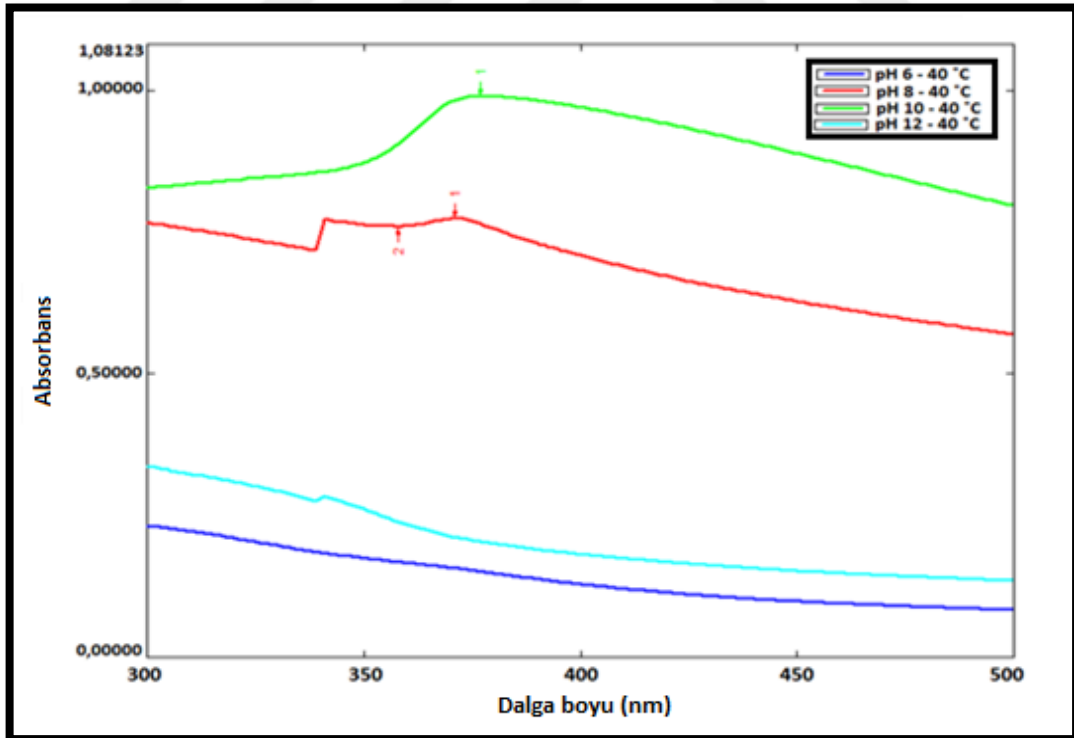
spektrumlar da Şekil 7.5’de; uygun reaksiyon sıcaklığının saptanması çalışmaları için ise pH 6’da gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.6’de, pH 8’de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.7’de, pH 10’da gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 7.8’de ve pH 12’de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar da Şekil 7.9’da verilmiştir.



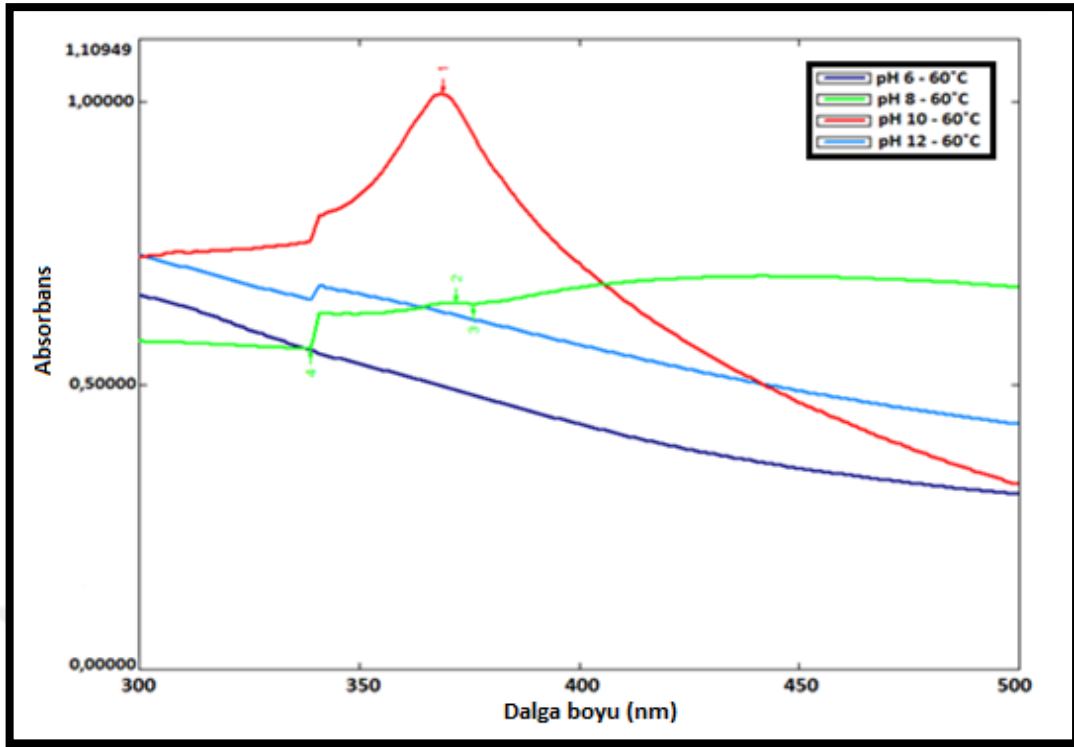
Şekil 7.1 ZnO-NP biyosentezi için [bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] hacim oranı çalışmasına ait UV-Vis spektrumları



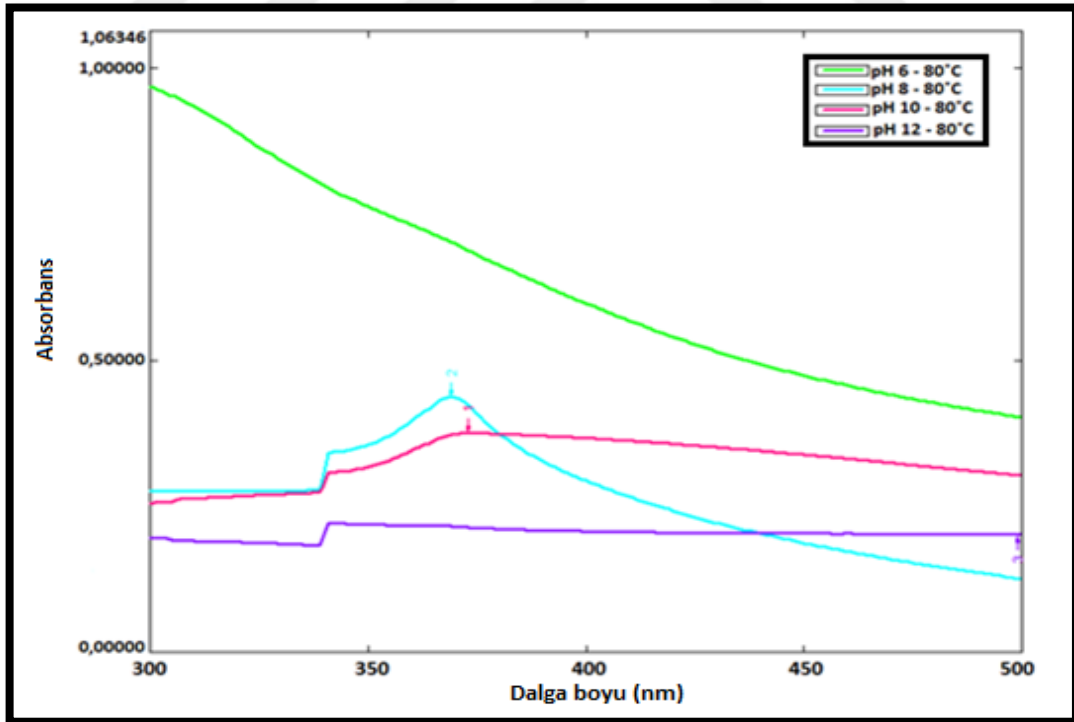
Şekil 7.2 ZnO-NP biyosentezi için 25 °C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



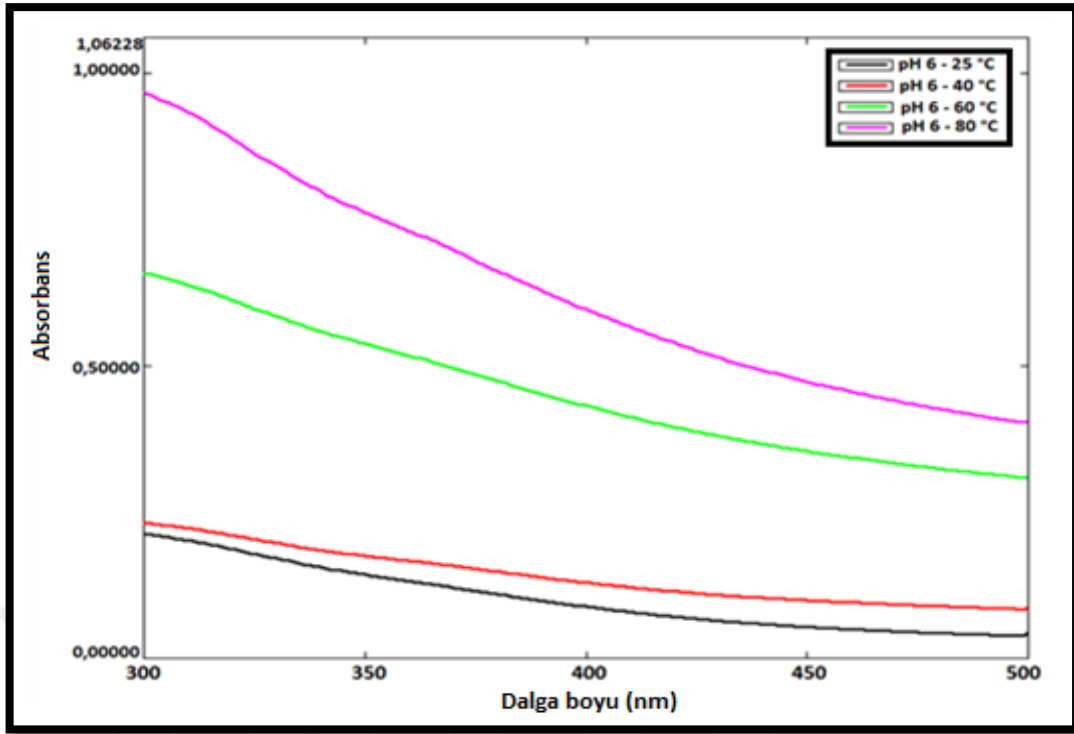
Şekil 7.3 ZnO-NP biyosentezi için 40 °C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



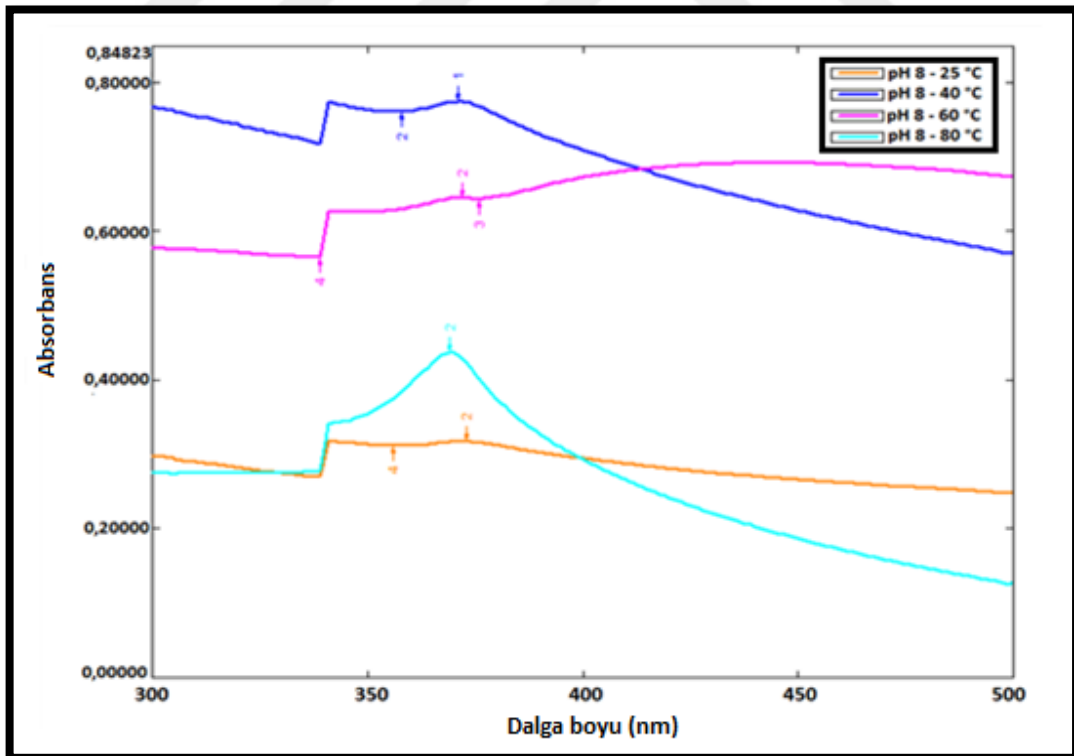
Şekil 7.4 ZnO-NP biyosentezi için 60 °C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



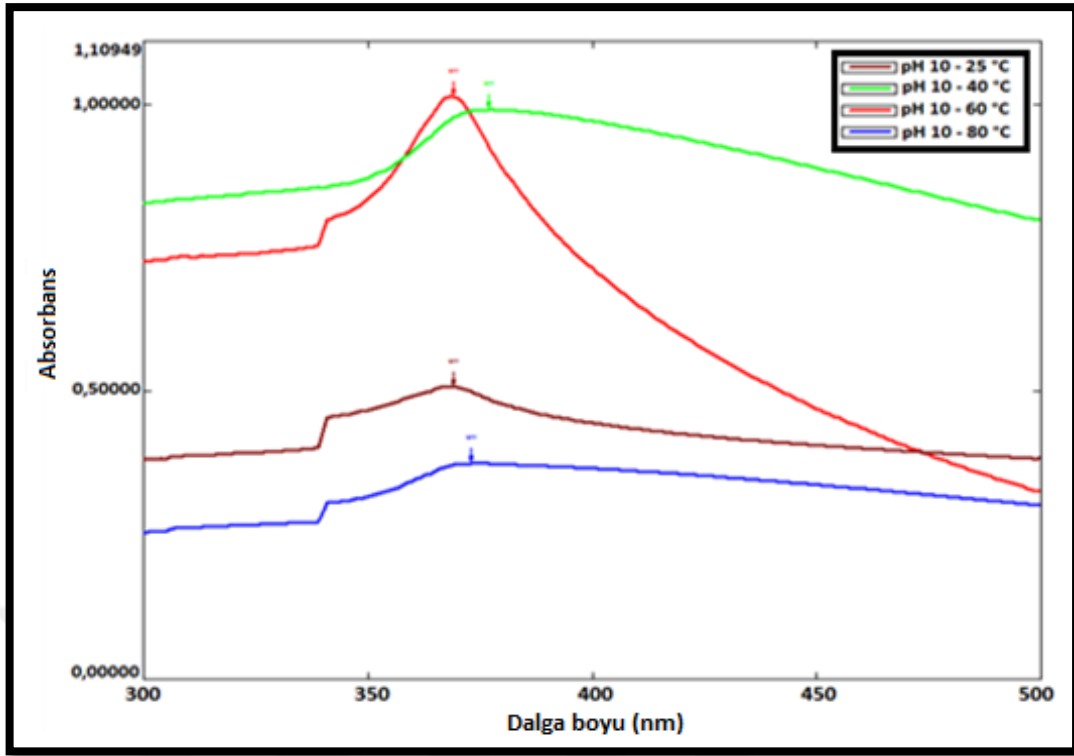
Şekil 7.5 ZnO-NP biyosentezi için 80 °C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



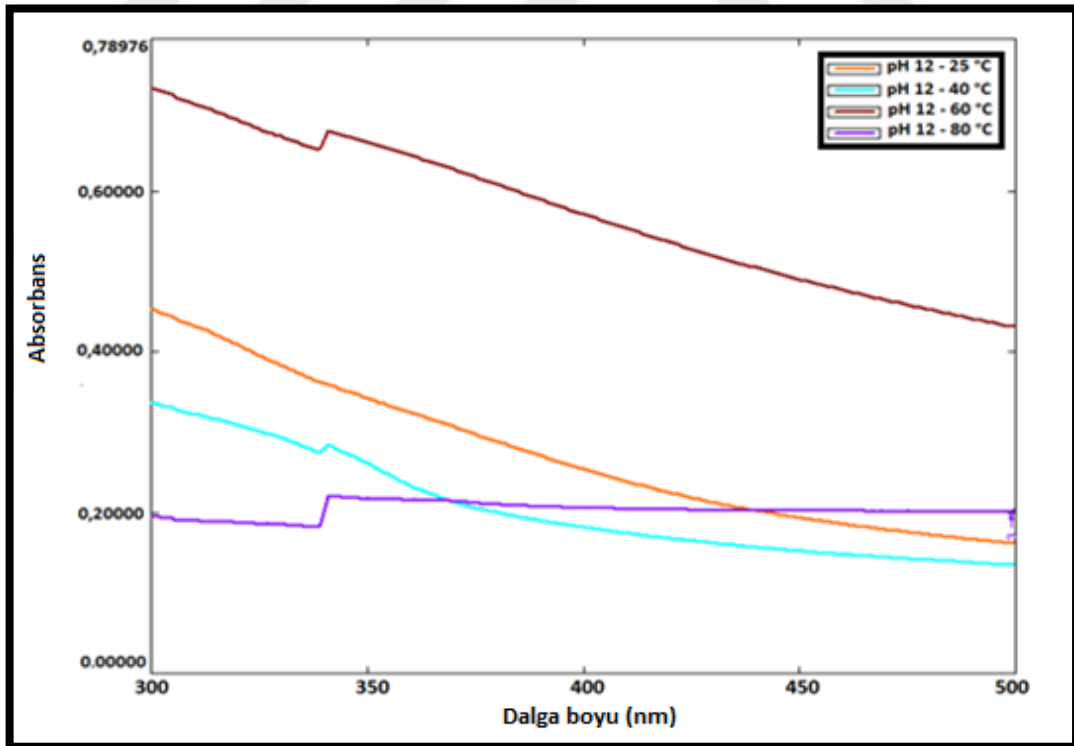
Şekil 7.6 ZnO-NP biyosentezi için pH 6’da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



Şekil 7.7 ZnO-NP biyosentezi için pH 8’de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



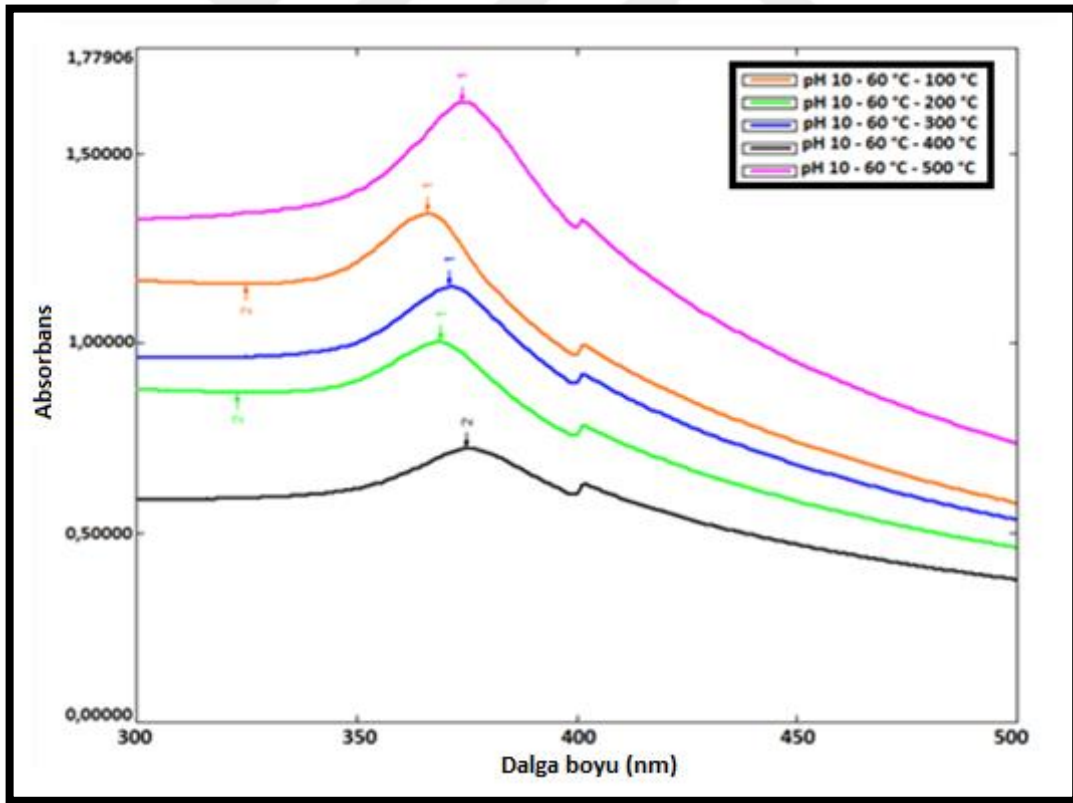
Şekil 7.8 ZnO-NP biyosentezi için pH 10’da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları



Şekil 7.9 ZnO-NP biyosentezi için pH 12’de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait UV-Vis spektrumları

7.2 Farklı Sıcaklıklarda Kalsine Edilen Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Analizlerine ait Sonuçlar

Optimum koşullarda biyosentezi gerçekleştirilmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda (100, 200, 300, 400 ve 500 °C'de) kalsine edilen örneklerine ait DLS analizleri incelendiğinde örneklerin partikül boyutları kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak sırasıyla 291.6 nm, 326.6 nm, 332.5 nm, 549.5 nm, 436.8 nm olarak bulundu. Bu sonuçlara dayanarak kalsinasyon sıcaklığının artışıyla ZnO-NP'lerin partikül boyutlarının da arttığı görülmektedir. Ayrıca bu örneklere ait UV-Vis spektrumlarına bakıldığında ZnO-NP'lerin partikül boyutu arttıkça spektrum piklerinin maksimum dalga boyunun daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmüştür. ZnO-NP'lerin partikül boyutunun arttıkça UV-Vis spektrum piklerinin maksimum dalga boyunun da arttığının bilinmesi ile birlikte DLS ve UV-Vis analizlerinin birbirlerini desteklediği söylenebilir [150]. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait UV-Vis spektrumları Şekil 7.10'da verilmiştir.

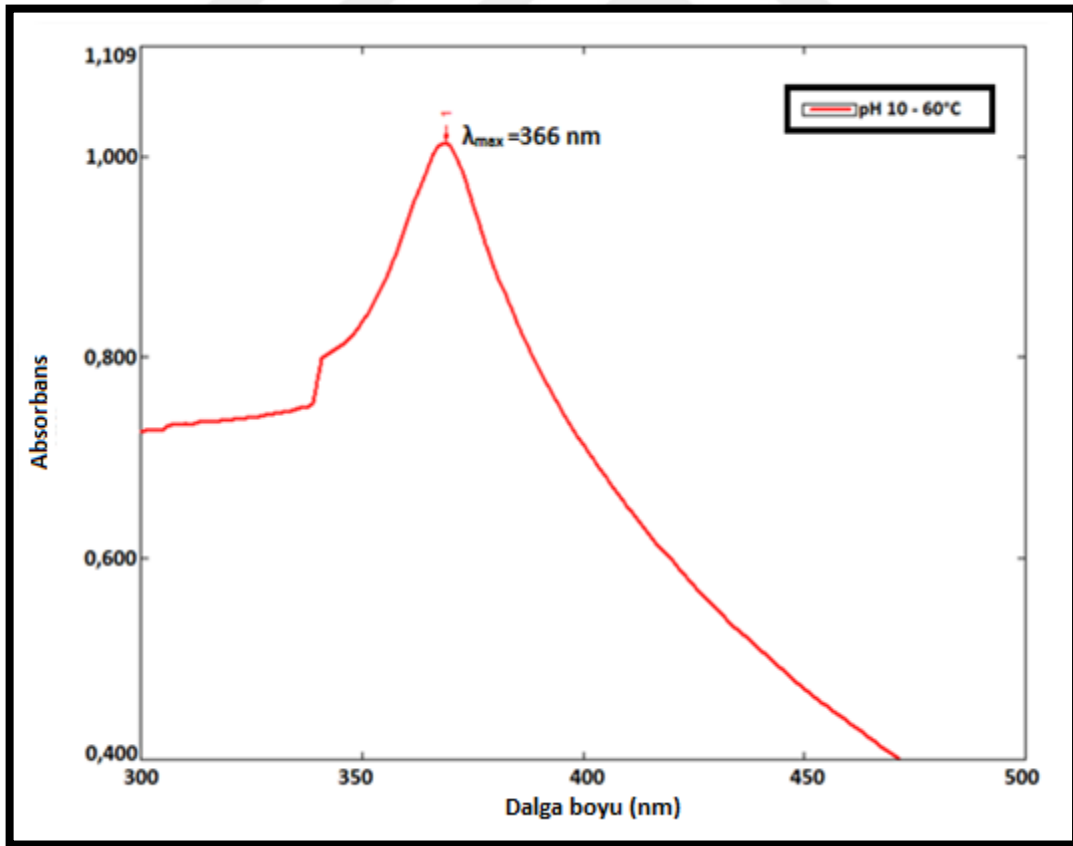


Şekil 7.10 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait UV-Vis spektrumları

7.3 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Karakterizasyon Analizlerine ait Sonuçlar

7.3.1 UV-Vis Analizine ait Sonuçlar

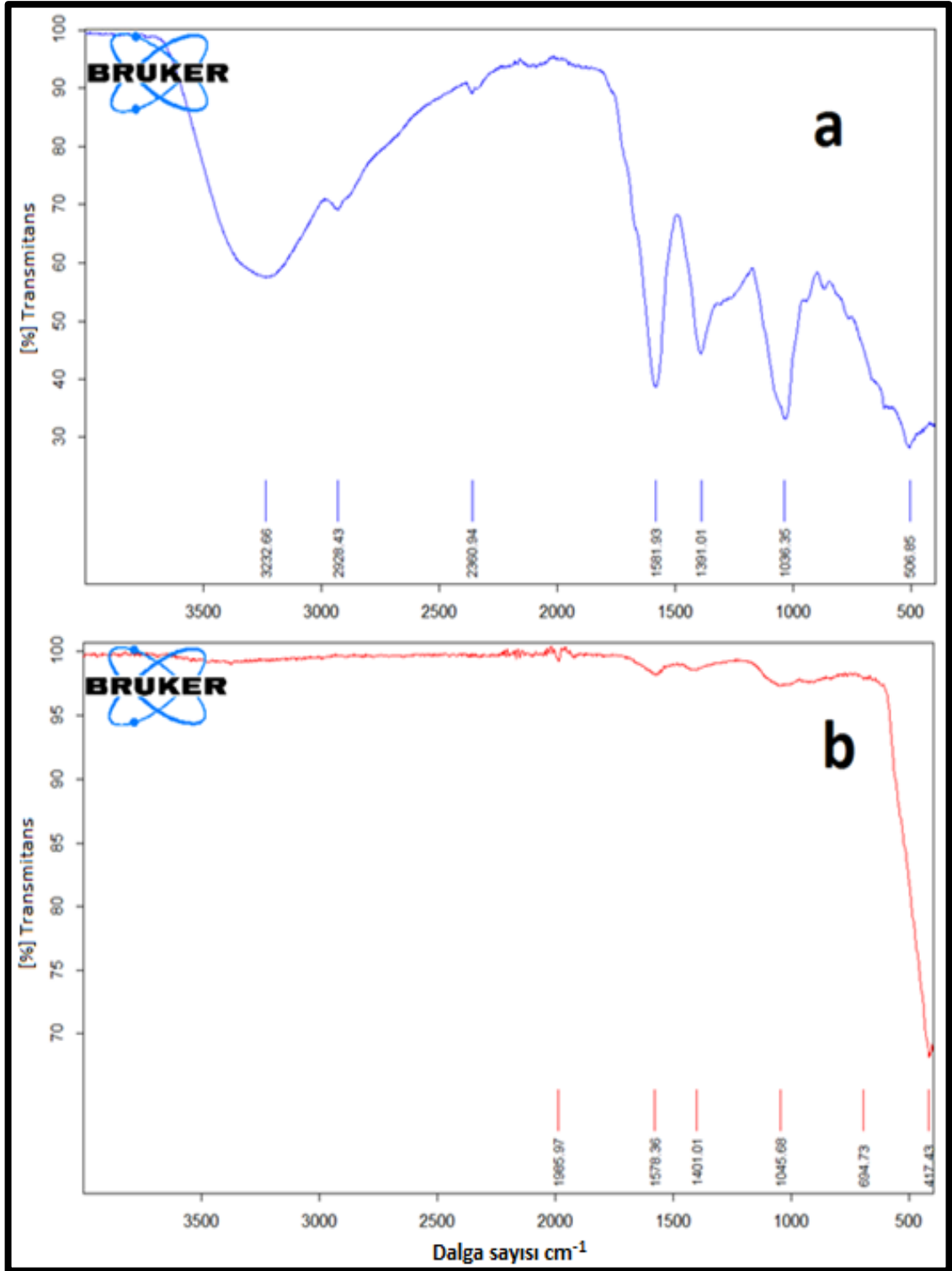
Metal nanoparçacıklar, elektronlarının ışık dalgasıyla rezonansa giren kombinasyonundan dolayı yüzey plazmon rezonans (SPR) absorpsiyon bandı veren serbest elektronlara sahiptirler [136]. Ayrıca plazmon pikinin ve genişliğinin metal nanopartikülün büyüklüğüne, metalin doğasına ve ortamın dielektrik sabitine bağlı olduğu bilinmektedir [151]. Farklı reaksiyon koşullarında biyosentezi gerçekleştirilen ZnO-NP'lerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin UV bölgede belirgin bir plazmon piki verdiği gözlemlenmiştir. 366 nm dalga boyunda görülen belirgin pik ZnO-NP'lerin sentezlendiğini belirtir [152]. Elde edilen sonuçlara bakılarak ZnO-NP'lerin biyosentezinin başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir. Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait UV-Vis spektrumu Şekil 7.11'de verilmiştir.



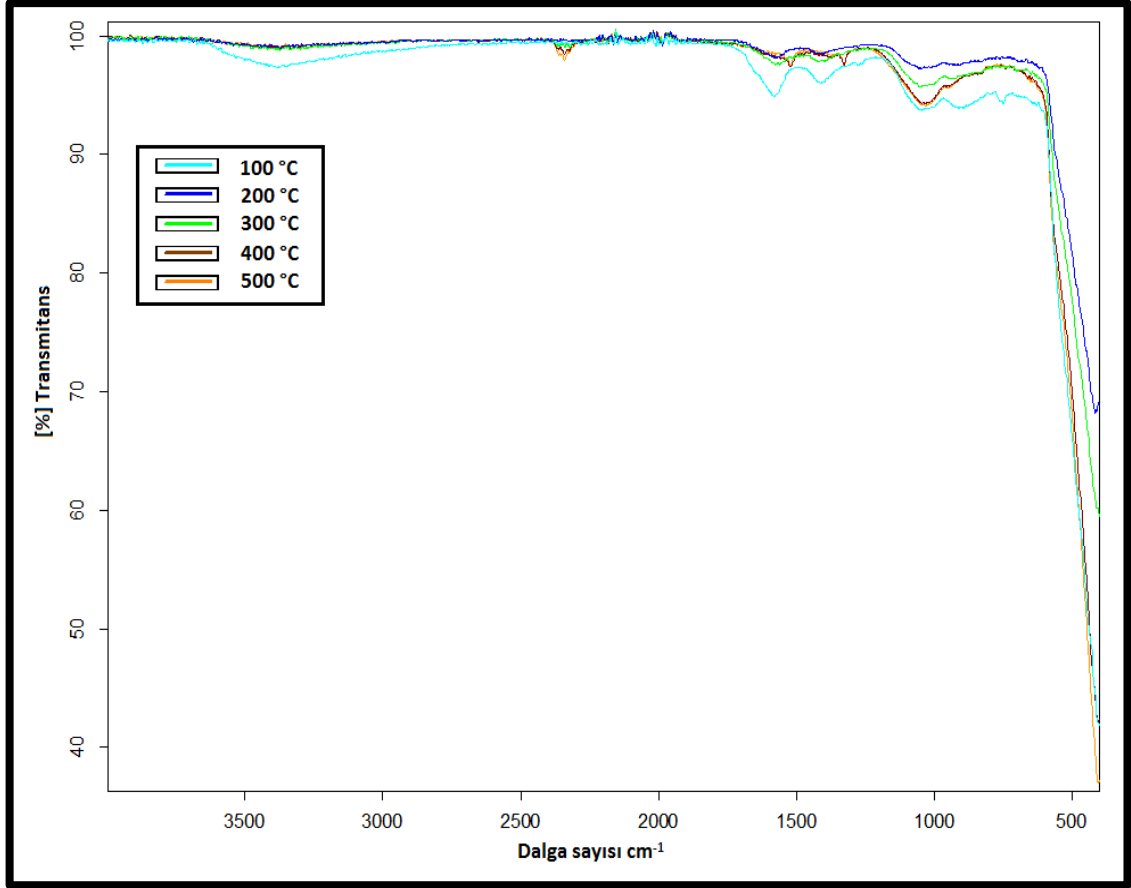
Şekil 7.11 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lere ait UV-Vis spektrumu

7.3.2 FTIR Analizine ait Sonuçlar

Optimum koşullarda sentezlenen ve kalsinasyon işlemi uygulanan ZnO-NP'lerin FTIR spektrumu alınarak enginar yaprağı sulu ekstresinin FTIR spektrumuyla karşılaştırıldı (Şekil 7.12). Yapılan karşılaştırmada enginar yaprağı sulu ekstresine ait olan spektrumdaki (3232 cm^{-1} (O-H), 2928 cm^{-1} (C-H), 1581 cm^{-1} (C=C)) piklerin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kalsine edilmiş ZnO-NP'e ait olan spektrumda büyük oranda azaldığı veya kaybolduğunun gözlenmesi ve 417 cm^{-1} 'de (Zn-O) bağının varlığını kanıtlayan pikin oluştuğunun belirlenmesi ZnO-NP oluşumunu göstermektedir [153]. FTIR spektrumlarındaki bu yapısal değişiklikler, ZnO-NP'lerin oluşmasında bitki ekstresi içindeki moleküllerin yer aldığını göstermektedir. Ayrıca optimum koşullarda sentezlenen ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine örneklerine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığının nanopartiküllerin kimyasal yapısında değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir (Şekil 7.13).



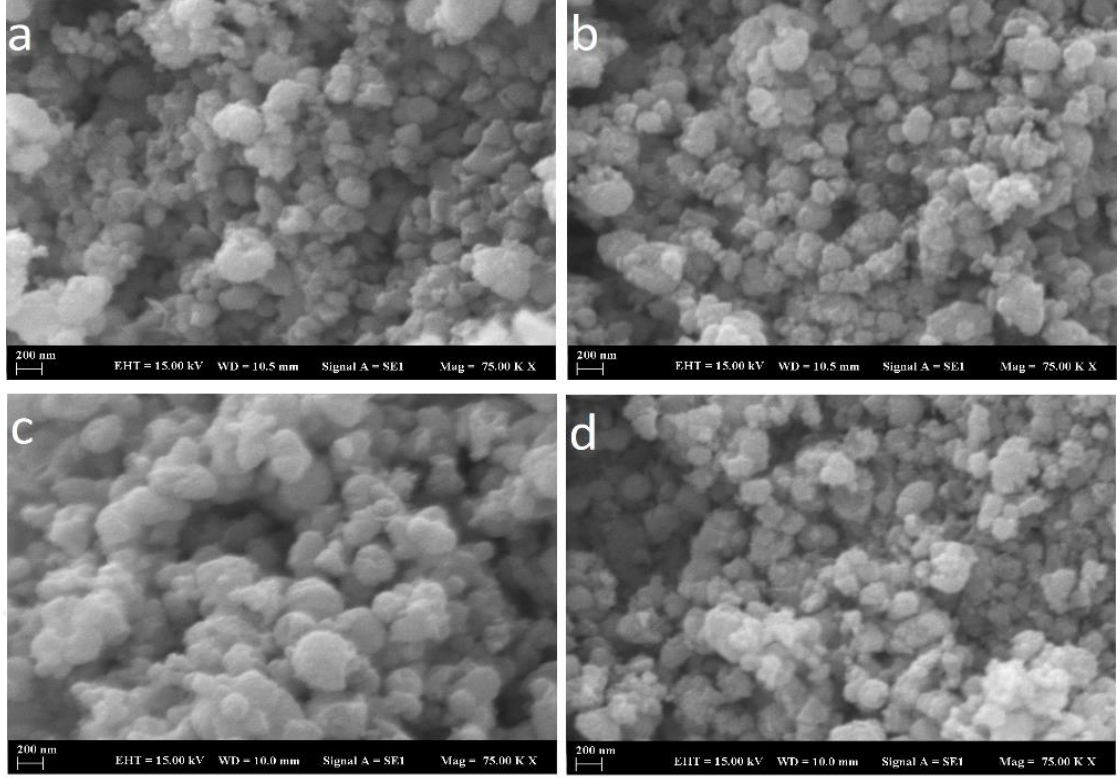
Şekil 7.12 a) Enginar yaprağı sulu ekstresinin FTIR spektrumu, b) Optimum koşullarda sentezlenen ZnO-NP'lerin FTIR spektrumu



Şekil 7.13 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait FTIR spektrumları

7.3.3 SEM ve SEM-EDS Analizlerine ait Sonuçlar

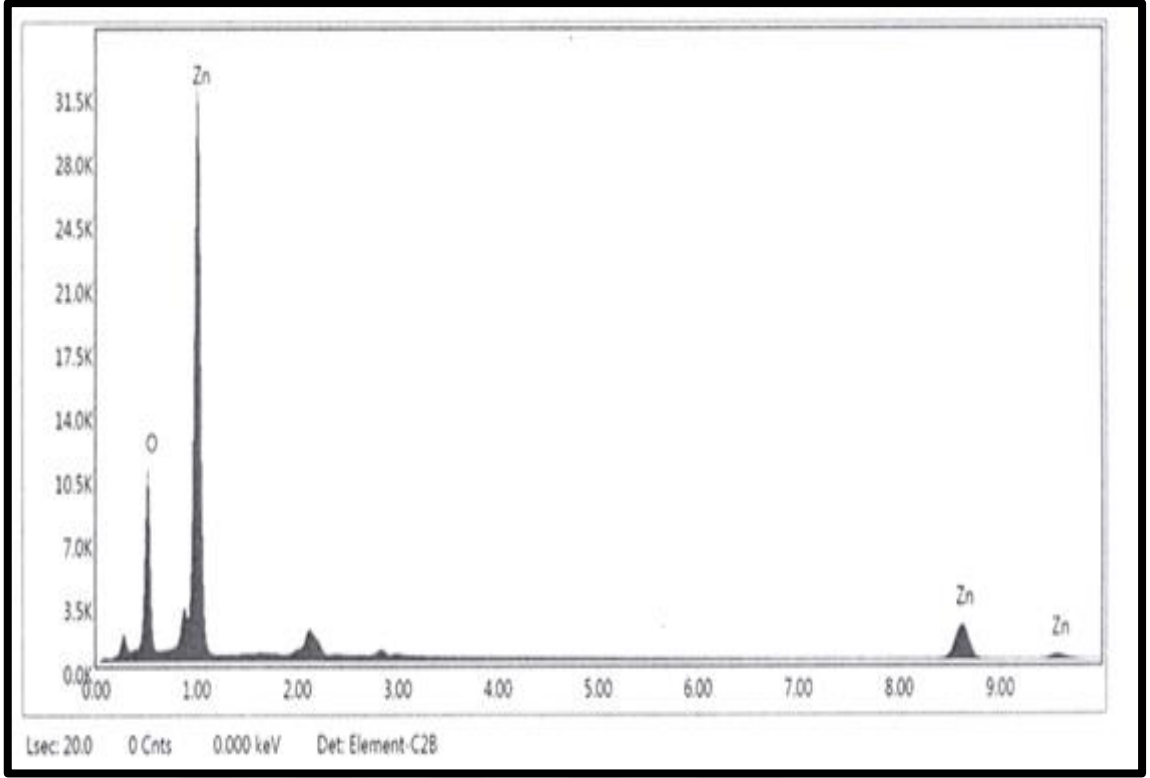
Biyosentezi gerçekleştirilen ZnO-NP'lerin morfolojisi ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlendi. Sentezlenen ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 7.14'de verilmiştir.



Şekil 7.14 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait SEM görüntüleri a) 100 °C, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400°C

Sentezlenen ZnO-NP'lere ait yukarıda verilen SEM görüntülerine bakıldığında nanopartiküllerin sıkı paketlenmiş, neredeyse homojen olarak dağılmış, yaklaşık küresel ve oval şekillerde olup nanometre boyutlarında olduğu görülmektedir.

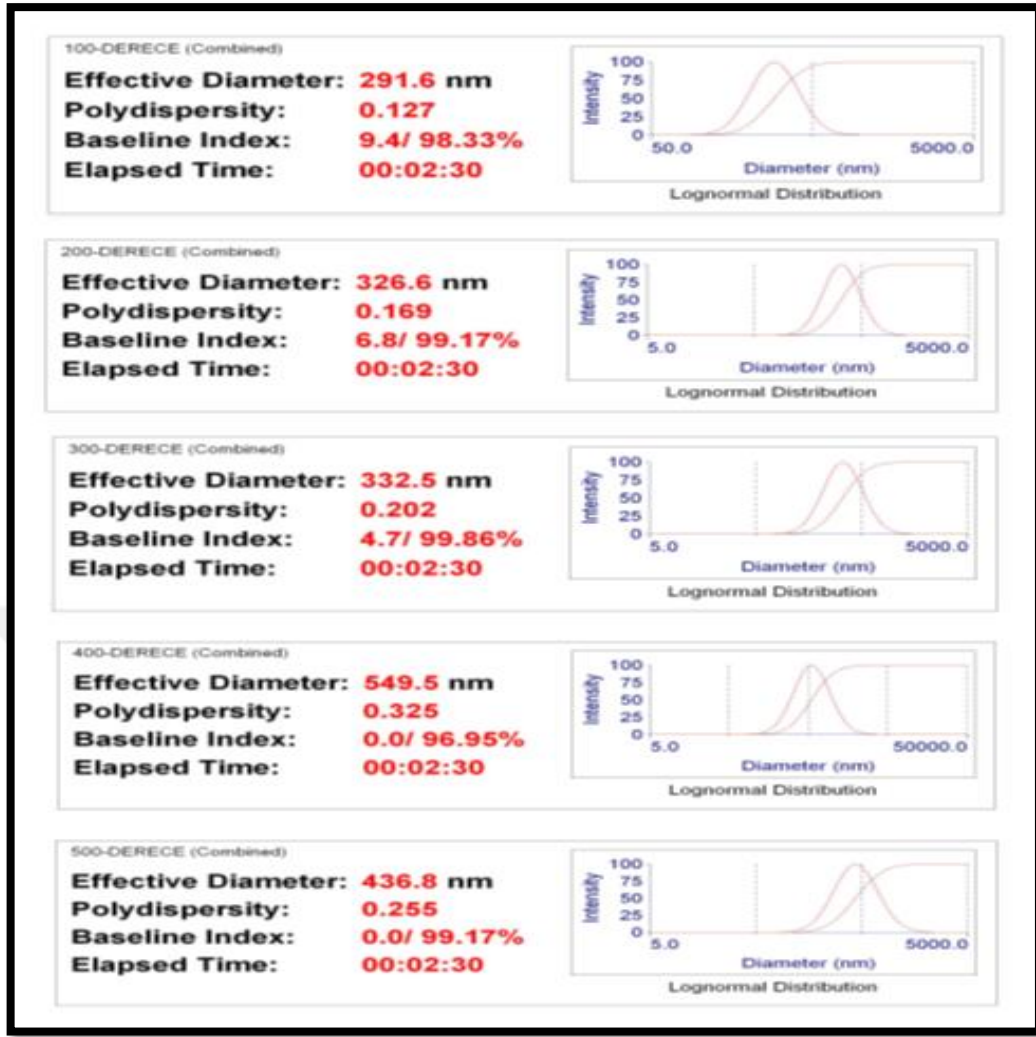
ZnO-NP'lerin kimyasal yapısını incelemek amacıyla yapılan SEM-EDS analizinin sonuçlarına bakıldığında ise analizde kullanılan altından kaynaklanan pik haricinde numuneye ait Zn ve O dışında başka bir elemente dair pik bulunmaması sentezlenen ZnO-NP'lerin saflığını göstermektedir. Ayrıca bu analize ait verilerden, sentezlenen ZnO-NP'lerin % bileşiminin yaklaşık olarak ZnO molekülünün teorik bileşimi (%80 Zn, %20 O) ile aynı olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO-NP'lerin SEM-EDS analizine ait sonuç Şekil 7.15'de verilmiştir.



Şekil 7.15 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP’lerin SEM-EDS analizine ait sonuç

7.3.4 DLS Analizine ait Sonuçlar

Bölüm 7.2’de anlatıldığı gibi optimum koşullarda biyosentezi gerçekleştirilmiş ZnO-NP’lerin farklı sıcaklıklarda (100, 200, 300, 400 ve 500 °C’de) kalsine edilen örneklerine DLS analizi yapıldı ve sonuçlar incelendiğinde örneklerin partikül boyutları kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak sırasıyla 291.6 nm, 326.6 nm, 332.5 nm, 549.5 nm, 436.8 nm olarak bulundu. Bu sonuçlara dayanarak kalsinasyon sıcaklığının artışıyla ZnO-NP’lerin partikül boyutlarının da arttığı görüldü. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO-NP’lere ait DLS sonuçları Şekil 7.16’da verilmiştir.



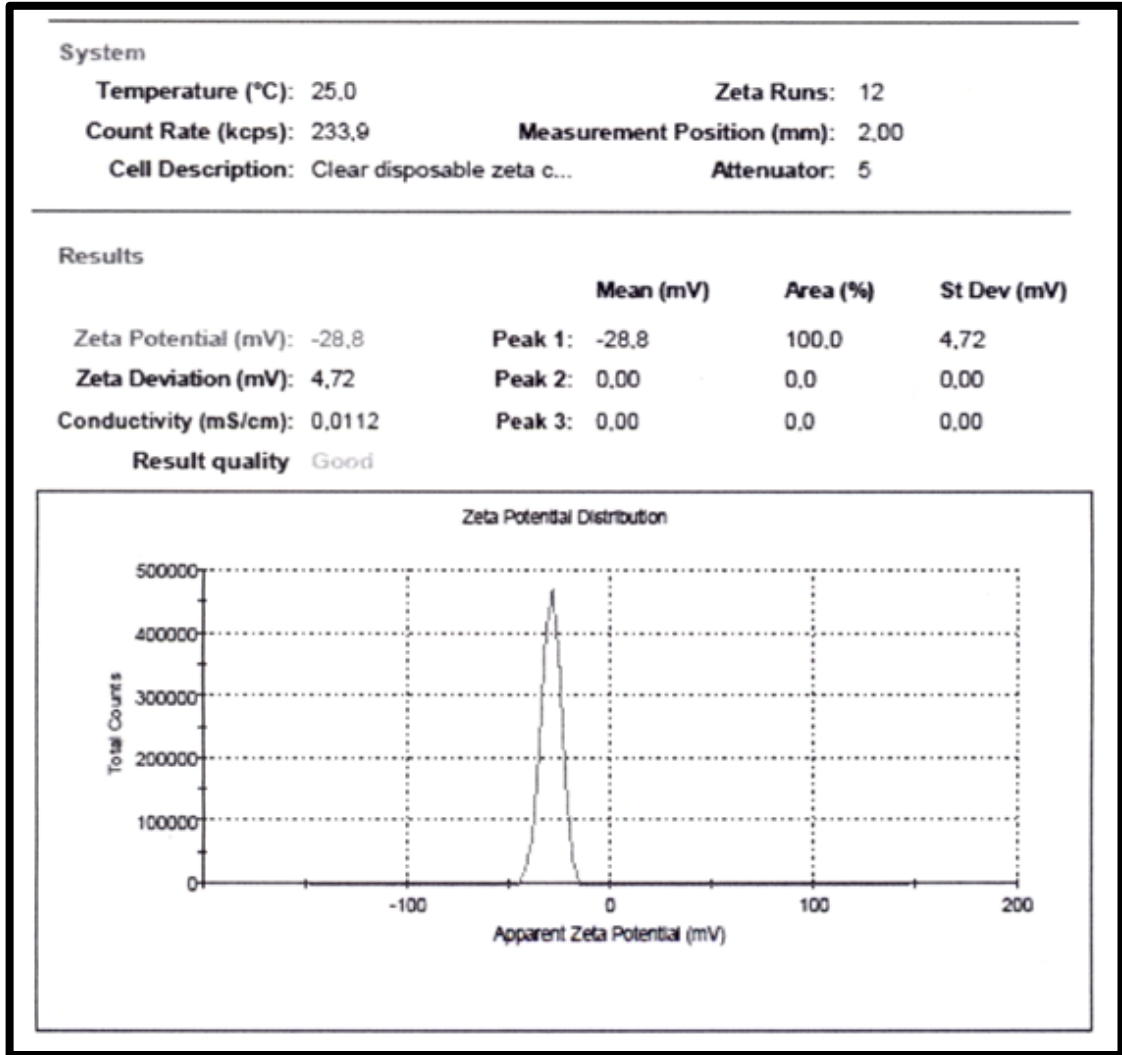
Şekil 7.16 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait DLS sonuçları

7.3.5 Zeta Potansiyeli ve İzoelektrik Nokta Analizlerine ait Sonuçlar

Genellikle -30 mV ile +30 mV aralığının dışındaki bir zeta potansiyel değerine sahip partiküllerin daha iyi fiziksel kolloidal stabilite elde etmek için yeterli itme gücüne sahip olduğu kabul edilir. Bu aralıkta bir zeta potansiyel değerine sahip olan partiküllerde ise agregasyon ve flokülasyon görülebilir. Bu durum da düşük stabiliteye neden olabilir [61], [62], [63].

Bu bilgilere dayanarak sentezlenen ZnO-NP'lere ait zeta potansiyeli analizi incelendiğinde -28.8 ± 4.72 mV olan zeta potansiyel değeri ZnO-NP'lerin kolloidal çözeltilerinin stabil olarak sınıflandırabilmesi için yakın bir değere sahip olduğunu göstermektedir. Ancak sentezlenen ZnO-NP'ler ile yapılan çalışmalardaki gözlemlere dayanarak, ZnO-NP'lerin çözelti içinde uzun süre stabil olarak kalamayarak agregat

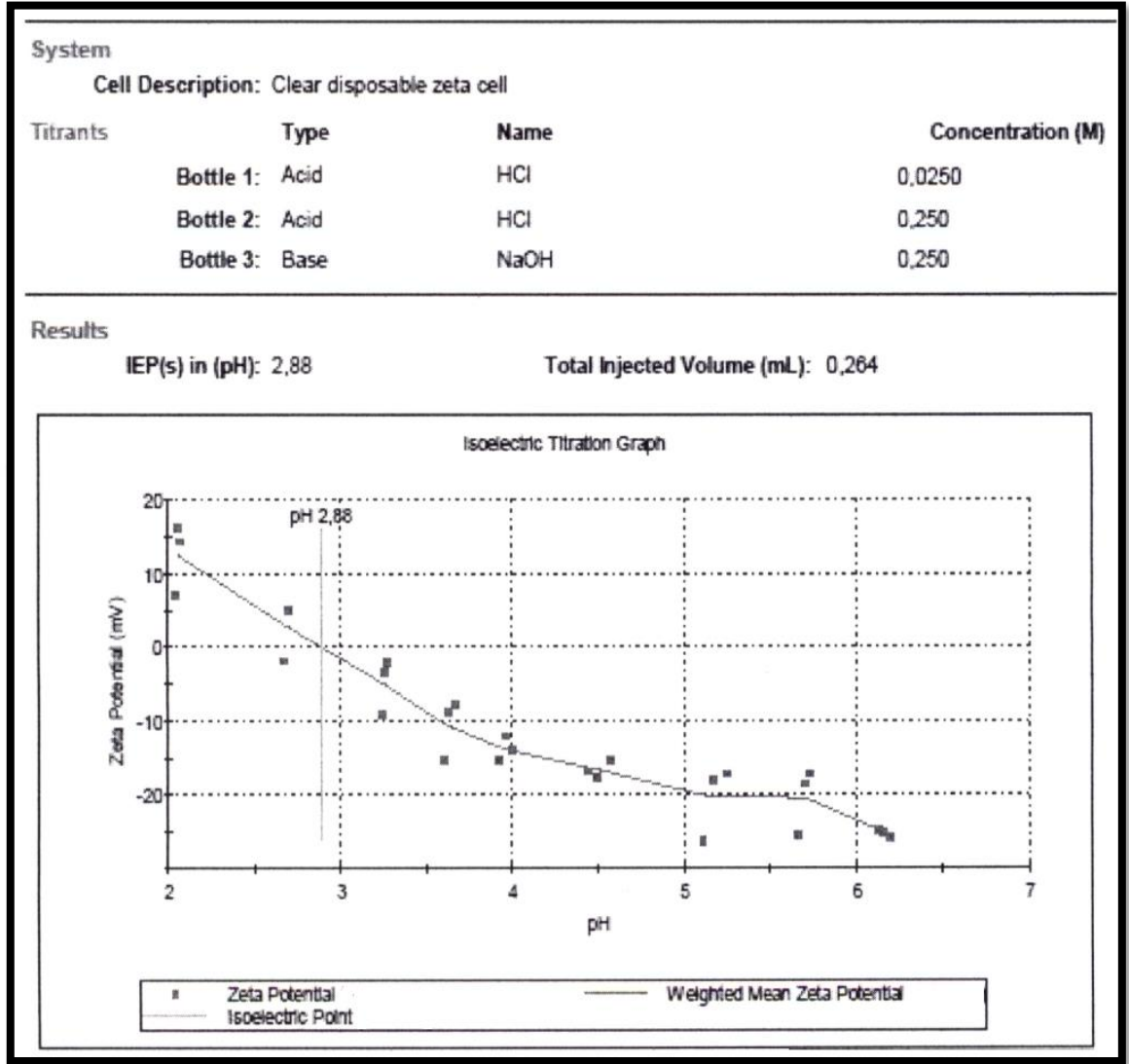
oluşturma eğiliminde olduğu ve bu sebeple iyi bir fiziksel kolloidal stabilite gösteremediği söylenebilir. Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP’lerin zeta potansiyeli analizine ait sonuç Şekil 7.17’de verilmiştir.



Şekil 7.17 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP’lerin zeta potansiyeli analizi sonucu

Genellikle zeta potansiyeli değeri, pH arttıkça pozitif değerden negatif değere doğru değişim gösterir. Bu değişim sırasında belirli bir pH değerine ulaşıldığında zeta potansiyeli değeri sıfıra eşit olur. Bu nokta “izoelektrik nokta” olarak isimlendirilir ve kolloidal sistemin en düşük stabiliteye sahip olduğu yer anlamına gelmektedir. Bu noktada tanecikler yüksüz gibi davranırlar [64]. Sentezlenen ZnO-NP’lerin Zeta potansiyeli değerlerinin pH ile değişimini ve izoelektrik noktasını veren grafik incelendiğinde ZnO-NP’lerin kolloidal çözeltisinin en düşük stabiliteye sahip olduğu pH değeri 2.88 (izoelektrik nokta) olarak bulunmuştur. ZnO-NP’lerin Zeta potansiyeli

değerlerinin pH ile değişimini ve izoelektrik noktasını veren grafik Şekil 7.18’de görülmektedir.



Şekil 7.18 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ve 300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP’lerin zeta potansiyeli değerlerinin pH ile değişimini ve izoelektrik noktasını gösteren grafik

7.4 Biyosentezlenmiş ZnO-NP’lerin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesine ait Sonuçlar

Biyosentezi gerçekleştirilen ZnO-NP’lerin fotokatalitik aktivitesi MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddeleri ile farklı parametreler için yapılan çalışmalardan (reaksiyon pH değeri, ZnO-NP miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu) elde edilen UV-Vis spektrumlarının grafiklerindeki absorbans değerlerine ait 1. türev değerleri kullanılarak hesaplanan %

bozunma miktarlarından yararlanılarak belirlendi. Yapılan hesaplamalarda 1. türev değerlerinin kullanılmasının sebebi UV-Vis spektrumlarında ZnO-NP'lerden kaynaklanabilecek girişimlerin etkisini ortadan kaldırmaktır. Bu bölümün alt başlıklarında verilecek olan yapılan çalışmalara ait UV-Vis spektrumlarının absorbans ve 1. türev absorbans değerlerine ait grafikler incelendiğinde bu etkinin var olduğu açıkça görülmektedir. Optimum reaksiyon koşulları ise en az ZnO-NP ile boyar maddede en yüksek % bozunma oranı elde edilen koşullar seçilerek belirlendi. Fotokatalitik aktivite için belirlenen optimum koşullar;

- MM boyar maddesi için; reaksiyon pH değeri: 11, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm,
- BY 28 boyar maddesi için; reaksiyon pH değeri: 11, ZnO-NP miktarı 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm,
- BV 39 boyar maddesi için; reaksiyon pH değeri: 11, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm

olarak belirlendi. Ayrıca bu belirlenen optimum deney koşullarında UV ışık ve gün ışığı altında yapılan çalışmalar ile boyar maddelerin ZnO-NP olmadan bozunup bozunmadığı ve ZnO-NP'lerin boyar maddeler üzerinde adsorpsiyon özelliği gösterip göstermediği araştırıldı. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre;

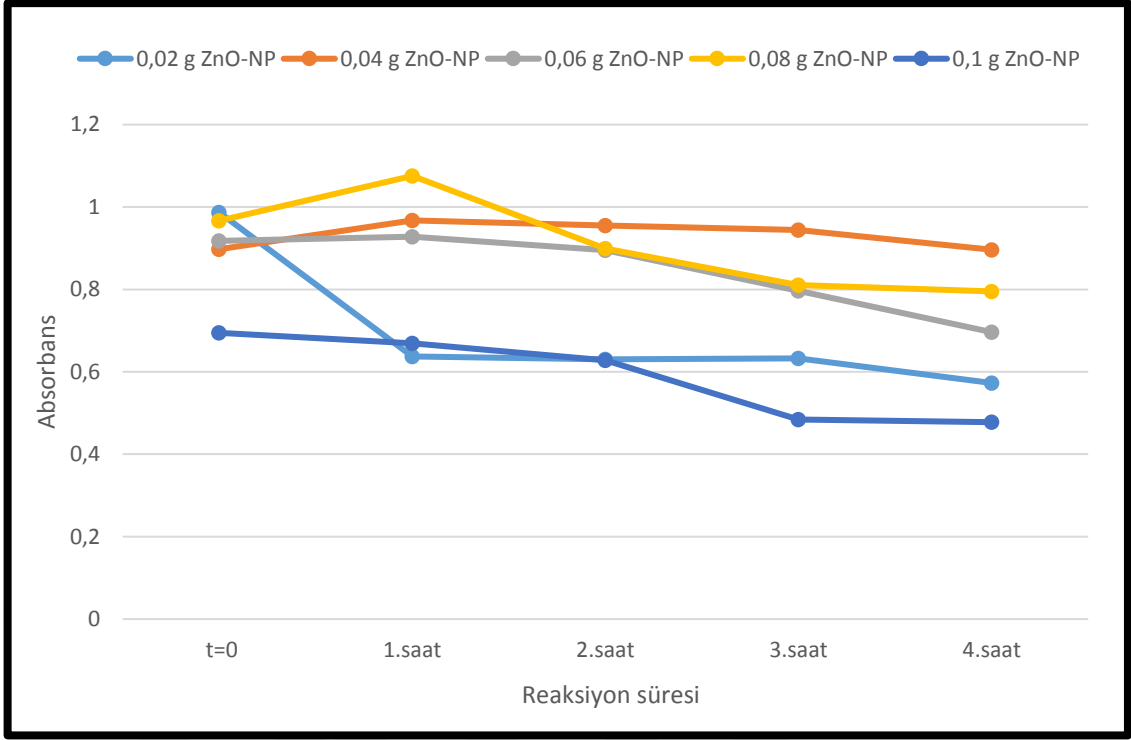
- MM boyar maddesinin ZnO-NP olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmadığı,
- BY 28 boyar maddesinin ZnO-NP olmadan gün ışığı altında bozunmazken UV ışık altında bozunduğu,
- BV 39 boyar maddesinin ise ZnO-NP olmadan hem gün ışığı hem de UV ışık altında bozunduğu

belirlendi. ZnO-NP'lerin üç boyar madde için adsorplama özelliği gösterip göstermediğine bakacak olursak; yapılan çalışma ile sadece MM boyar maddesinin ZnO-NP'ler tarafından adsorplandığı sonucuna ulaşıldı. BV 39 boyar maddesi ile optimum koşullarda yapılan çalışmalarda boyar maddenin ZnO-NP olmadan da bozunması sebebiyle ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliğini daha iyi incelemek için boyar madde çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 5'de gerçekleştirilen çalışmaya ait sonuçlar incelendiğinde ise ZnO-NP olmadan gün ışığı ve UV ışık altında

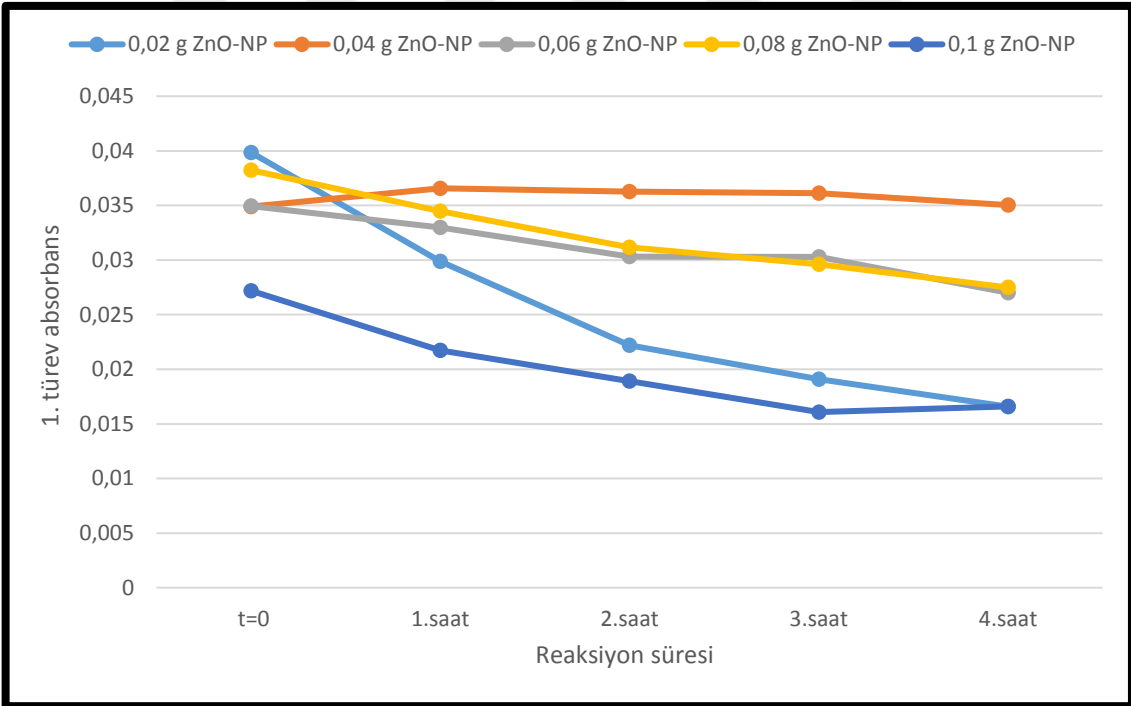
bozunma gerçekleşmediği görüldü. Ayrıca boyar maddenin ZnO-NP'ler tarafından adsorplandığı da belirlendi.

7.4.1 ZnO-NP Miktarının Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar

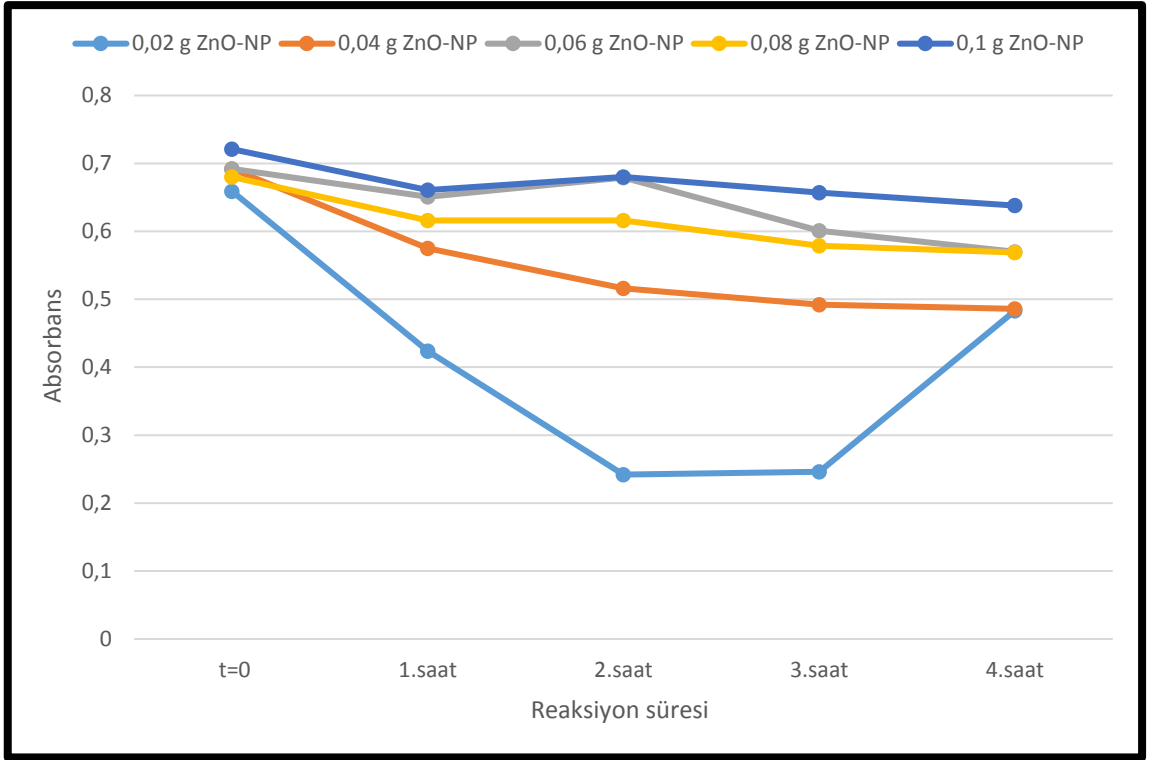
Fotokatalitik aktiviteye ZnO-NP miktarının etkisi üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarına ait grafikler incelendiğinde MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddeleri için ZnO-NP miktarı arttıkça boyar maddelerdeki bozunma miktarının azaldığı, bazı durumlarda ise sapmalar gözlenerek ZnO-NP miktarı artmasına bağlı olarak bozunma yüzdesinde artış olduğu belirlendi. Genel olarak çalışmalarda kullanılan 5 farklı ZnO-NP miktarı (0.02 g, 0.04g, 0.06g, 0.08g, 0.1g) içinden en az miktar olan 0.02 g daha ekonomik ve ZnO-NP miktarı arttıkça ortaya çıkabilecek negatif etkenlerin (ZnO-NP'lerin agregat oluşturması ve reaksiyon ortamındaki bulanıklığın artışı) elimine edilmesiyle daha verimli bir çalışma gerçekleşeceği için MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddeleri için optimum koşul olarak kabul edildi. Boyar maddelerin optimum ZnO-NP miktarı olan 0.02 g için 4 saat sonundaki % bozunma miktarları MM için %58.39; BY 28 için %25.83 ve BV 39 için %50.55 iken bu çalışmada kullanılan en yüksek ZnO-NP miktarı olan 0.1 g için 4 saat sonundaki %bozunma miktarları ise MM için %38.94; BY 28 için %15.29 ve BV 39 için %8.53 olarak bulundu. Çalışmada kullanılan bu üç boyar maddeye ait sonuç grafikleri MM için 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.19'de ve 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.20'de, BY 28 için 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.21'de ve 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.22'de, BV 39 için 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.23'de ve 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.24'de görülmektedir.



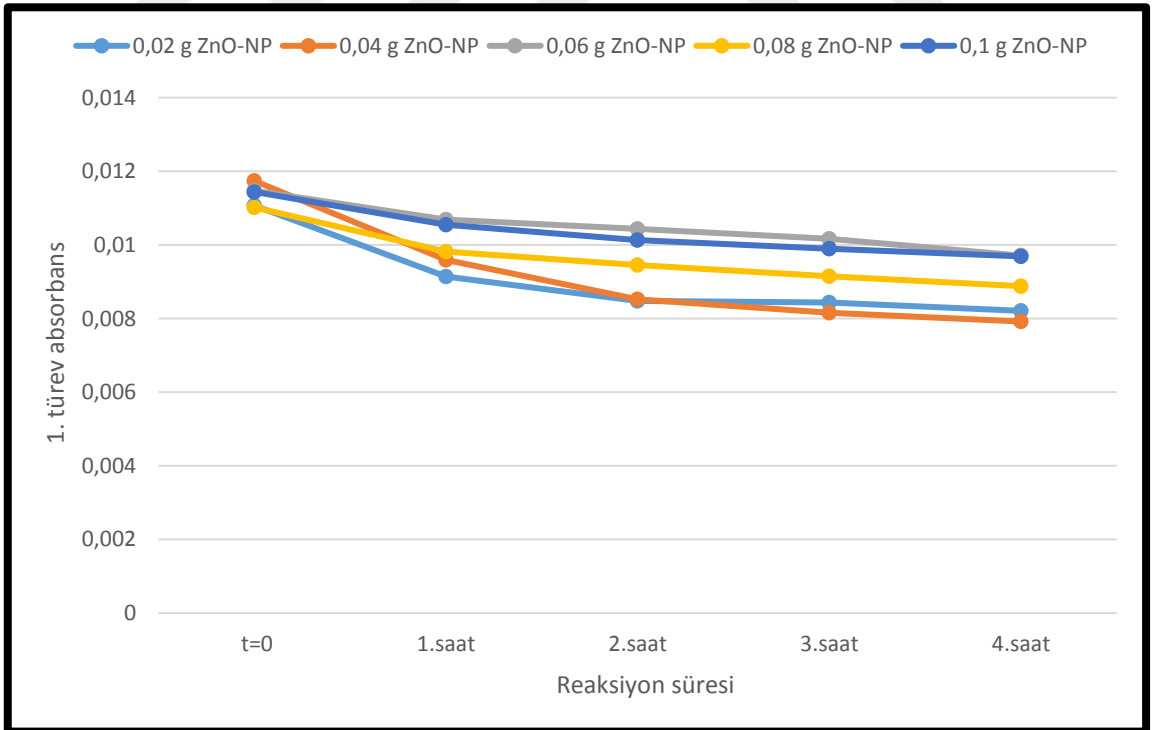
Şekil 7.19 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorban değerleri



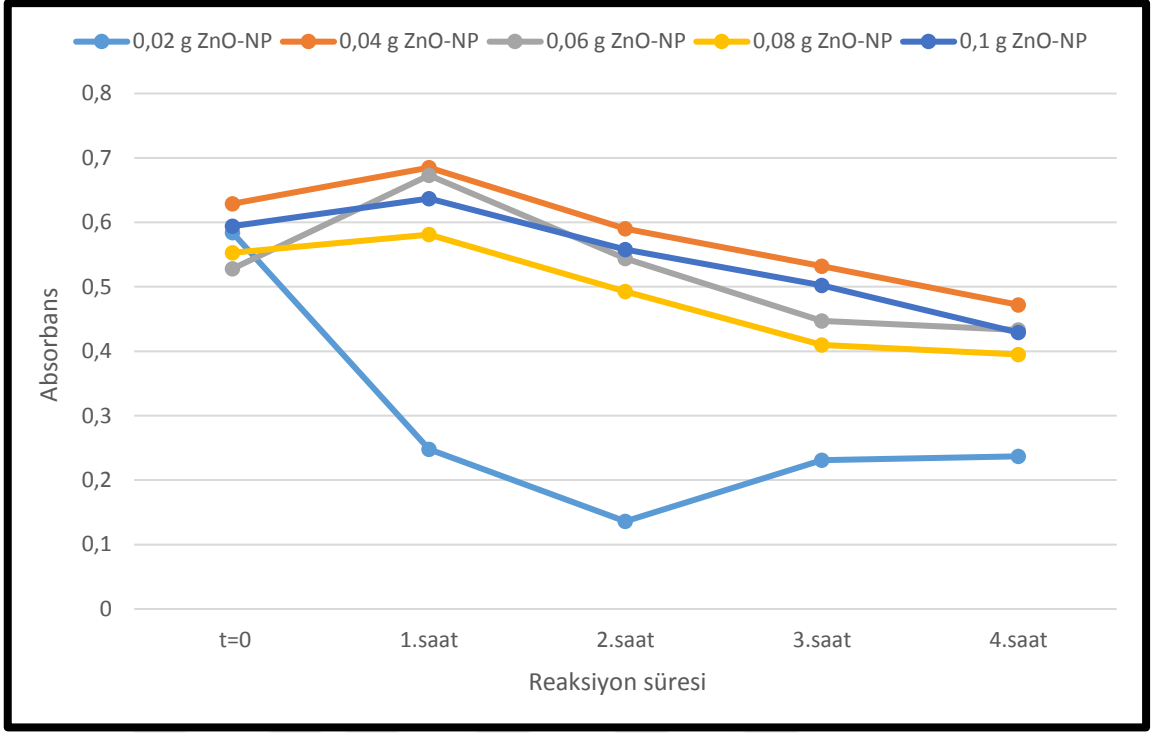
Şekil 7.20 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorban değerleri



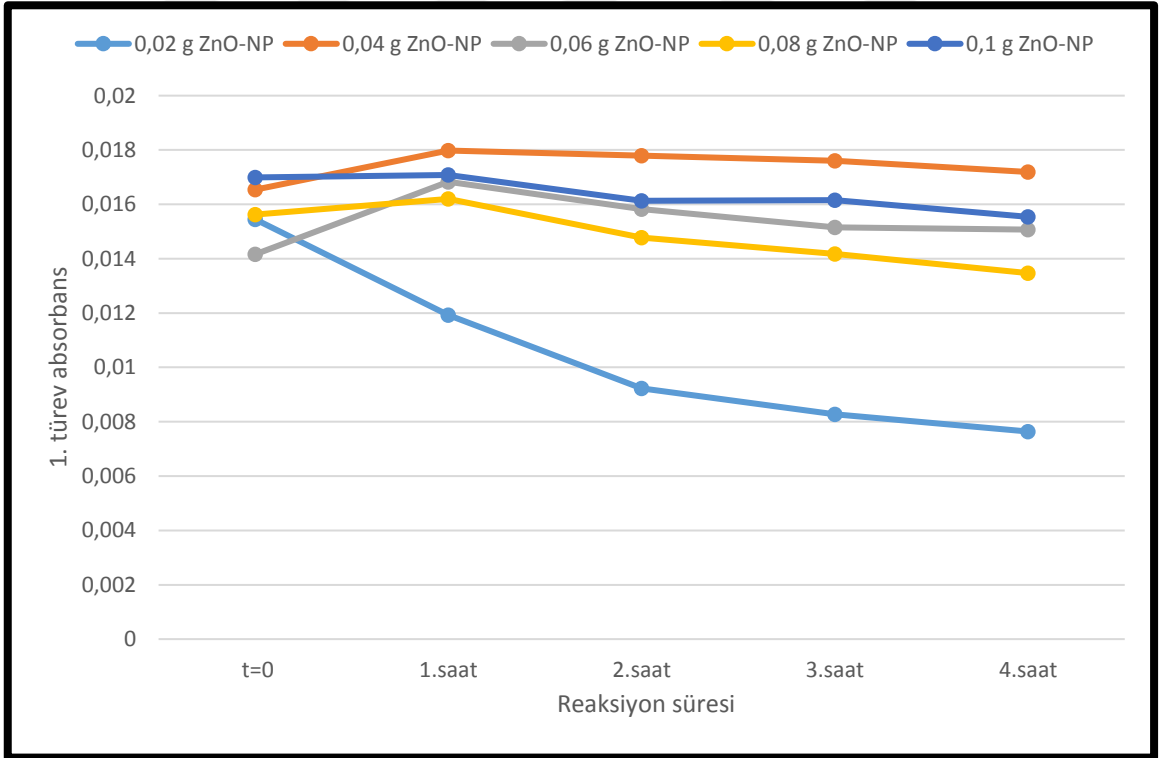
Şekil 7.21 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



Şekil 7.22 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



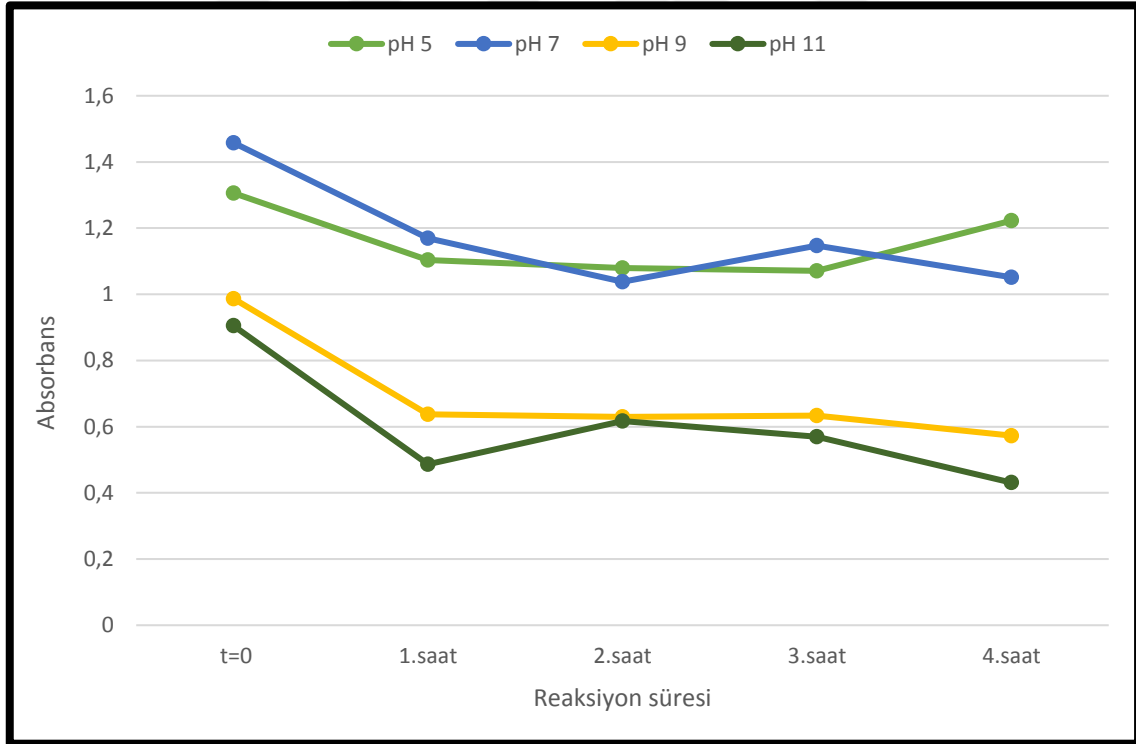
Şekil 7.23 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



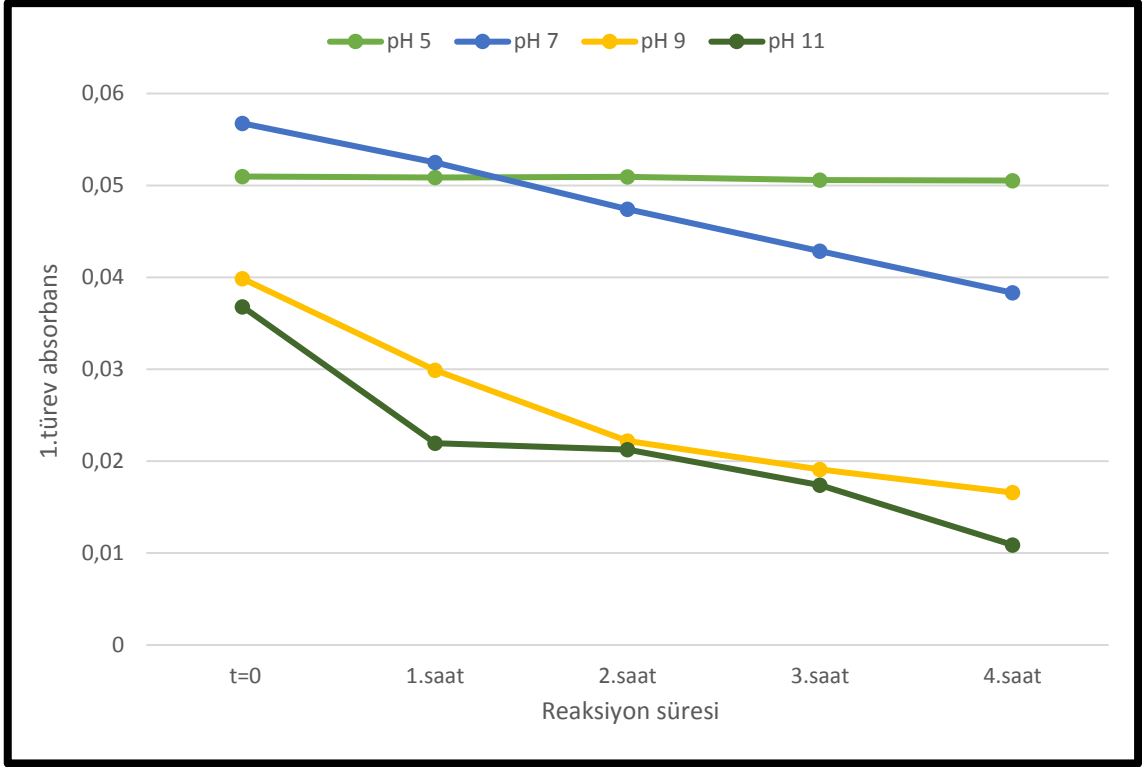
Şekil 7.24 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ZnO-NP miktarının etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri

7.4.2 Ortamın pH Değerinin Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar

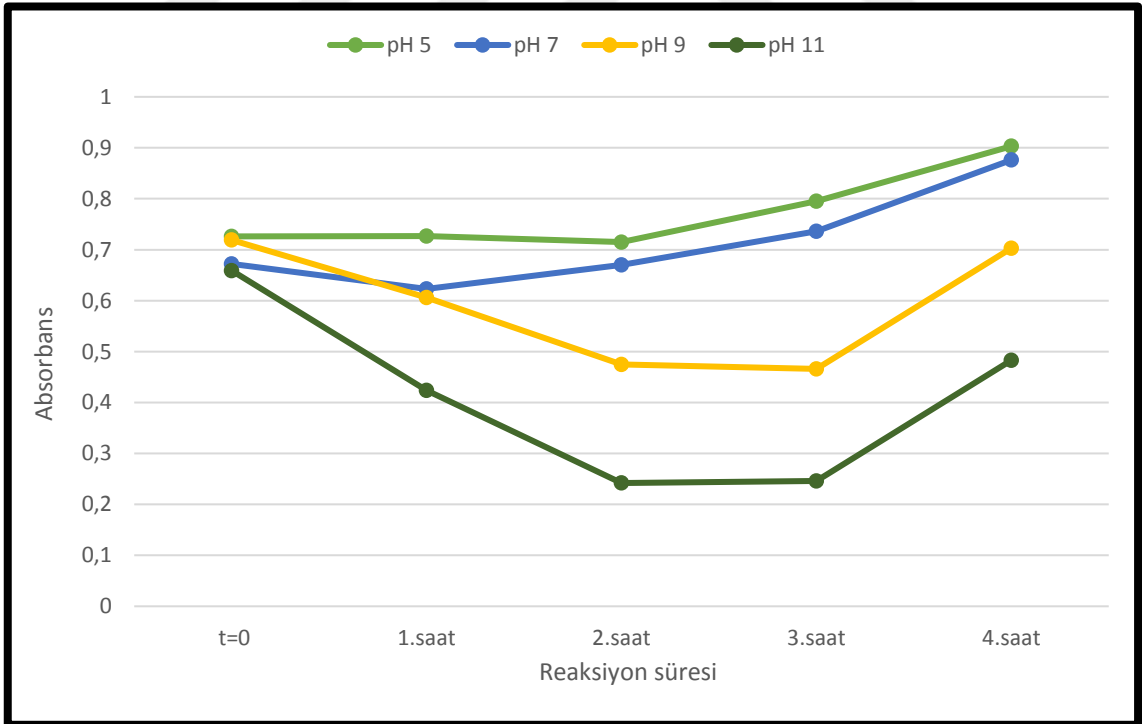
Fotokatalitik aktiviteye ortamın pH değerinin etkisi üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarına ait grafikler incelendiğinde; MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddelerindeki bozunma miktarının reaksiyon ortamının pH değerinin artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. Çalışılan üç boyar madde için de 4 farklı pH değerinde (pH 5, pH7, pH9, pH11) gerçekleştirilen reaksiyonlardan pH 5 ve pH7’de çok az miktarlarda bozunma gerçekleşirken üç boyar madde için de en yüksek bozunma miktarı pH 11’de gözlemlendi ve bu pH değeri optimum koşul olarak kabul edildi. Çalışmada kullanılan bu üç boyar maddeye ait grafikler MM için 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.25’de 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.26’de, BY 28 için 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.27’de 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.28’de, BV 39 için 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.29’de 1. türev absorbans değerleri ise Şekil 7.30’da ve bu üç boyar maddeye ait % bozunma değerleri de Şekil 7.31’de görülmektedir.



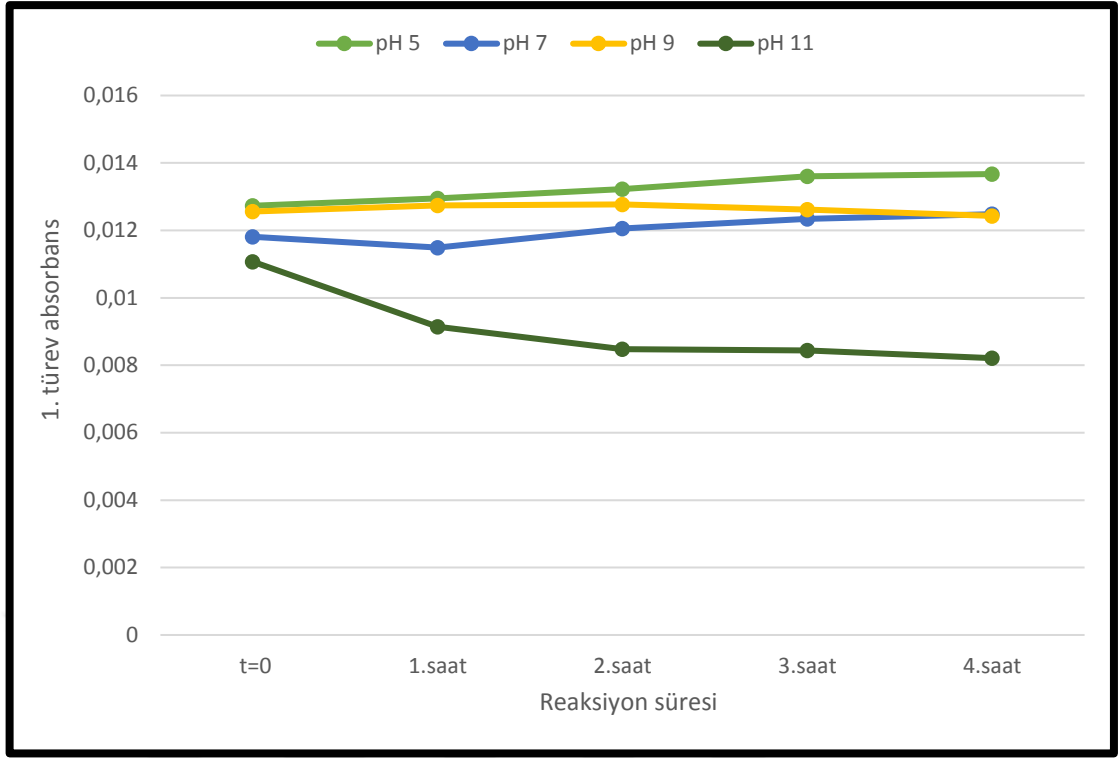
Şekil 7.25 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



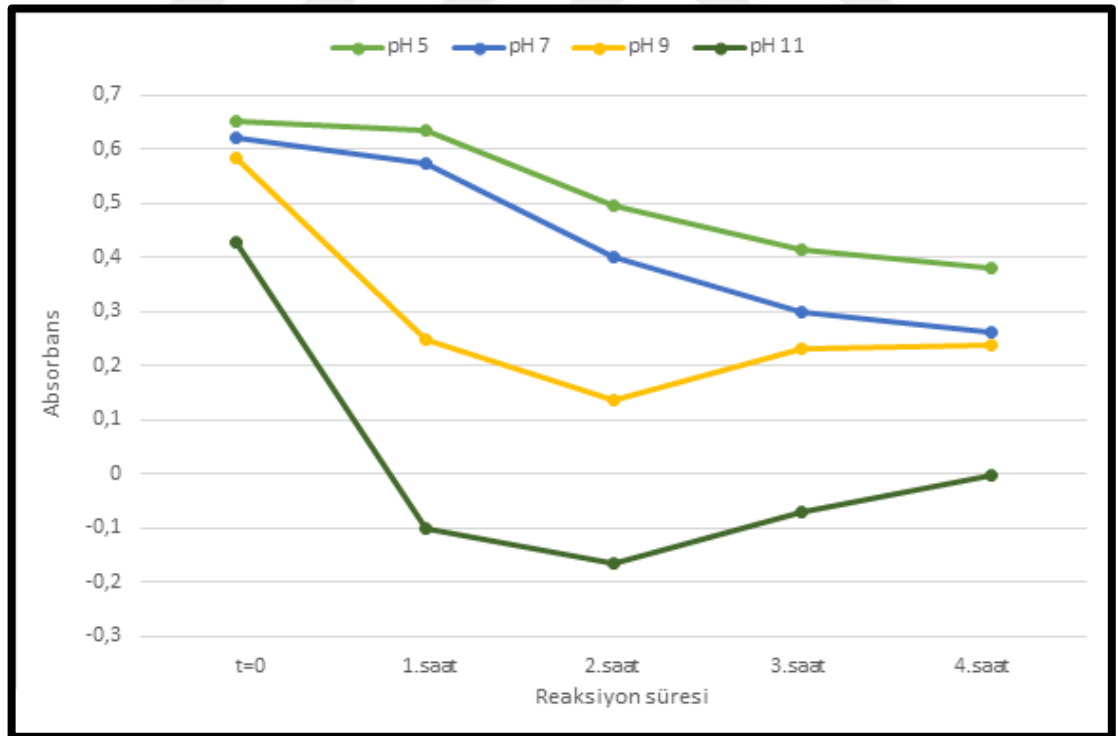
Şekil 7.26 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



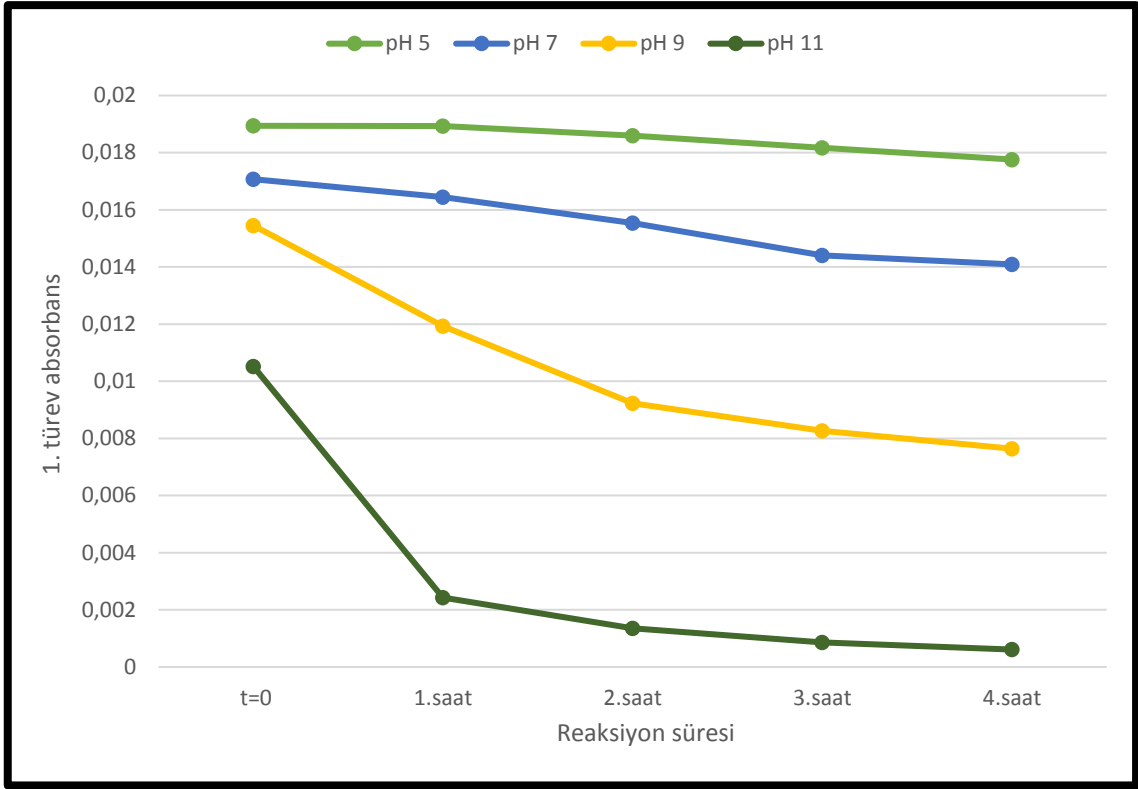
Şekil 7.27 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



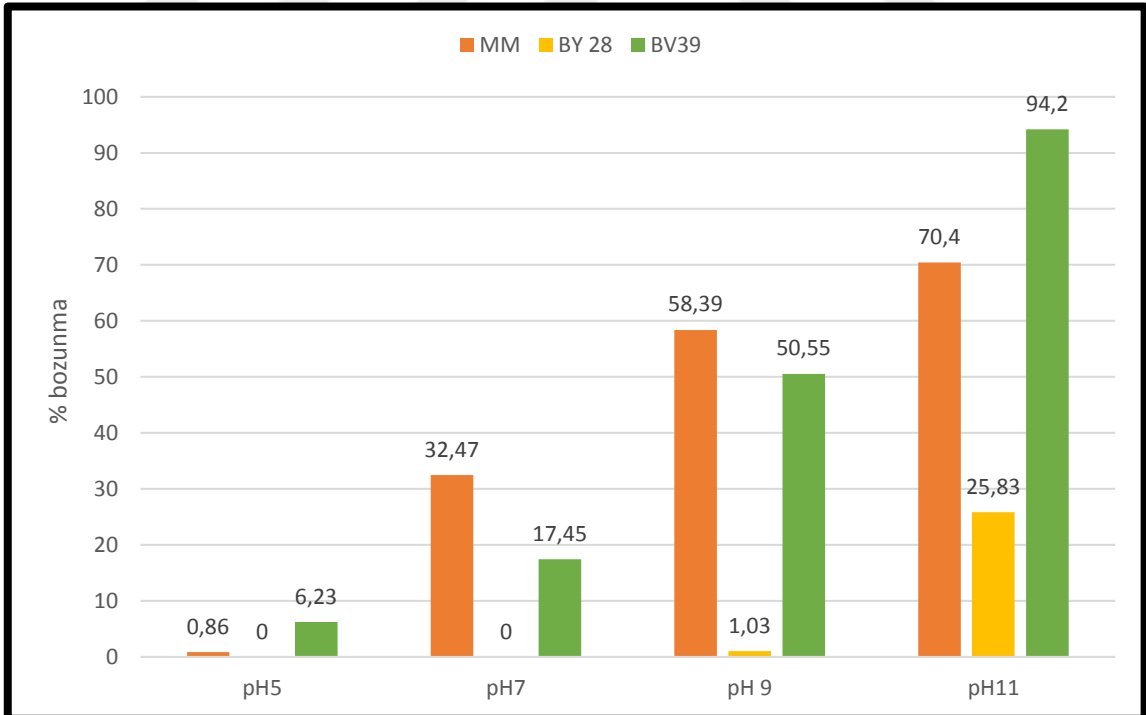
Şekil 7.28 BY 28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



Şekil 7.29 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



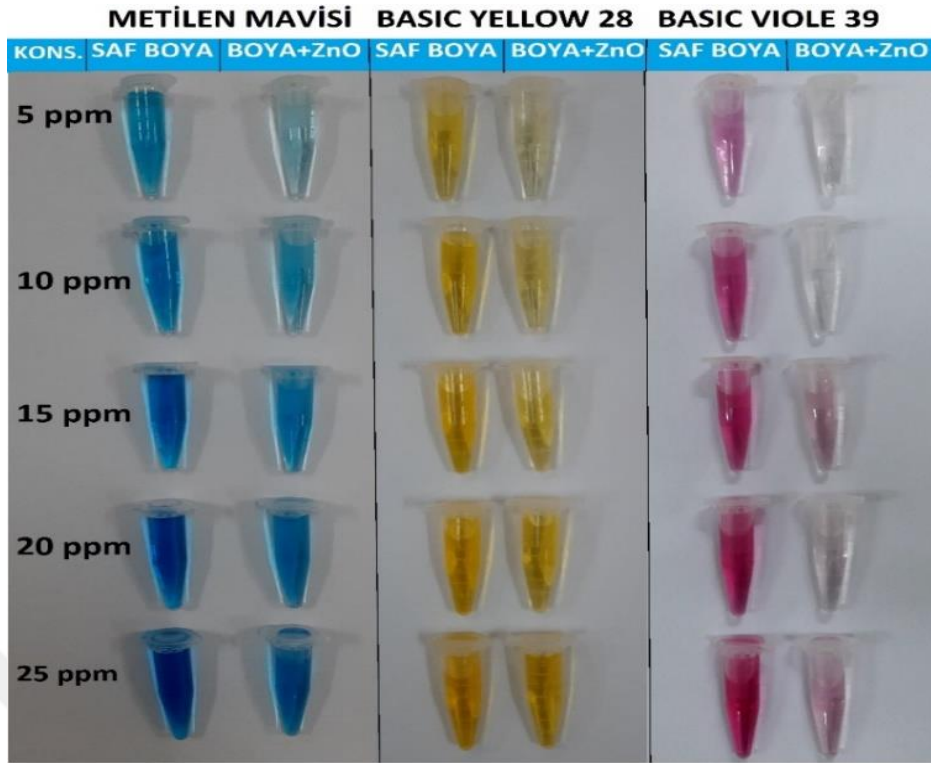
Şekil 7.30 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



Şekil 7.31 MM, BY28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotokatalitik bozunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 4. saat sonundaki % bozunma değerleri

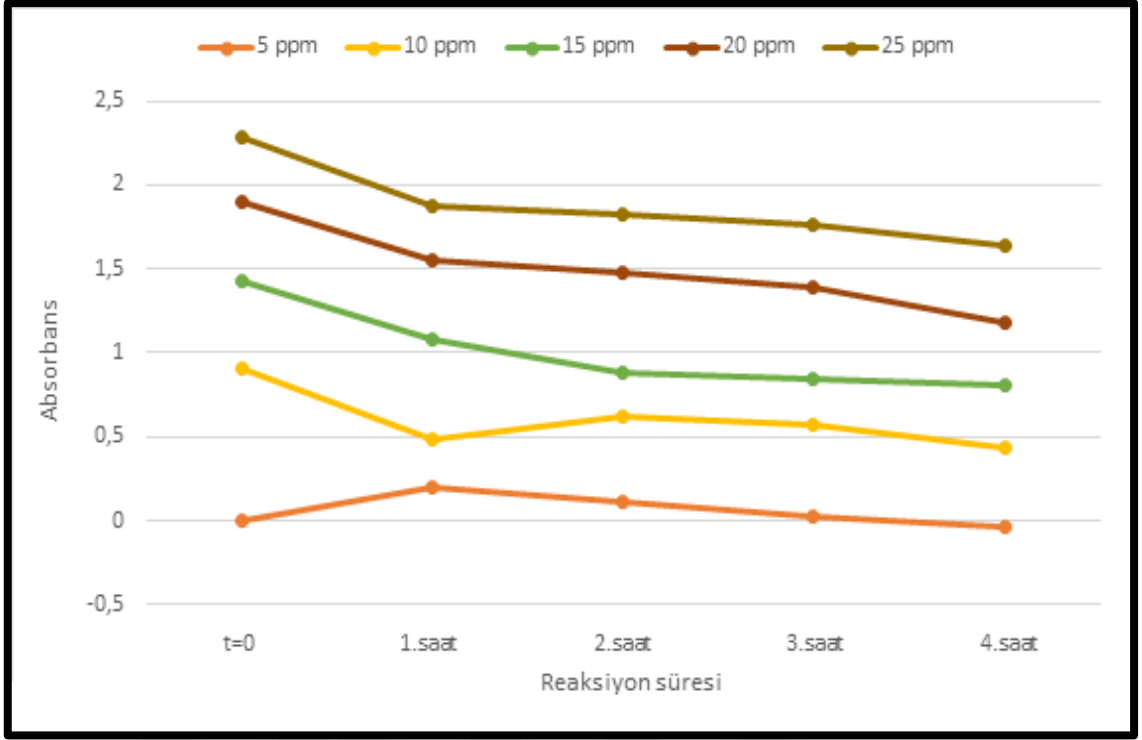
7.4.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Boyar Maddelerin Fotokatalitik Bozunmasına Etkisinin İncelenmesine ait Sonuçlar

Çalışılan boyar maddelerin fotokatalitik bozunmasına başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarına ait grafikler incelendiğinde; MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddelerinin başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça potansiyel degradasyonda ciddi düşmeler söz konusu olduğu görüldü. Bu durum UV ışığın düştüğü alanda ışığın çarpma etkisiyle nanopartiküllerle temas eden boyar madde moleküllerinin sayısının artması ve bunun da nanopartiküllerin degradasyon verimini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca daha yüksek konsantrasyonlu boya atık suyunun bozundurulması, daha yüksek ara madde konsantrasyonuna yol açar. Bu ara ürünler katalizörün yüzeyinde adsorbe olabilir ve fotokatalizör yüzeyinde bulunan aynı aktif bölgeler için ana moleküller ile rekabet ederek fotokatalitik degradasyon verimini azaltabilir. Bunun tam tersi durumunda yani boyar madde konsantrasyonu azaldığında ise UV ışığın nanopartiküllerin bozundurulması için temas ettireceği molekül bulamamasının degradasyon verimini düşüreceği öngörülmüştür [85], [86]. Bu sebeple çalışılan üç boyar madde için de optimum boya konsantrasyonu ara değer olan 10 ppm olarak belirlendi. Boyar maddelerin 5-25 ppm konsantrasyon aralığında artan konsantrasyonlarındaki örneklerinin reaksiyon sonundaki renk değişimine ait Şekil 7.32’de verilen görsele bakıldığında boyar madde konsantrasyonu arttıkça reaksiyon sonundaki renk değişiminin azaldığı görülmektedir.

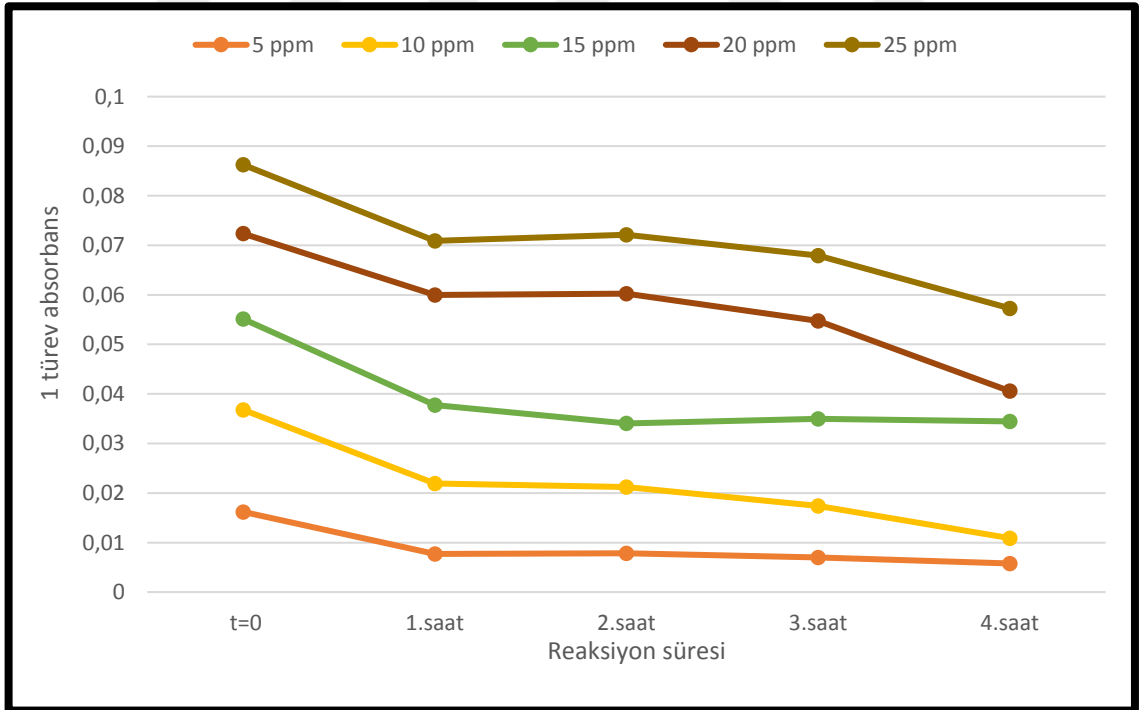


Şekil 7.32 ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılan boyar maddelerin artan konsantrasyonlarındaki örneklerinin reaksiyon sonundaki renk değişimine ait görsel

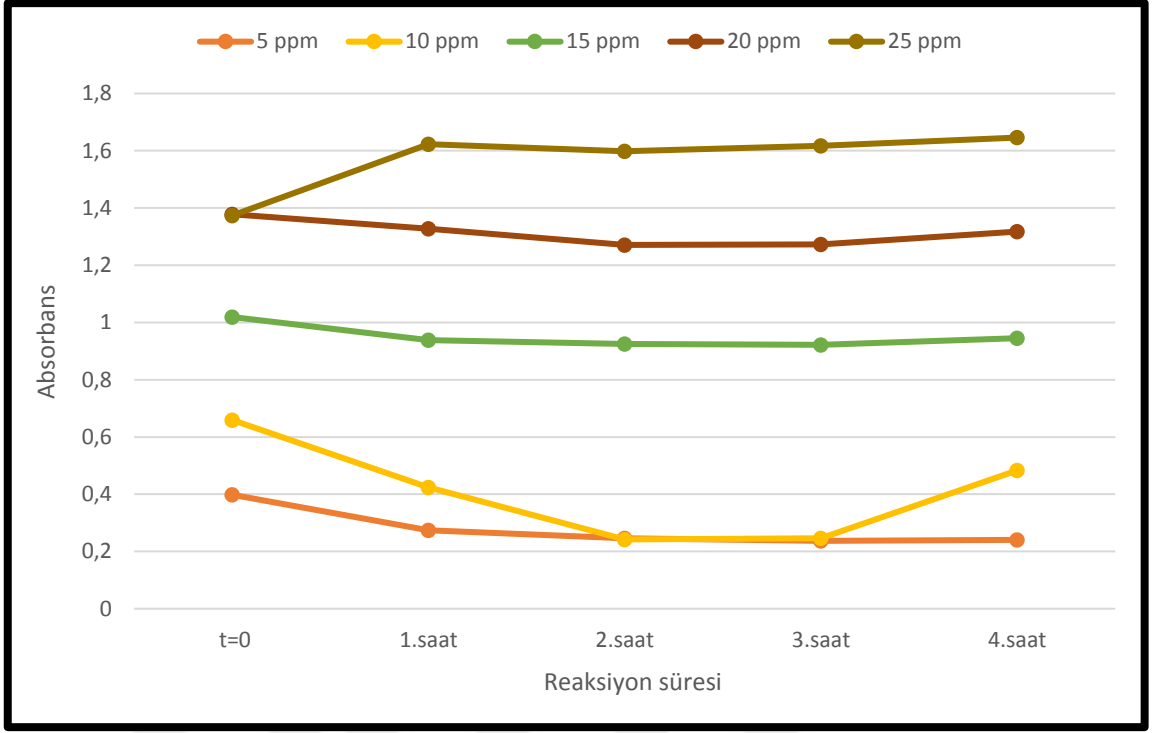
Çalışmada kullanılan bu üç boyar maddeye ait grafikler MM için 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.33'de 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.34'de, BY 28 için 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.35'de 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.36'da, BV 39 için 542 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.37'de 1.türev absorbans değerleri ise Şekil 7.38'de ve üç boyar maddeye ait % bozunma değerleri de Şekil 7.39'da görülmektedir.



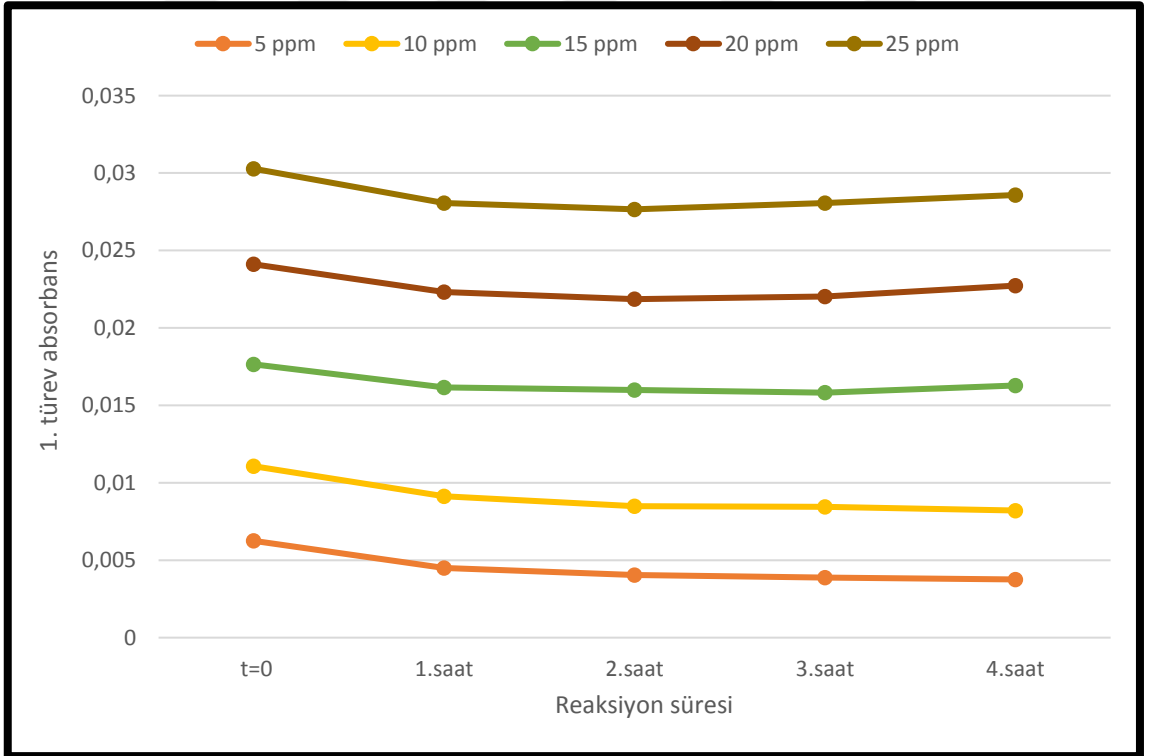
Şekil 7.33 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



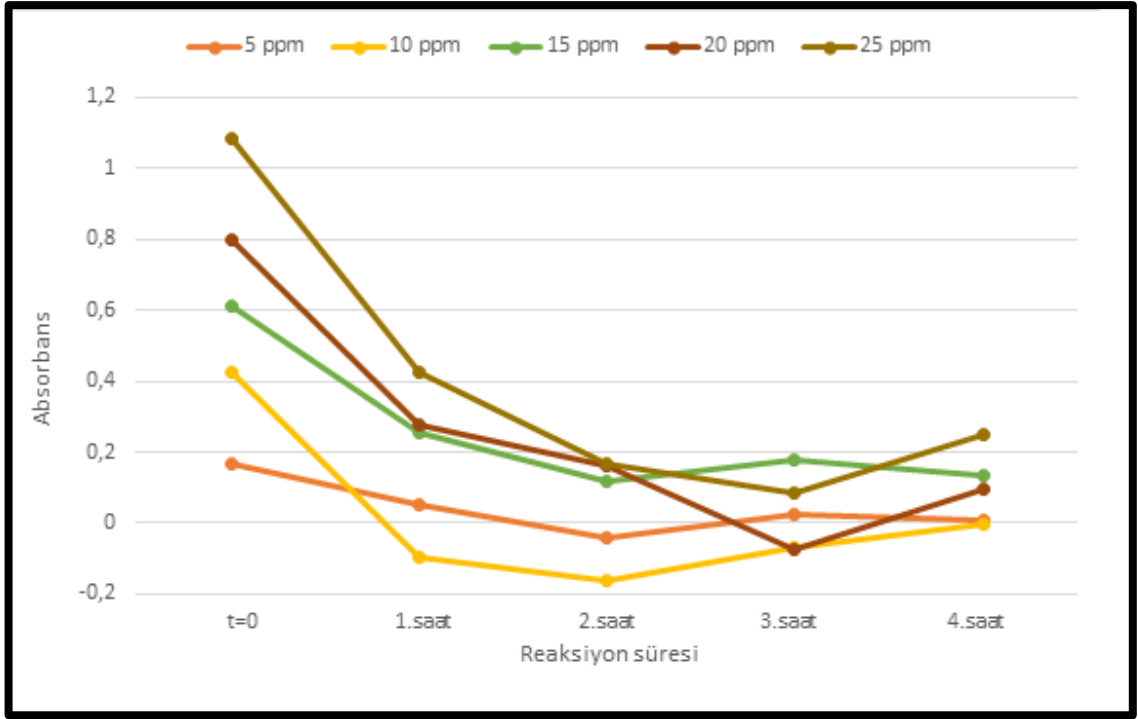
Şekil 7.34 MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



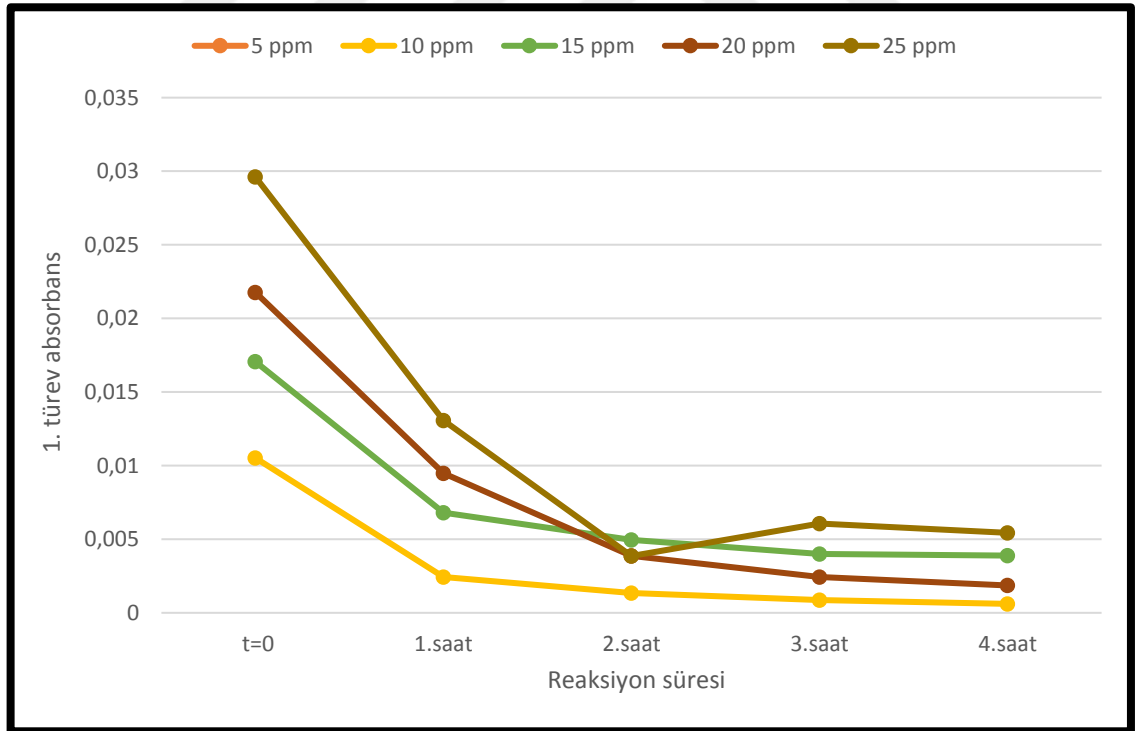
Şekil 7.35 BY28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



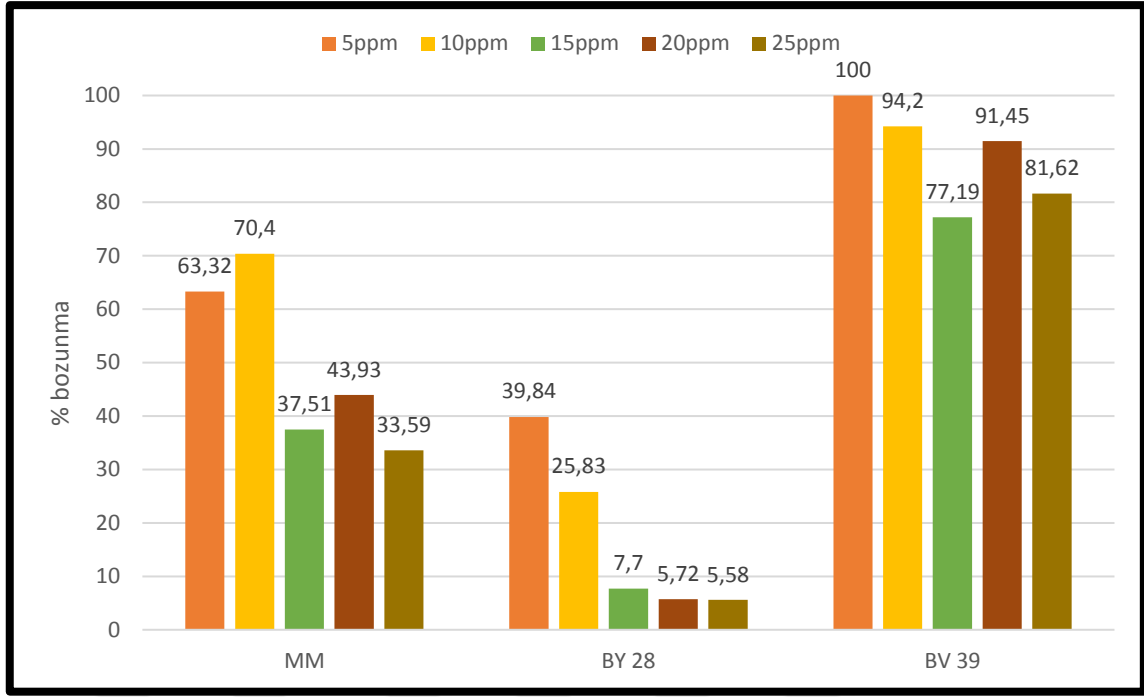
Şekil 7.36 BY28 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri



Şekil 7.37 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri



Şekil 7.38 BV 39 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 1. türev absorbans değerleri

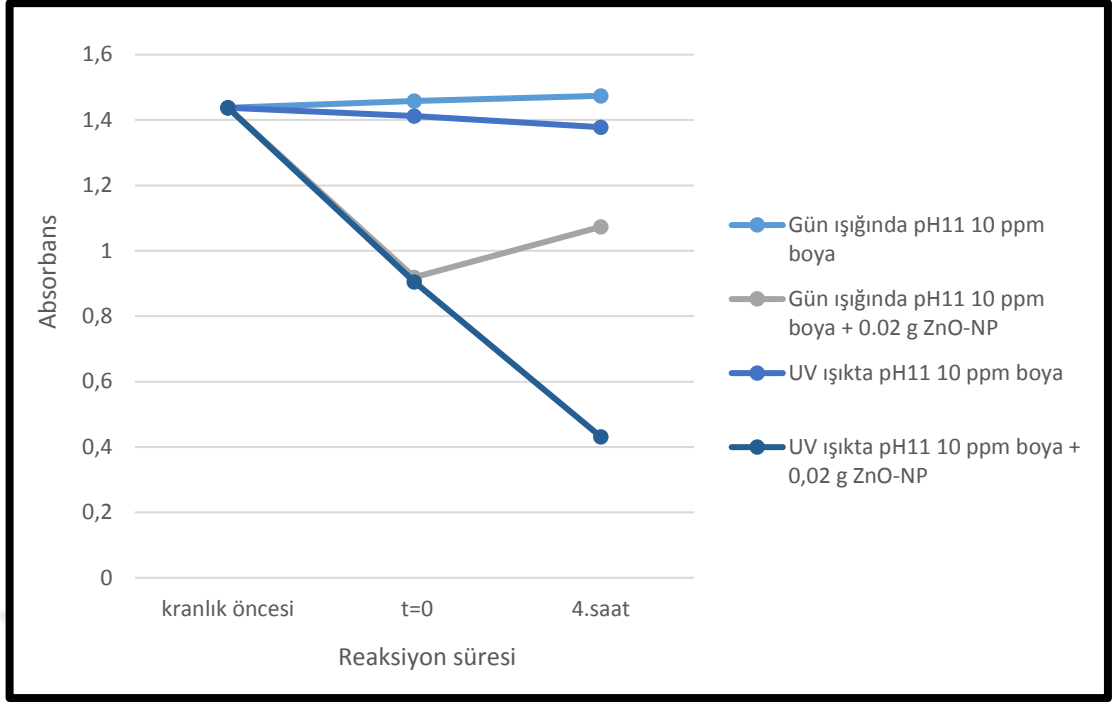


Şekil 7.39 MM, BY28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotokatalitik bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına ait 4. saat sonundaki % bozunma değerleri

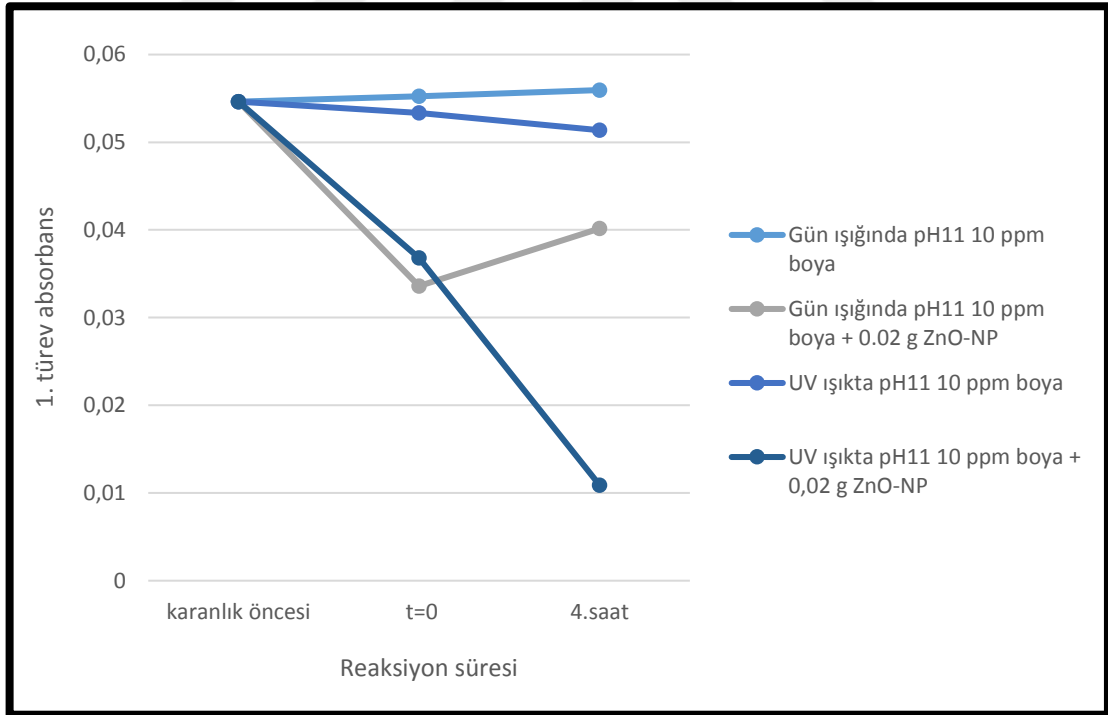
7.4.4 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Fotokatalitik Etki ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Birlikte İncelenmesine ait Sonuçlar

Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddelerinin bozundurulmasında fotokatalitik etki ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi amacıyla gün ışığı ve UV ışık altında (boyar madde+ZnO-NP) ve (sadece boyar madde) şeklinde optimum koşullarda (reaksiyon pH değeri: 11, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu:10ppm) gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçlarına bakıldığında;

MM boyar maddesinin ZnO-NP olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmadığı, boyar madde çözeltisine ZnO-NP ilave edildiğinde ise UV ışık altında bozunurken gün ışığı altında bozunmadığı belirlendi. Ayrıca fotokatalizör olan ZnO-NP ve boyar madde çözeltisinin reaksiyon öncesi dengeye ulaşması için karanlıkta gerçekleştirilen karıştırma sonrasındaki sonuçlara ve reaksiyon ortamındaki ZnO-NP bakıldığında da MM boyar maddesinin ZnO-NP'ler tarafından adsorplandığı belirlendi. Çalışmaya ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.40'da 1. türev absorbans değerleri ise Şekil 7.41'de görülmektedir.

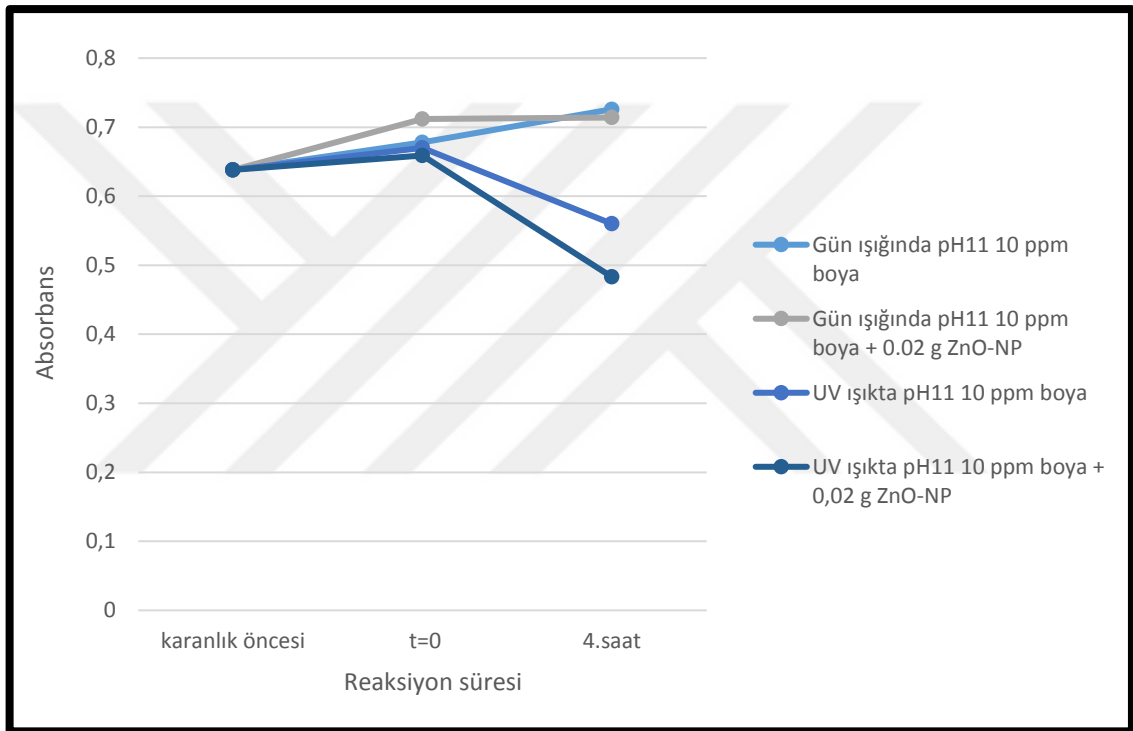


Şekil 7.40 ZnO-NP'lerin MM boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmalarına ait 656 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri

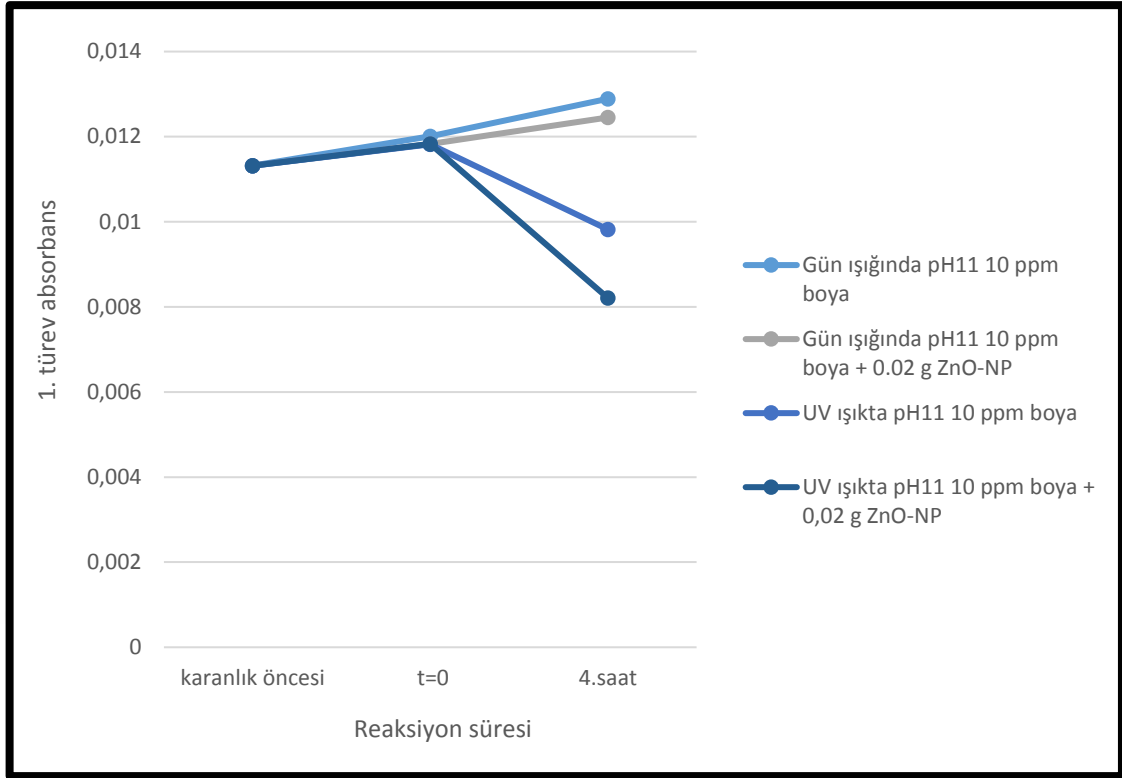


Şekil 7.41 ZnO-NP'lerin MM boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorbans değerleri

BY 28 boyar maddesine bakıldığında ise boyar madde ZnO-NP olmadan gün ışığı altında bozunmazken UV ışık altında bozunduğu, boyar madde çözeltisine ZnO-NP ilave edildiğinde ise UV ışık altında bozunurken gün ışığı altında bozunmadığı belirlendi. Fotokatalizör olan ZnO-NP ve boyar madde çözeltisinin reaksiyon öncesi dengeye ulaşması için karanlıkta gerçekleştirilen karıştırma sonrasındaki sonuçlar ve reaksiyon ortamındaki ZnO-NP'ler incelendiğinde de BY 28 boyar maddesinin ZnO-NP'ler tarafından adsorplandığına dair bir ize rastlanmadı. Çalışmaya ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.42'de 1. türev absorbans değerleri ise Şekil 7.43'dedir.

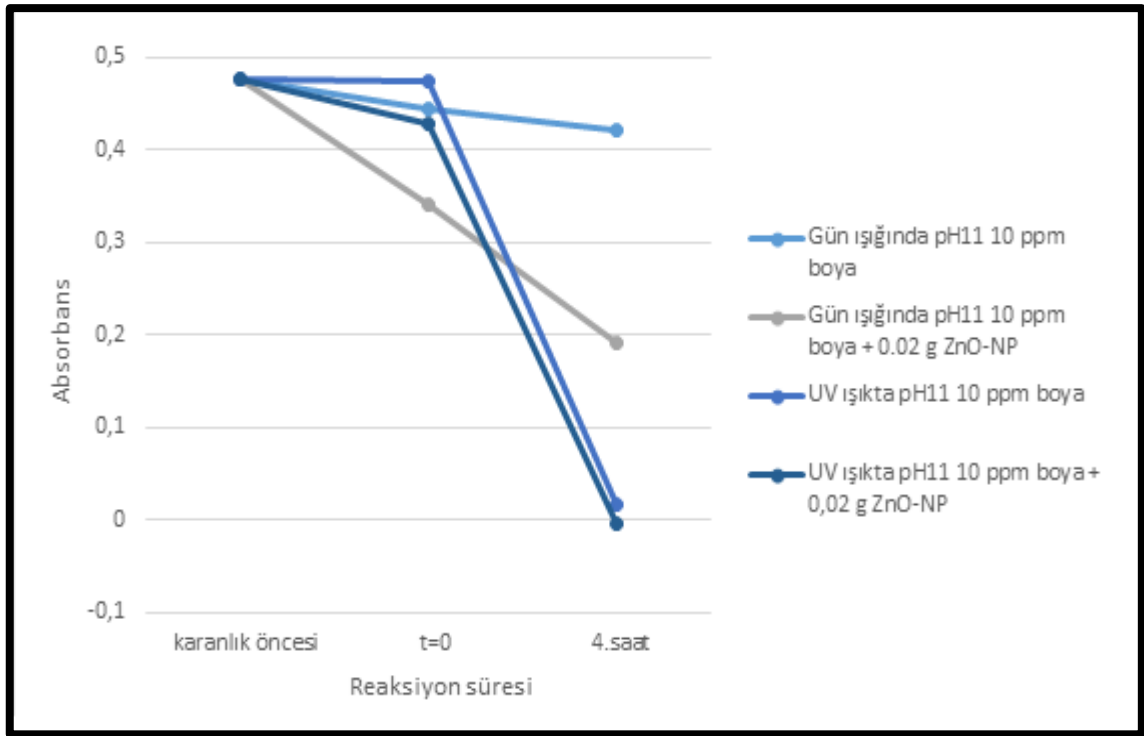


Şekil 7.42 ZnO-NP'lerin BY 28 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 439 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri

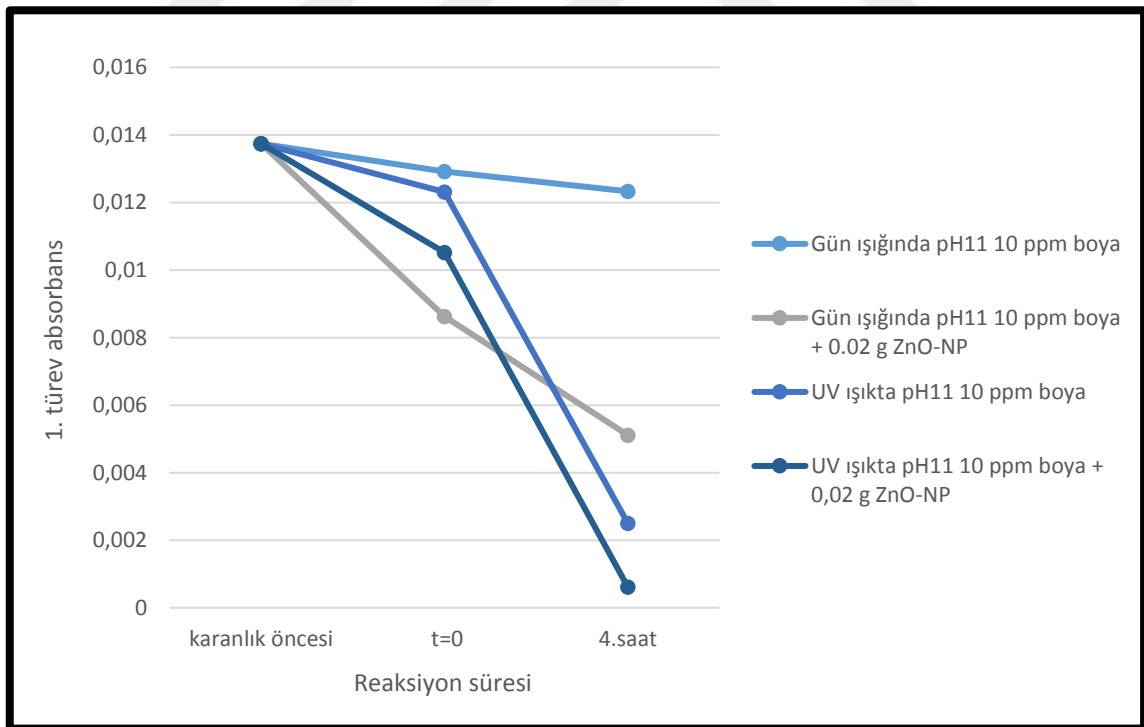


Şekil 7.43 ZnO-NP'lerin BY 28 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev değerleri

BV 39 boyar maddesine bakıldığında ise ZnO-NP olmadan boyar maddenin gün ışığı ve UV ışık altında bozunduğu ayrıca boyar madde çözeltisine ZnO-NP ilave edildiğinde de UV ışık altında ve gün ışığı altında bozunduğu belirlendi. Fotokatalizör olan ZnO-NP ve boyar madde çözeltisinin reaksiyon öncesi dengeye ulaşması için karanlıkta gerçekleştirilen karıştırma sonrasındaki sonuçlara göre adsorplandığı düşünülse de reaksiyon ortamındaki ZnO-NP'ler incelendiğinde BV 39 boyar maddesinin ZnO-NP'ler tarafından adsorplandığına dair bir iz rastlanmadı. Çalışmaya ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.44'de 1. türev absorbans değerleri ise Şekil 7.45'dedir.

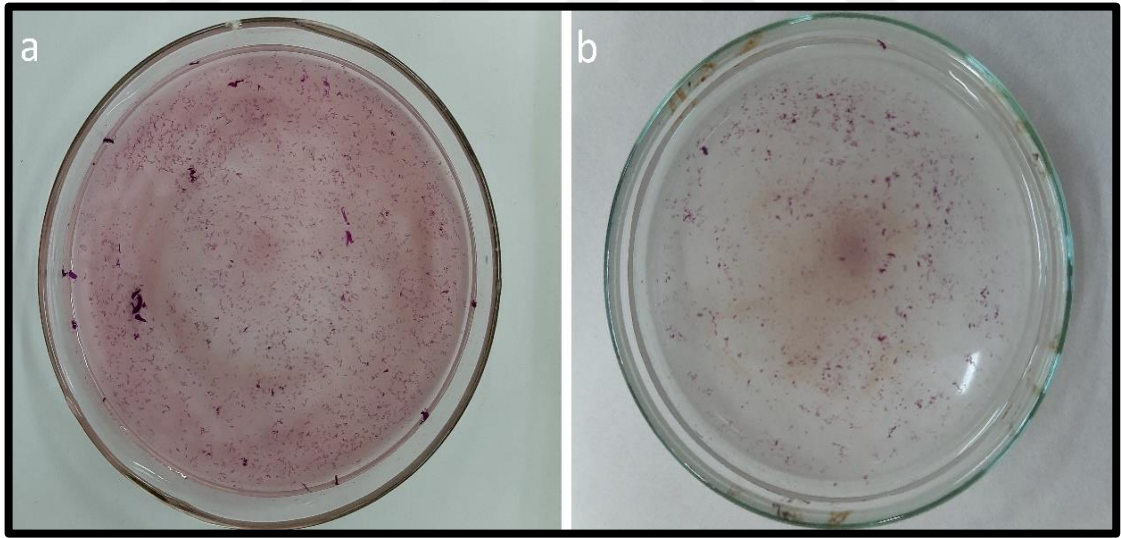


Şekil 7.44 ZnO-NP'lerin BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri

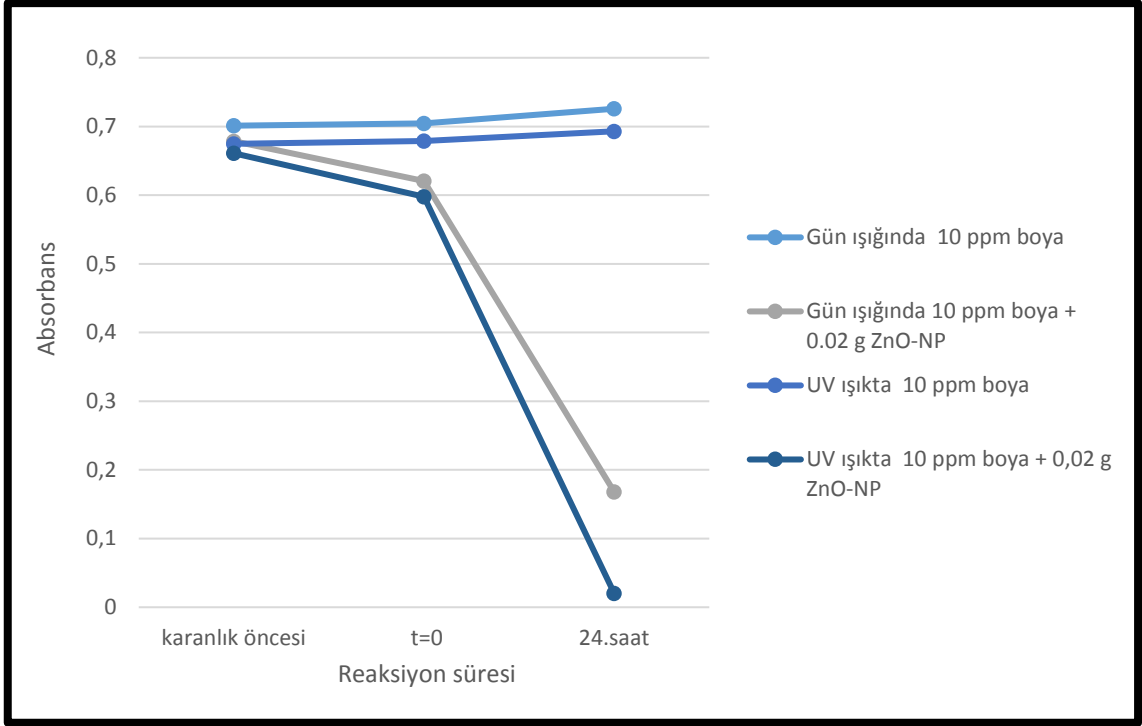


Şekil 7.45 ZnO-NP'lerin BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorbans değerleri

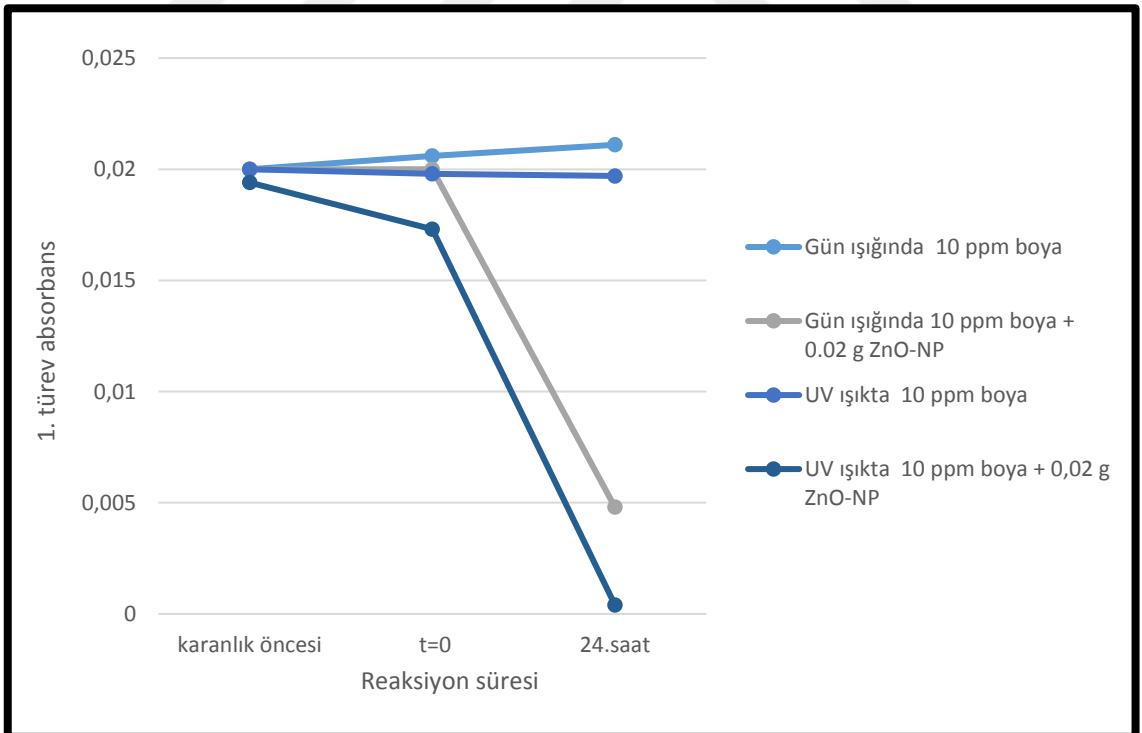
BV 39 boyar maddesinin bu çalışmaya ait tüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde çalışmanın gerçekleştirildiği optimum deney koşullarında boyar maddenin ZnO-NP olmadan da bozunmaya uğradığının belirlenmesi sebebiyle reaksiyonun pH değeri değiştirilmeden boyar madde çözeltisinin doğal pH değeri olan pH 5’de tekrarlanan çalışmalarla ZnO-NP’lerin BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik etki ve adsorpsiyon özelliği yeniden incelendi. Çalışmaların sonuçlarına bakıldığında boyar madde ZnO-NP olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmazken boyar madde çözeltisine ZnO-NP ilave edildiğinde UV ışık altında ve gün ışığı altında hem bozunduğu hem de adsorplandığı belirlendi. Fotokatalizör olan ZnO-NP ve boyar madde çözeltisinin reaksiyon öncesi dengeye ulaşması için karanlıkta gerçekleştirilen karıştırma sonrasındaki sonuçlara ve reaksiyon ortamındaki ZnO-NP’lere bakıldığında da BV 39 boyar maddesinin ZnO-NP’ler tarafından adsorplandığı görülmektedir. Şekil 7.46’da gün ışığı ve UV ışık altında 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan ZnO-NP’lerin BV 39 boyar maddesini adsorpladığını gösteren görseller verilmiştir. Çalışmaya ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Şekil 7.47’de, 1. türev absorbans değerleri Şekil 7.48’de ve % bozunma miktarları ise Şekil 7.49’dadır.



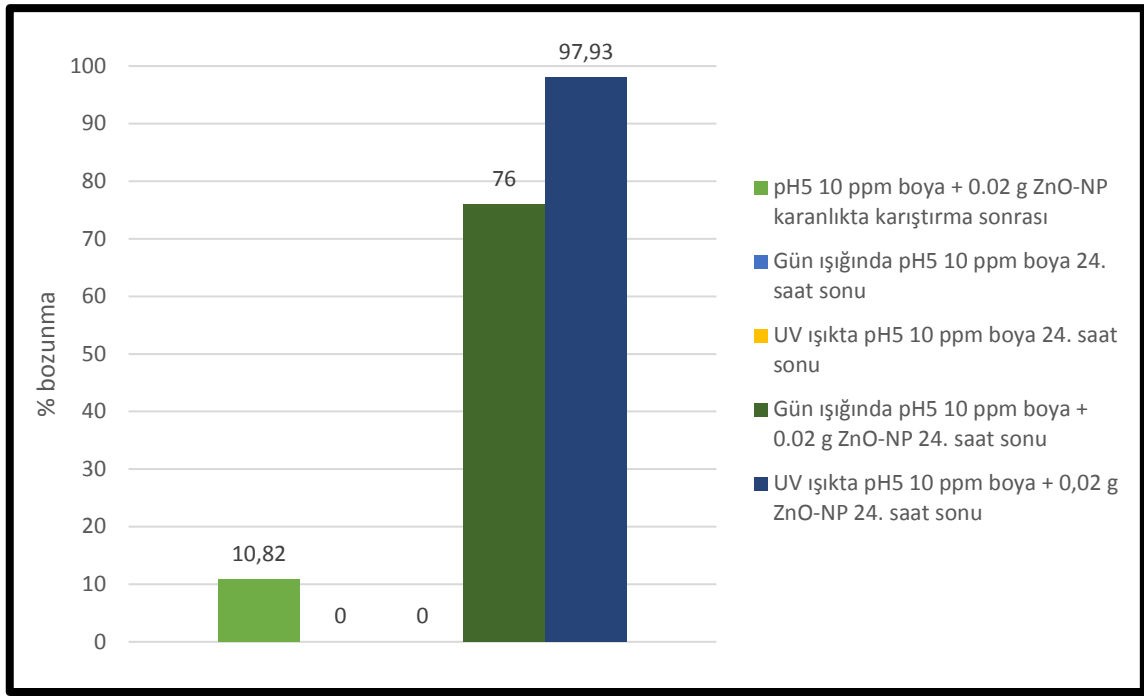
Şekil 7.46 a) pH 5 ortamında 24 saat gün ışığı altında gerçekleşmiş reaksiyon sonundaki ZnO-NP’lere ait görsel, b) pH 5 ortamında 24 saat UV ışık altında gerçekleşmiş reaksiyon sonundaki ZnO-NP’lere ait görsel



Şekil 7.47 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 540 nm dalga boyunda ölçülen absorban değerleri



Şekil 7.48 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmasına ait 1. türev absorban değerleri



Şekil 7.49 ZnO-NP'lerin pH 5 ortamında BV 39 boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerinin birlikte incelenmesi çalışmalarına ait 24. saat sonundaki % bozunma değerleri

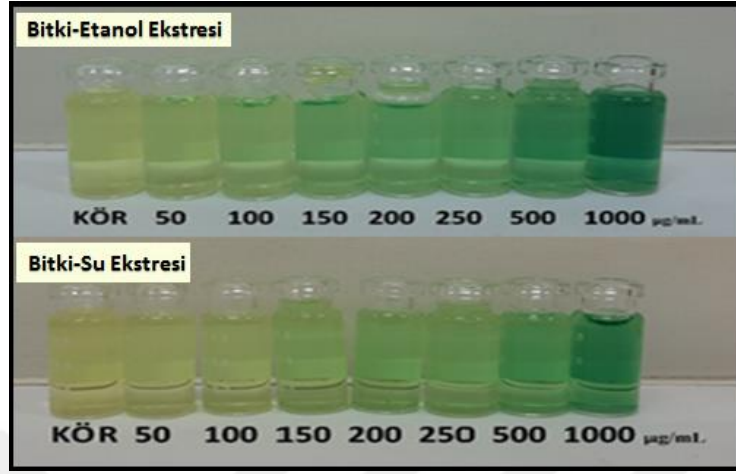
7.5 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin ve Enginar Yaprağı

Ekstrelerinin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesine ait Sonuçlar

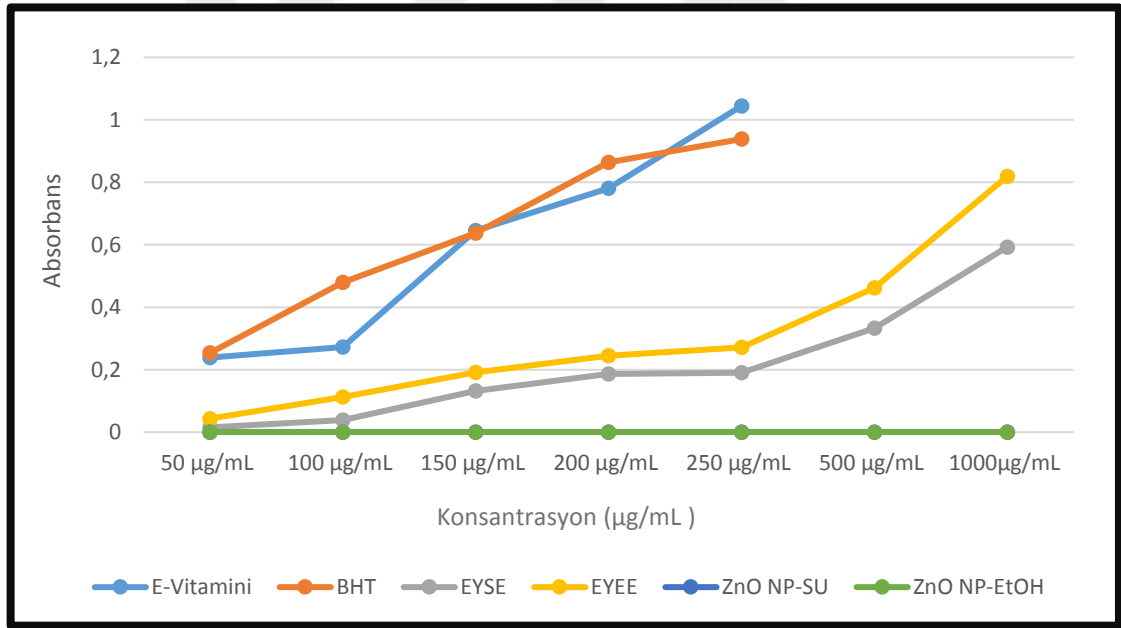
Biyosentezi gerçekleştirilen ZnO-NP'ler ile enginar yaprağının sulu ve etanollü ekstrelerinin antioksidan aktivitelerini belirlemek amacıyla demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) ve DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayin yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca enginar yaprağının sulu ve etanollü ekstrelerinin fenolik madde içerikleri ve ZnO-NP'lerin fenolik bileşik içerip içermediği de Folin Ciocalteu yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalara dair sonuçlara bakılacak olursa;

Demir (III) İyonu İndirgeyici Antioksidan Gücü (FRAP) yöntemine göre sentezlenen ZnO-NP'lerin antioksidan özellik göstermediği, enginar yaprağının hem sulu hem de etanollü ekstresinin ise antioksidan özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan standart maddeler olan BHT ve E vitamini ile enginar yaprağı ekstrelerinin antioksidan aktiviteleri kıyaslandığında oluşacak sıralama BHT> E vitamini> EYEE> EYSE şeklindedir. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde enginar yaprağı etanollü ekstresinin sulu ekstreye kıyasla daha fazla antioksidan aktivite göstermesiyle birlikte her iki ekstre türünün de 50-1000 µg/mL konsantrasyon aralığında konsantrasyon arttıkça renklerinin

koyulaştığı ve indirgeme güçlerinin arttığı söylenebilir. Enginar yaprağı ekstralarının artan konsantrasyonlarına göre renk değişimi Şekil 7.50’de, çalışmaya ait 700 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri ise Şekil 7.51’de verilmiştir.



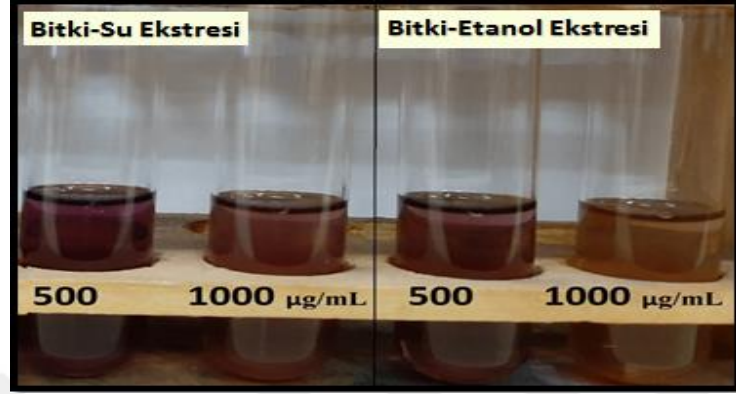
Şekil 7.50 İndirgeme gücü tayini çalışmalarında kullanılan bitki ekstralarının artan konsantrasyonlarındaki renk değişimi



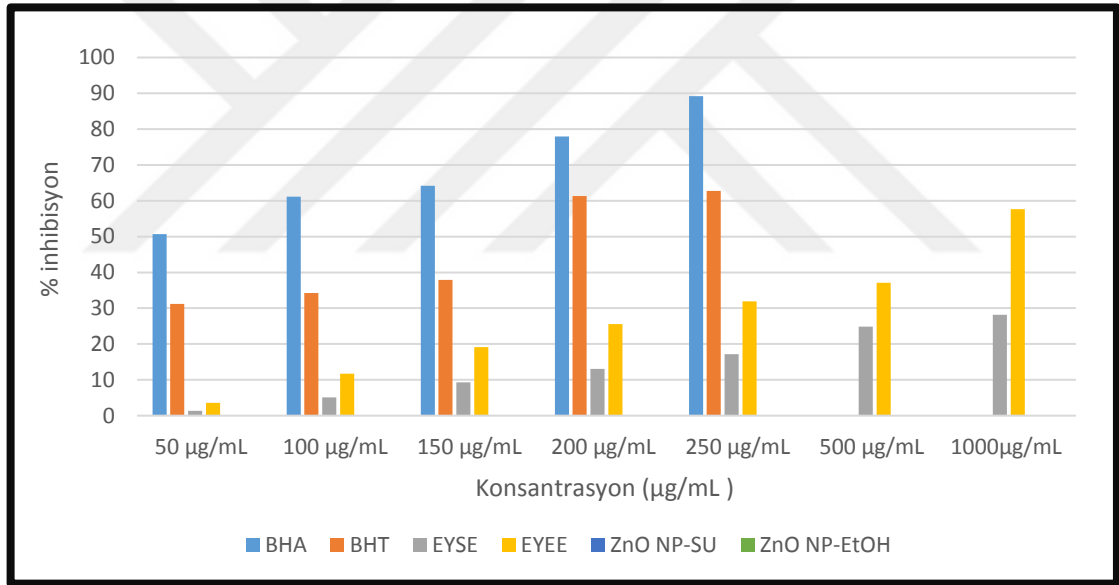
Şekil 7.51 İndirgeme gücü tayini çalışmalarına ait 700 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri

DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayini çalışmasının sonuçlarına göre sentezlenen ZnO-NP’lerde antioksidan aktivite gözlenmezken enginar yaprağının hem sulu hem de etanollü ekstresinin antioksidan aktivitesi belirlenmiştir. Ekstrelerin düşük konsantrasyonlarında çok az miktarda aktivite belirlenirken konsantrasyon arttıkça

DPPH'ın rengi açılarak sarıya dönmekte ve DPPH serbest radikalini süpürme aktivitesinin arttığı görülmektedir. DPPH'ın artan bitki ekstresi konsantrasyonlardaki renk değişimini gösteren görsel Şekil 7.52'de, çalışmaya ait % inhibisyon değerleri de Şekil 7.53'de verilmiştir.



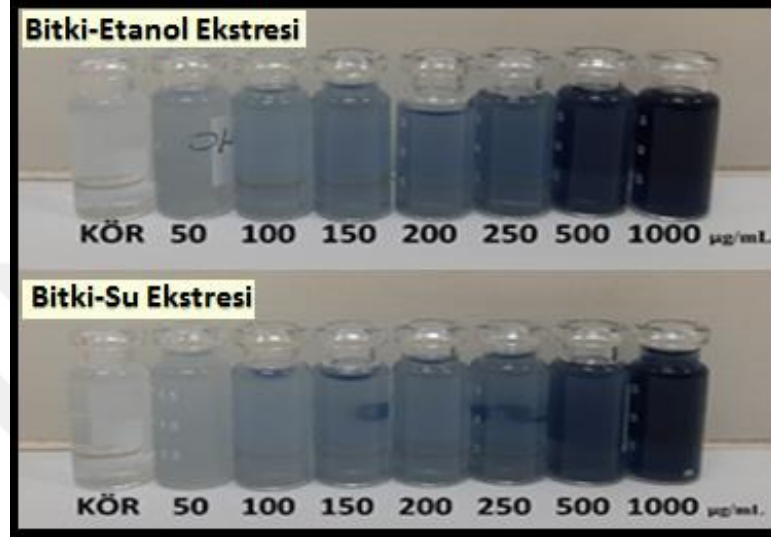
Şekil 7.52 DPPH'ın artan bitki ekstresi konsantrasyonlardaki renk değişimine ait görsel



Şekil 7.53 DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayini çalışmalarına ait % inhibisyon değerleri

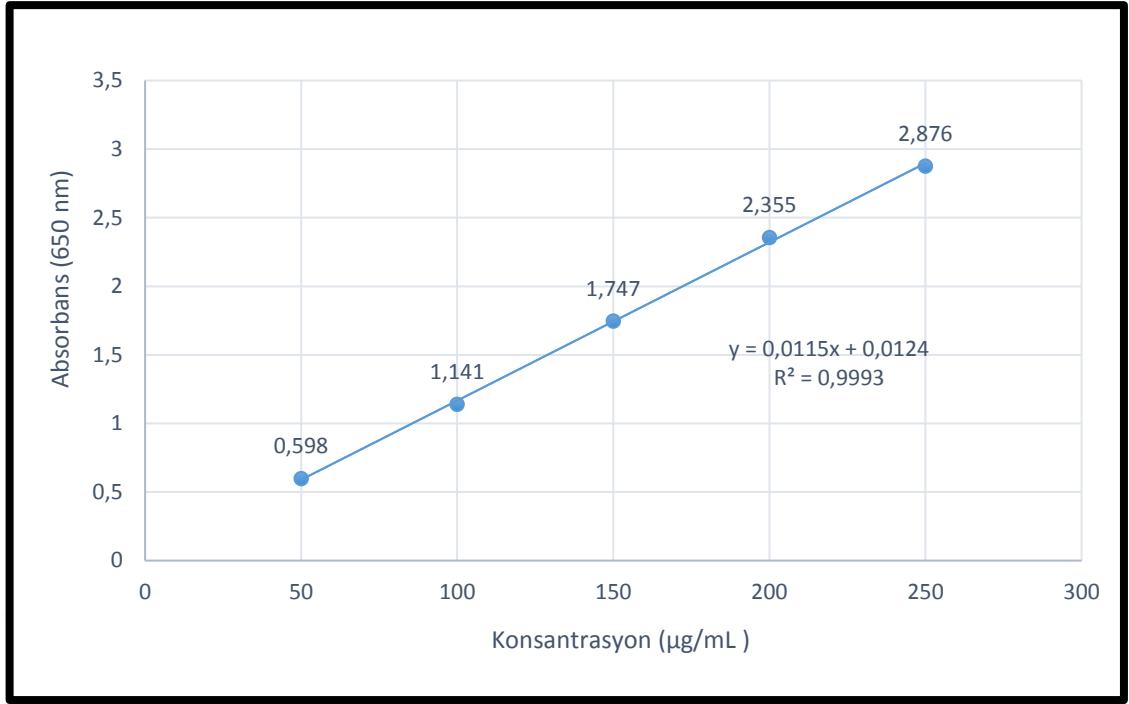
Şekil 7.53'te görülen 200 µg/mL konsantrasyon için % inhibisyon değerleri kıyaslandığında BHA'nın en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Çalışmada kullanılan bitki ekstreleri ve standart maddelere ait EC_{50} değerleri BHA, BHT, EYSE, EYEE için sırasıyla 128.23 µg/mL, 163.05 µg/mL, 764.52 µg/mL, 391.54 µg/mL şeklinde bulunmuştur. Hesaplanan EC_{50} değerlerine bakıldığında ise en yüksek DPPH serbest radikal süpürme aktivitesinin BHA'ya ait olduğu görülmektedir.

Folin Ciocalteu yöntemi ile gerçekleştirilen fenolik madde tayinine ait sonuçlar incelendiğinde sentezlenen ZnO-NP'lerin yapısında fenolik madde içermediği görülürken enginar yaprağının hem sulu hem de etanollü ekstresinin reaksiyon ortamında beklenen mavi rengi almasıyla fenolik bileşik içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan enginar yaprağı ekstralarının artan konsantrasyonlarına göre renk değişimi Şekil 7.54'de verilmiştir.

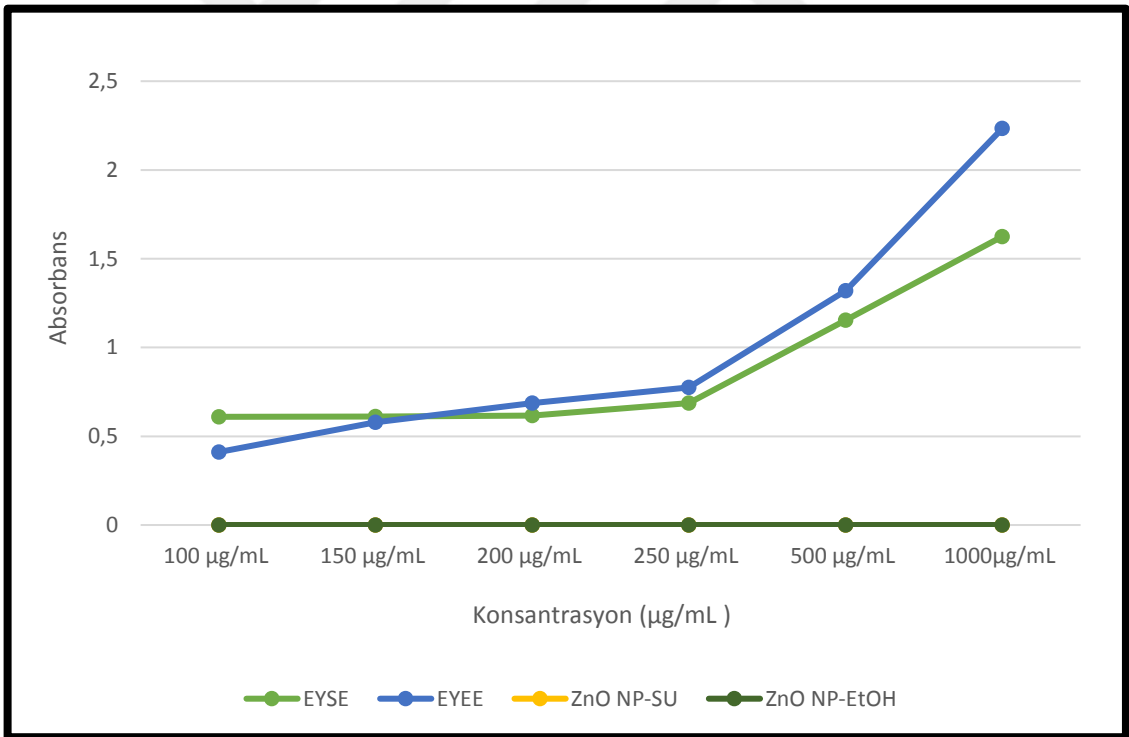


Şekil 7.54 Toplam fenolik madde tayini çalışmasında kullanılan bitki ekstralarının artan konsantrasyonlarındaki renk değişimine ait görsel

Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre enginar yaprağı sulu ekstresinin (EYSE) fenolik madde miktarı; 140.24 mg gallik asit eşdeğeri/g ekstrakt, enginar yaprağı etanollü ekstresinin (EYEE) fenolik madde miktarı; 193.09 mg gallik asit eşdeğeri/g ekstrakt olarak bulunmuştur. Çalışmada kullanılan gallik asit standart eğrisi Şekil 7.55'de ve çalışmalarına ait 650 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri de Şekil 7.56'da verilmiştir.



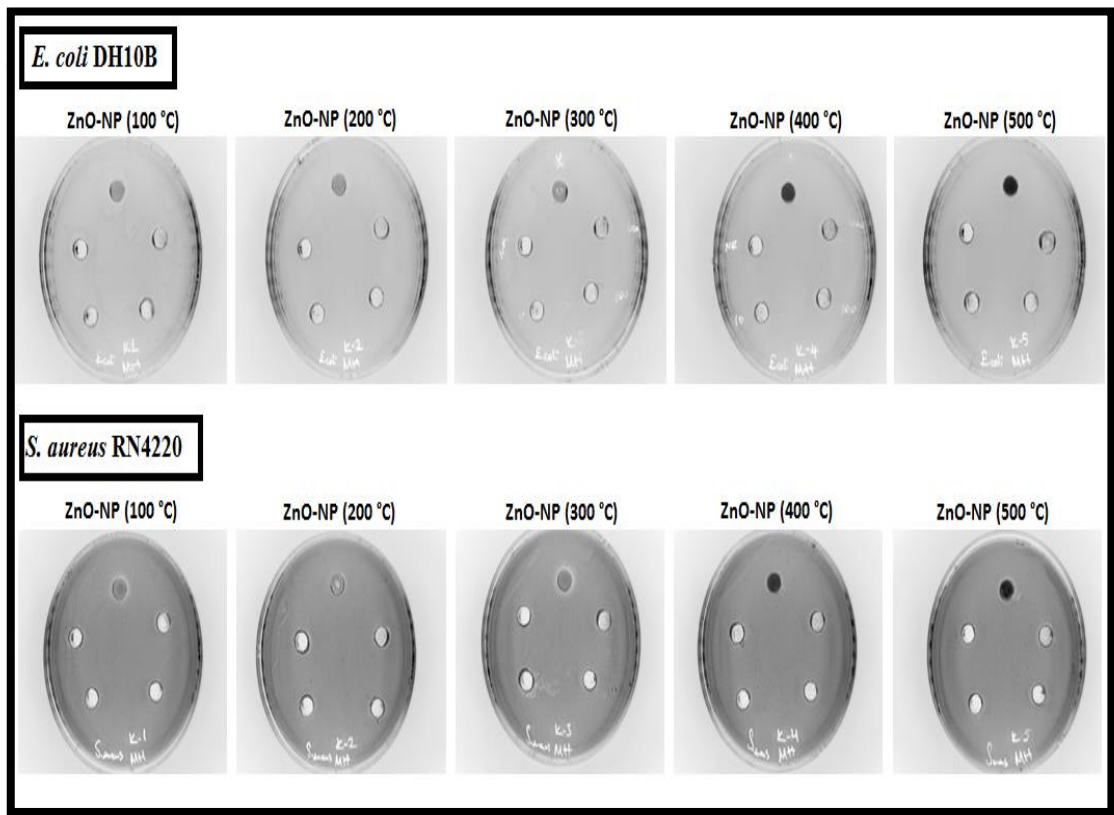
Şekil 7.55 Gallik asit standart eğrisi



Şekil 7.56 Toplam fenolik madde tayini çalışmalarına ait 650 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri

7.6 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin Antibakteriyel Aktivitesinin İncelenmesine ait Sonuçlar

Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivitesi gram negatif *E. coli* DH10B ile gram pozitif *S. aureus* RN4220 referans bakterilerine karşı agar kuyucuk difüzyon yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen çalışmalar ile araştırılmıştır (Şekil 7.57). Yapılan çalışmalara ait sonuçlar incelendiğinde her iki bakteri örneği üzerine uygulanan ZnO-NP numunelerinden hiçbirinin antibakteriyel aktivite göstermediği belirlenmiştir. Çalışmalara ait sonuçlar *E. coli* DH10B bakterisi için Tablo 7.1'de, *S. aureus* RN4220 bakterisi için ise Tablo 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.57 Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi çalışmalarına ait görsel

Tablo 7.1 *E. coli* DH10B ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar

Kullanılan Numune	Uygulanan Konsantrasyonlar (µg/ml)				
	1000 µg/ml	100 µg/ml	10 µg/ml	1 µg/ml	NK
	Zon çapları (milimetre)				
100 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
200 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
400 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
500 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—

Tablo 7.2 *S. aureus* RN4220 ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar

Kullanılan Numune	Uygulanan Konsantrasyonlar (µg/ml)				
	1000 µg/ml	100 µg/ml	10 µg/ml	1 µg/ml	NK
	Zon çapları (milimetre)				
100 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
200 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
300 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
400 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—
500 °C’de kalsine edilmiş ZnO-NP	—	—	—	—	—

7.7 Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler

Bu çalışmada, günümüzde araştırmacılar tarafından sıklıkla uygulanan biyosentez metodu ile indirgeyici ajan olarak enginar yapraklarının sulu ekstresi kullanılarak ZnO-NP’lerin sentezi gerçekleştirilmiş ve UV-Vis, FTIR, SEM, SEM-EDS ve DLS analizleri ile karakterize edilmiştir. Biyosentezlenmiş ZnO-NP’lerin fotokatalizör, antioksidan ve antibakteriyel ajan olarak kullanılması amaçlanmıştır. Toksik kimyasallar kullanılmadan sulu ortamda gerçekleştirilen bu çevreci sentez çalışmasında aynı zamanda gıda sanayisinde konserve üretiminde kullanılan enginar bitkisinin atık kısmı olan yüksek polifenol içeriğe sahip yaprakları kullanılarak da çevreci bir yaklaşım sergilenmiştir.

Başarıyla gerçekleştirilen bu sentez çalışmasından da görülebileceği gibi gerek gıda endüstrisi gerekse de diğer endüstrilerde kullanılan bitkilerin atık kısımları da değerli bileşenler içerebilir ve bunların ZnO-NP'lerin biyosentezinde kullanımı ile atıkların değerlendirilmesi sağlanabilir.

ZnO-NP biyosentezine farklı parametrelerin [(bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) hacim oranı, reaksiyon pH değeri ve reaksiyon sıcaklığı] etkisi üzerine gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar incelendiğinde;

- bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ hacim oranı parametresi için uygulanan 6 koşuldan (1/1, 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5) sadece ikisinde (1/4 ve 1/5),
- reaksiyon pH değeri parametresi için uygulanan 4 koşuldan (pH 6, pH 8, pH 10, pH 12) sadece ikisinde (pH 8 ve pH 10),
- reaksiyon sıcaklığı parametresi için için uygulanan 4 koşuldan (25, 40, 60 ve 80 °C) sadece ikisinde (60 ve 80 °C) biyosentez işleminin başarıya ulaştığı görülmüştür.

İncelenen sonuçlardan da anlaşılabileceği gibi ZnO-NP'lerin biyosentezi her sıcaklık ve pH değerinde gerçekleşmemektedir. ZnO-NP'lerin biyosentezinin uygulanan her bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ hacim oranında gerçekleşmediği de görülmüştür. Fakat bu durumun kullanılan bitkisel materyale göre de değişebileceği düşünülmektedir. İncelenen bu parametrelerin ZnO-NP'lerin biyosentezine etkili olduğu görülürken, optimum olarak belirlenen koşullarda [(bitki ekstraktı/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) hacim oranı: 1/4, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60 °C] gerçekleştirilen biyosentez çalışmalarından elde edilen ZnO-NP'lere farklı sıcaklıklarda (100, 200, 300, 400 ve 500 °C) uygulanan kalsinasyon işlemi ile kalsinasyon sıcaklığının ZnO-NP'ler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının ZnO-NP'ler üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalara ait sonuçlara bakıldığında kalsinasyon sıcaklığı arttıkça ZnO-NP'lerin boyutlarının artmakta olduğu görülmüştür. Bu sebeple biyosentezlenen ZnO-NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle değişik boyutlarda ZnO-NP'lerin elde edilebileceği söylenebilir.

Biyosentez çalışmasından elde edilen ZnO-NP'lerin MM, BY 28 ve BV 39 boyar maddelerinin fotodegradasyonunda fotokatalizör olarak kullanımının araştırıldığı çalışmalara ait sonuçlar incelendiğinde, belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon pH

değeri: 11, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm) gerçekleştirilen çalışmalarda % bozunma değerlerinin MM için %70.4, BY 28 için %25.8 ve BV 39 için %94.2 olduğu görülmektedir. BV 39 boyar maddesi için reaksiyon pH değeri: 5, ZnO-NP miktarı: 0.02 g ve başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm koşullarında yapılan ek çalışmada ise bu değer %97.93'e kadar çıkmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, sentezlenen ZnO-NP'ler çalışmada kullanılan üç boyar madde üzerinde aynı fotokatalitik aktiviteyi gösteremesede MM ve BV 39 boyar maddeleri üzerinde yüksek bozunmaya sebep olmasıyla fotokatalizör olarak kullanıma uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca sentezlenen ZnO-NP'lerin MM ve BV 39 boyar maddeleri üzerinde gösterdiği adsorpsiyon özelliği ZnO-NP'lerin boyar maddeler üzerinde adsorban olarak da kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

EYSE, EYEE ve biyosentezlenmiş ZnO-NP'ler ile gerçekleştirilen antioksidan aktivite belirleme çalışmaları incelendiğinde ise sentezlenen ZnO-NP'lerin antioksidan aktivite göstermediği tespit edilmiştir. ZnO-NP'ler için yapılan farklı antioksidan aktivite çalışmalarına bakıldığında kullanılan nanopartiküllerin partikül boyutlarının genelde 100nm'den küçük olduğu görülmüş ve bu sebeple antioksidan aktivitenin ZnONP'lerin boyutuna bağlı olduğu düşünülmüştür. Çalışmalardan elde edilen diğer verilere bakılacak olursa, DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi tayini için en yüksek aktiviteyi BHA gösterirken, bitki ekstralarının düşük konsantrasyonlarında çok düşük % inhibisyon değerleri gözlenirken konsantrasyon arttıkça % inhibisyonunun arttığı fakat bu değerlerin yine de çalışmada kullanılan standart maddeler olan BHA VE BHT kadar olmadığı görülmüştür. Çalışmada kullanılan bitki ekstraları ve standart maddelere ait EC₅₀ değerleri BHA, BHT, EYSE, ve EYEE için sırasıyla 128.23µg/mL, 163.05µg/mL, 764.52µg/mL ve 391.54µg/mL şeklinde bulunmuştur. İndirgeme gücü çalışmasına bakılacak olursa çalışmada kullanılan bitki ekstraları ve standart maddeler kıyaslandığında indirgeme güçleri BHT>Evitamini>EYEE>EYSE şeklinde olduğu görülmektedir. Toplam fenolik madde tayininden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ise EYSE için fenolik madde miktarı; 140.24 mg gallik asit eşdeğeri/g ekstrakt, EYEE için fenolik madde miktarı; 193.09 mg gallik asit eşdeğeri/g ekstrakt olarak bulunmuştur. Biyosentezlenmiş ZnO-NP'lerde ise FTIR spekturumunda da görüldüğü gibi yapısında bitki ekstresinden kalan bir fenolik bileşik bulunmadığından yapılan fenolik madde tayininde de yapısında fenolik madde tespit edilememiştir. Nanopartiküllerin

biyosentezinde kullanılan bitkisel materyalin yapısındaki bileşikler sentezlenen partikülün boyutu ve özelliklerine büyük ölçüde etki etmektedir [6]. Bu durum sentezlenen ZnO-NP'lerin kullanım alanlarını daraltabilir yada genişletebilir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara bakılarak, istenilen özelliklerde ZnONP'lerin sentezlenebilmesi için biyosentez işleminde kullanılacak bitkisel materyalin seçiminin önem arz ettiği görülmüştür.

Biyosentezlenmiş ZnO-NP'ler ile gerçekleştirilen antibakteriyel aktivite belirleme çalışmaları incelendiğinde ise sentezlenen ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivite göstermediği tespit edilmiştir. ZnO-NP'ler için yapılan farklı antibakteriyel aktivite belirleme çalışmalarına bakıldığında ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin kullanılan nanopartiküllerin boyutu, şekli ve yüzey yükü gibi özelliklerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Yapılan bu çalışmalarda küçük boyutlu nanopartiküllerin hücre zarına kolay nüfuz edebilmesi sebebiyle büyük boyutlu nanopartiküllere kıyasla daha fazla aktivite gösterdiği, üçgen şeklindeki nanopartiküllerin küresel ve çubuk şekillerindeki nanopartiküllere kıyasla daha fazla aktivite gösterdiği, yüzey yükü pozitif olan nanopartiküllerin ise negatif yüzey yüklü nanopartiküllere kıyasla elektrostatik çekim nedeniyle negatif yüklü hücre zarı yüzeyine daha iyi bağlanarak daha fazla aktivite gösterdiği gözlenmiştir [154]. Bu bilgiler yapılan antibakteriyel aktivite belirleme çalışmaları ve karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde sentezlenen ZnO-NP'lerin antibakteriyel aktivite göstermemesinde ZnO-NP'lerin boyut, şekil ve yüzey yükü özelliklerinden en az birisinin etkili olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada uygulanan yeşil sentez metodu ZnO-NP'lerin biyosentezi için toksik olmayan, basit ve ekonomik bir metod olabilir. Başarılı şekilde gerçekleştirilen bu sentez çalışmasında kullanılan enginar bitkisinin atık kısmı olan yaprakları ZnO-NP'lerin yeşil sentez metodlarıyla üretiminde indirgeyici ajan olarak kullanılabilir. Sentezlenen ZnO-NP'lerin düşük miktarda kullanımıyla MM, BY 28 ve BV 39 üzerinde gösterdiği fotokatalitik aktiviteye bakıldığında, ZnO-NP'lerin atık sulardaki boyarmaddelerin fotodegradasyonunda fotokatalizör olarak kullanılmasıyla düşük maliyetli bir arıtım mümkün olabilir. Yapılan antioksidan aktivite çalışmalarına bakıldığında sentezlenen ZnO-NP'lerin antioksidan madde olarak kullanılamayacağı ve bu konuda yapılan farklı antioksidan aktivite çalışmaları incelendiğinde ise ZnO-NP'lerin partikül boyutlarının

genelde 100 nm'den küçük olduğu görölmüştür. Bu sebeple antikoksidan aktiviteye nanopartikül boyutunun etkili olabileceği söylenebilir. Yapılan antibakteriyel aktivite belirleme çalışmalarına bakıldığında ise sentezlenen ZnO-NP'lerin antibakteriyel ajan olarak kullanılamayacağı ve bu durumda ZnO-NP'lerin boyut, şekil ve yüzey yükü özelliklerinin etkili olduğu söylenebilir. Nanopartiküllerin biyosentezinde kullanılan bitkisel materyalin yapısındaki bileşikler sentezlenen partikülün boyutu ve özelliklerine büyük ölçüde etki etmektedir [5]. Bu sebeple istenilen özellikte nanopartiküllerin elde edilebilmesi için sentezde kullanılan bitkisel materyalin önemli olduğu görölmektedir.



- [1] S. Gürmen, S. Stopić, and B. Friedrich, "Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 10, pp. 1882–1890, 2006.
- [2] K. Okuyama and I. Wuled Lenggoro, "Preparation of nanoparticles via spray route," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 537–547, 2003.
- [3] K. B. Narayanan and N. Sakthivel, "Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 156, no. 1, pp. 1–13, 2010.
- [4] T. V Duncan, "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 1, pp. 1–24, 2011.
- [5] S. A. Aromal, V. K. Vidhu, and D. Philip, "Green synthesis of well-dispersed gold nanoparticles using *Macrotyloma uniflorum*," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 85, no. 1, pp. 99–104, 2012.
- [6] A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts," *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 2, pp. 346–356, 2013.
- [7] A. I. El-Batal, F. M. Mosalam, M. M. Ghorab, A. Hanora, and A. M. Elbarbary, "Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of zinc nanoparticles prepared by natural polysaccharides and gamma radiation," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 107, pp. 2298–2311, 2018.
- [8] R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, and F. Martín, "The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1942–1949, 2006.
- [9] C. Mahendra *et al.*, "Phyto-fabricated ZnO nanoparticles from *Canthium dicoccum* (L.) for antimicrobial, anti-tuberculosis and antioxidant activity," *Process Biochem.*, vol. 89, pp. 220–226, 2020.
- [10] H. Mohd Yusof, R. Mohamad, U. H. Zaidan, and N. A. Abdul Rahman, "Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry: a review," *J. Anim. Sci. Biotechnol.*, vol. 10, no. 1, p. 57, 2019.
- [11] K. H. C. Başer, "Enginar (*Cynara scolymus* L.)," *Bağbahçe*, vol. 18, pp. 24–25, 2008.
- [12] Z. K. Bektaş and G. Saner, "Türkiye’de enginar üretimi ve pazarlaması," *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Derg.*, vol. 27, no. 1, pp. 115–128, 2013.
- [13] G. Pandino, S. Lombardo, G. Mauromicale, and G. Williamson, "Phenolic acids and flavonoids in leaf and floral stem of cultivated and wild *Cynara cardunculus* L. genotypes," *Food Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 417–422, 2011.
- [14] H. Tevfik, *Pamuk Prenses ve Katrilyonlarca Cüce*. İstanbul: Hayykitap, 2005.

- [15] A. H. Arnall, "Future Technologies, Today's Choices Artificial Intelligence and Robotics; A technical, political and institutional map of emerging Technologies.," London, 2003.
- [16] Y. Takafumi and S.-K. Hong, *Oxide and Nitride Semiconductors - Processing, Properties, and Applications*. Berlin: Springer, 2009.
- [17] L. Kartal, "İndüktif Enerji Kaynaklı Ultrasonik Sprey Piroliz Sisteminde Nano-Metal, Nano-Metal Oksit ve Nano-Metal/Metal Oksit Karışık Tozları Üretimi," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [18] V. R. Reddy, "Gold nanoparticles: synthesis and applications," *Synlett*, no. 11, pp. 1791–1792, 2006.
- [19] R. Ravichandran, "Nanotechnology Applications in Food and Food Processing: Innovative Green Approaches, Opportunities and Uncertainties for Global Market," *Int. J. Green Nanotechnol. Phys. Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 72–96, 2010.
- [20] S. Sasidharan *et al.*, "Nanomaterial Synthesis: Chemical and Biological Route and Applications," in *Micro and Nano Technologies*, Y. Beeran Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, and V. B. T. Kokol, Eds. Elsevier, 2019, pp. 27–51.
- [21] O. V Kharissova, H. V. R. Dias, B. I. Kharisov, B. O. Pérez, and V. M. J. Pérez, "The greener synthesis of nanoparticles," *Trends Biotechnol.*, vol. 31, no. 4, pp. 240–248, 2013.
- [22] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, and M. Sastry, "Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract," *Biotechnol. Prog.*, vol. 22, no. 2, pp. 577–583, 2006.
- [23] J. Huang *et al.*, "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 10, p. 105104, 2007.
- [24] X. Li, H. Xu, Z. S. Chen, and G. Chen, "Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications," *J. Nanomater.*, vol. 2011, 2011.
- [25] A. K. Chauhan, N. Kataria, and V. K. Garg, "Green fabrication of ZnO nanoparticles using Eucalyptus spp. leaves extract and their application in wastewater remediation," *Chemosphere*, vol. 247, p. 125803, 2020.
- [26] Z. Wang *et al.*, "Zinc oxide nanoparticles synthesized from Fraxinus rhynchophylla extract by green route method attenuates the chemical and heat induced neurogenic and inflammatory pain models in mice," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 202, p. 111668, 2020.
- [27] K. Hoon Seo *et al.*, "Facile and green synthesis of zinc oxide particles by Stevia Rebaudiana and its in vitro photocatalytic activity," *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–6, 2019.
- [28] B. P. Kumar, M. Arthanareeswari, S. Devikala, M. Sridharan, J. A. Selvi, and T. P. Malini, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using typha latifolia. L leaf extract for photocatalytic applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 14, pp. 332–337, 2019.
- [29] J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, and E. E. Ebenso, "Green synthesis of ZnO

- nanoparticles using aqueous *Brassica oleracea* L. var. *italica* and the photocatalytic activity,” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 444–457, 2019.
- [30] A. Raja *et al.*, “Eco-friendly preparation of zinc oxide nanoparticles using *Tabernaemontana divaricata* and its photocatalytic and antimicrobial activity,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 181, pp. 53–58, 2018.
- [31] S. Yedurkar, C. Maurya, and P. Mahanwar, “Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach,” *Open J. Synth. Theory Appl.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2016.
- [32] F. Buazar, M. Bavi, F. Kroushawi, M. Halvani, A. Khaledi-Nasab, and S. A. Hossieni, “Potato extract as reducing agent and stabiliser in a facile green one-step synthesis of ZnO nanoparticles,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 11, no. 3, pp. 175–184, 2016.
- [33] S. Raut, P. V Thorat, and R. Thakre, “Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using *Ocimum Tenuiflorum* Leaves,” *Int. J. Sci. Res.*, vol. 4, no. 5, pp. 1225–1228, 2015.
- [34] A. Diallo, B. D. Ngom, E. Park, and M. Maaza, “Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: Structural & optical properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 425–430, 2015.
- [35] M. Farré, K. Gajda-Schranz, L. Kantiani, and D. Barceló, “Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 393, no. 1, pp. 81–95, 2009.
- [36] M. Ateş, “Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri,” *Turkish J. Sci. Rev.*, vol. 11, no. 1, pp. 63–69, 2018.
- [37] S. Palchoudhury, M. Baalousha, and J. R. Lead, “Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials,” in *Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media*, vol. 8, M. Baalousha and J. R. Lead, Eds. Elsevier, 2015, pp. 153–181.
- [38] E. Suzuki, “High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium,” *J. Microsc.*, vol. 208, no. 3, pp. 153–157, 2002.
- [39] M. S. Johal, L. E. Johnson, and L. E. Johnson, *Understanding Nanomaterials*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [40] D. Mavrocordatos, W. Pronk, and M. Boller, “Analysis of environmental particles by atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy,” *Water Sci. Technol.*, vol. 50, no. 12, pp. 9–18, 2004.
- [41] E. Balnois, G. Papastavrou, and K. J. Wilkinson, “Force Microscopy and Force Measurements of Environmental Colloids,” in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, K. J. Wilkinson and J. R. Lead, Eds. Chichester: John Wiley & Sons, 2007, pp. 405–468.
- [42] K. Elumalai, S. Velmurugan, S. Ravi, V. Kathiravan, and G. Adaikala Raj, “Bio-approach: Plant mediated synthesis of ZnO nanoparticles and their catalytic reduction of methylene blue and antimicrobial activity,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 1639–1651, 2015.

- [43] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, and M. Hassellöv, "Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment," *Food Addit. Contam.*, vol. 25, no. 7, pp. 795–821, 2008.
- [44] M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville, and K. Tiede, "Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles," *Ecotoxicology*, vol. 17, no. 5, pp. 344–361, 2008.
- [45] M. E. Schimpf, K. Caldwell, and J. C. Giddings, *Field-Flow Fractionation Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [46] A. Williams, E. Varela, E. Meehan, and K. Tribe, "Characterisation of nanoparticulate systems by hydrodynamic chromatography," *Int. J. Pharm.*, vol. 242, no. 1, pp. 295–299, 2002.
- [47] E. Chmela, R. Tijssen, M. T. Blom, H. J. G. E. Gardeniers, and A. Van den Berg, "A chip system for size separation of macromolecules and particles by hydrodynamic chromatography," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 14, pp. 3470–3475, 2002.
- [48] M. T. Blom, E. Chmela, R. E. Oosterbroek, R. Tijssen, and A. Van Den Berg, "On-Chip Hydrodynamic Chromatography Separation and Detection of Nanoparticles and Biomolecules," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 24, pp. 6761–6768, 2003.
- [49] A. Ledin, S. Karlsson, A. Düker, and B. Allard, "Measurements in situ of concentration and size distribution of colloidal matter in deep groundwaters by photon correlation spectroscopy," *Water Res.*, vol. 28, no. 7, pp. 1539–1545, 1994.
- [50] A. Bootz, V. Vogel, D. Schubert, and J. Kreuter, "Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 57, no. 2, pp. 369–375, 2004.
- [51] M. Gupta, R. S. Tomar, S. Kaushik, R. K. Mishra, and D. Sharma, "Effective antimicrobial activity of green ZnO nano particles of *Catharanthus roseus*," *Front. Microbiol.*, vol. 9, p. 2030, 2018.
- [52] M. Aminuzzaman, L. P. Ying, W. S. Goh, and A. Watanabe, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Garcinia mangostana* fruit pericarp and their photocatalytic activity," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 2, p. 50, 2018.
- [53] J. T. Nurmi *et al.*, "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 1221–1230, 2005.
- [54] M. Tejamaya, I. Römer, R. C. Merrifield, and J. R. Lead, "Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 13, pp. 7011–7017, 2012.
- [55] F. Davar, A. Majedi, and A. Mirzaei, "Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 6, pp. 1739–1746, 2015.
- [56] E. Özbay, "Çinko Oksit Nanopartiküllerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları," Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen

Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014.

- [57] V. V. Gawade, N. L. Gavade, H. M. Shinde, S. B. Babar, A. N. Kadam, and K. M. Garadkar, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by using *Calotropis procera* leaves for the photodegradation of methyl orange," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 18, pp. 14033–14039, 2017.
- [58] T. Ito, L. Sun, R. R. Henriquez, and R. M. Crooks, "A carbon nanotube-based coulter nanoparticle counter," *Acc. Chem. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 937–945, 2004.
- [59] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [60] J. Jiang, G. Oberdörster, and P. Biswas, "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 77–89, 2009.
- [61] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London: Academic Press, 1981.
- [62] C. Freitas and R. H. Müller, "Effect of light and temperature on zeta potential and physical stability in solid lipid nanoparticle (SLNTM) dispersions," *Int. J. Pharm.*, vol. 168, no. 2, pp. 221–229, 1998.
- [63] R. Shah, D. Eldridge, E. Palombo, and I. Harding, "Optimisation and stability assessment of solid lipid nanoparticles using particle size and zeta potential," *J. Phys. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 59–75, 2014.
- [64] B. Tokay, "Nanotanelerden Silikalit-1 Sentezinin Mekanizmasının Araştırılması," Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [65] E. Joseph and G. Singhvi, "Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier," in *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*, A. M. Grumezescu, Ed. William Andrew Publishing, 2019, pp. 91–116.
- [66] B. Siripireddy and B. K. Mandal, "Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 785–797, 2017.
- [67] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, "Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis," *J. Cryst. Growth*, vol. 306, no. 2, pp. 303–310, 2007.
- [68] C. Jagadish and S. J. Pearton, Eds., *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: processing, properties and applications*. Elsevier, 2006.
- [69] E. Arıç, "Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [70] B. Ergin, E. Ketenci, and F. Atay, "Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 5249–5254, 2009.
- [71] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [72] J. M. Garcia Hernandez, "Photocatalytic Reactors for Air Treatment: Energy

- Efficiencies and Kinetic Modeling,” *Electron. Thesis Diss. Repos.*, p. 459, 2012.
- [73] A. Mylonas and E. Papaconstantinou, “Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution,” *J. Mol. Catal.*, vol. 92, no. 3, pp. 261–267, 1994.
- [74] G. B. Lubkin, “Power applications of high temperature superconductors,” *Phys. Today*, vol. 49, no. 3, pp. 48–51, 1996.
- [75] N. Duyar, “Hidrotermal Yöntemle ZnO Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2015.
- [76] P. Gündag, “Fotolitik ve İnce Film Tabanlı Fotokatalitik Yöntemler ile Parasetamol Giderimi,” Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2017.
- [77] E. H. Mert, “TiO₂’nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması Askorbik Asit ile Modifiye Edilen TiO₂ nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [78] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, “A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 64–72, 2008.
- [79] M. Golmohammadi, M. Honarmand, and S. Ghanbari, “A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 229, p. 117961, 2020.
- [80] J. O. Adeyemi, E. E. Elemike, and D. C. Onwudiwe, “ZnO nanoparticles mediated by aqueous extracts of Dovyalis caffra fruits and the photocatalytic evaluations,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 12, p. 125091, 2019.
- [81] S. Pal, S. Mondal, J. Maity, and R. Mukherjee, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using Moringa Oleifera leaf extract: Investigation of photocatalytic and antibacterial activity,” *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 111–119, 2018.
- [82] S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, S. Moradi, and P. Azimzadeh Asiabi, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using arabic gum and photocatalytic degradation of direct blue 129 dye under visible light,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 18, pp. 13596–13601, 2017.
- [83] X. Chen, F. Liu, B. Liu, L. Tian, W. Hu, and Q. Xia, “A novel route to graphite-like carbon supporting SnO₂ with high electron transfer and photocatalytic activity,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 287, pp. 126–132, 2015.
- [84] M. Saribel, “SnO nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2017.
- [85] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. A. Hashib, “Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments,” *Desalination*, vol. 261, no. 1, pp. 3–18, 2010.

- [86] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review," *Desalin. Water Treat.*, vol. 41, no. 1–3, pp. 131–169, 2012.
- [87] K. K. Akurati, *Synthesis of TiO₂ based nanoparticles for photocatalytic applications*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2008.
- [88] J. Wang *et al.*, "Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO₂ powder," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 2, pp. 335–343, 2007.
- [89] X. Zhu *et al.*, "The effect of heat treatment on the anatase-rutile phase transformation and photocatalytic activity of Sn-doped TiO₂ nanomaterials," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 26, pp. 14249–14257, 2018.
- [90] Q. Hu, B. Liu, Z. Zhang, M. Song, and X. Zhao, "Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 25, no. 2, pp. 210–213, 2010.
- [91] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [92] A. F. Alkaim, A. M. Aljeboree, N. A. Alrazaq, S. J. Baqir, F. H. Hussein, and A. J. Lilo, "Effect of pH on adsorption and photocatalytic degradation efficiency of different catalysts on removal of methylene blue," *Asian J. Chem.*, vol. 26, no. 24, pp. 8445–8448, 2014.
- [93] H. Li *et al.*, "Synthesis of urchin-like Co₃O₄ hierarchical micro/nanostructures and their photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 15, pp. 6527–6530, 2011.
- [94] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7683–7696, 2004.
- [95] R. Kurbanova, R. Mirzaoglu, A. Ahmedova, R. Şeker, and E. Özcan, *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*. Konya: Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 1998.
- [96] G. Kaykıoğlu and E. Debik, "Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes," *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, no. 4, pp. 59–68, 2006.
- [97] Ç. Ş. Sağlam, "Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008.
- [98] K. Hunger, Ed., *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Dramstadt: Wiley-VCH, 2003.
- [99] M. Tutak, "Reaktif Tekstil Boyalarında Alternatif Reaktif Grupların Denenmesi," Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [100] S. Kayacan, "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü, Ankara, 2007.

- [101] B. A. Fil, “Montmorillonit’in Tekstil Boyar Maddesi (Metilen Mavisi) Gideriminde Kullanımının Araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007.
- [102] R. L. Souza, L. V. T. D. Alencar, L. M. S. Passos, C. M. F. Soares, and A. S. Lima, “Efficiency Method for Methylene Blue Recovery Using Aqueous Two-Phase Systems Based on Cholinium-Ionic Liquids,” *J. Fash. Technol. Text. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 1000183, 2020.
- [103] B. Hender, “Poli(Etilen Glikol Dimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [Poli(Egdma-Vım)] Kürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kullanılması,” Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018.
- [104] R. Slimani *et al.*, “Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1578–1587, 2014.
- [105] M. Özgür, B. Erden, and Ö. Duygulu, “Antibakteriyel Etkili Yeşil ZnO Fotokatalizörü Sentezi ve Karakterizasyonu,” *31.Ulusal Kimya Kongresi İstanbul, 10-13 Eylül, 2019*. <https://www.researchgate.net/publication/337780959>.
- [106] E. Özdemir, “Geleneksel Probiyotik Fermente Gıdaların Antioksidan ve DNA Bağlanma Etkilerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
- [107] M. Bat, “Çemen Otuğun Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018.
- [108] M. Mortaş, “Sakkı Elması (*Malus communis* L.)’nın Meyve ve Çekirdek Kısımlarının Antioksidan Aktivitelerinin Mukayesesi,” Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 2012.
- [109] M. Andiç, “*Centaurea triumfetti* Bitkisinin Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 2012.
- [110] Ç. Küçükçoban, “Türkiye’de Yetiştirilen Bazı Erik Çeşitlerinin Toplam Antioksidan Kapasitelerinin ve Başlıca Antioksidan Bileşenlerinin Karşılaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [111] E. Devrim, “Yüksek Kolesterolü Diyetin Ratlarda Değişik Organlardaki Oksidan/Antioksidan Dengesine Etkisi ve Antioksidan Vitaminlerin Olası Rollerinin Araştırılması,” Tıpta Uzmanlık Tezi, Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi, Ankara, 2005.
- [112] S. İmamoğlu, “*Asphodelus aestivus* Brot. (Çiriş Otu) Bitkisinin Çeşitli Ekstraktlarının İn Vitro Antioksidan Aktivitelerinin Araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [113] G. Biçim, “Oksidatif Stres ve Antioksidan Kapasite ile İlişkili Gen Polimorfizmlerinin Değişik Yöntemlerle Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.

- [114] R. Yavaşer, “Doğal ve Sentetik Antioksidan Bileşiklerin Antioksidan Kapasitelerinin Karşılaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 2011.
- [115] A. Kocabaş, “Şalgam Turbunun Deoksiribonükleik Asit Bağlama ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.
- [116] I. Gülçin, “Antioxidant activity of food constituents: An overview,” *Arch. Toxicol.*, vol. 86, no. 3, pp. 345–391, 2012.
- [117] S. S. Ali *et al.*, “Indian medicinal herbs as sources of antioxidants,” *Food Res. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–15, 2008.
- [118] A. Akbal, “Bazı Odunsu Bitkilerin Yeşil Yapraklarında Antioksidan Kapasite Tayini, Tayin Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Yeni Yöntem Önerilmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [119] R. L. Prior, X. Wu, and K. Schaich, “Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 4290–4302, 2005.
- [120] D. Huang, O. U. Boxin, and R. L. Prior, “The chemistry behind antioxidant capacity assays,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 6, pp. 1841–1856, 2005.
- [121] S. Ş. İşbilir, “Yaprakları Salata-Baharat Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi,” Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2008.
- [122] H. Chandra, D. Patel, P. Kumari, J. S. Jangwan, and S. Yadav, “Phyto-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles of *Berberis aristata*: Characterization, antioxidant activity and antibacterial activity with special reference to urinary tract pathogens,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, pp. 212–220, 2019.
- [123] G. Sharmila, M. Thirumarimurugan, and C. Muthukumaran, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract: Characterization and evaluation of its antioxidant, bactericidal and anticancer activities,” *Microchem. J.*, vol. 145, pp. 578–587, 2019.
- [124] N. Senthilkumar, E. Nandhakumar, P. Priya, D. Soni, M. Vimalan, and I. Vetha Potheher, “Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of: *Tectona grandis* (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritic, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 18, pp. 10347–10356, 2017.
- [125] A. B. Moghaddam *et al.*, “Biosynthesis of ZnO nanoparticles by a new *Pichia kudriavzevii* yeast strain and evaluation of their antimicrobial and antioxidant activities,” *Molecules*, vol. 22, no. 6, p. 872, 2017.
- [126] K. Lingaraju *et al.*, “Biogenic synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ruta graveolens* (L.) and their antibacterial and antioxidant activities,” *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 5, pp. 703–710, 2016.
- [127] P. C. Nagajyothi, S. J. Cha, I. J. Yang, T. V. M. Sreekanth, K. J. Kim, and H. M. Shin, “Antioxidant and anti-inflammatory activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using *Polygala tenuifolia* root extract,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 146, pp. 10–17, 2015.

- [128] D. Suresh, R. M. Shobharani, P. C. Nethravathi, M. A. Pavan Kumar, H. Nagabhushana, and S. C. Sharma, "Artocarpus gomezianus aided green synthesis of ZnO nanoparticles: Luminescence, photocatalytic and antioxidant properties," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 141, pp. 128–134, 2015.
- [129] K. A. Smith, "Louis Pasteur, the father of immunology?," *Front. Immunol.*, vol. 3, p. 68, 2012.
- [130] O. E. Aksoy, "Antibakteriyel Poliakrilonitril Nanoliflerin Geliştirilmesi," Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2018.
- [131] S. Hogg, *Essential Microbiology*. John Wiley & Sons, 2013.
- [132] C. Malarkodi, S. Rajeshkumar, K. Paulkumar, M. Vanaja, G. Gnanajobitha, and G. Annadurai, "Biosynthesis and antimicrobial activity of semiconductor nanoparticles against oral pathogens," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2014, 2014.
- [133] P. Oyar, "Diş Hekimliğinde Kullanılan Nanopartiküller, Kullanım Alanları ve Biyouyumluluk," *Atatürk Üniversitesi Diş Hekim. Fakültesi Derg.*, vol. 24, no. 1, pp. 125–133, 2014.
- [134] Q. Li *et al.*, "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications," *Water Res.*, vol. 42, no. 18, pp. 4591–4602, 2008.
- [135] A. Besinis, T. De Peralta, and R. D. Handy, "The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on *Streptococcus mutans* using a suite of bioassays," *Nanotoxicology*, vol. 8, no. 1, pp. 1–16, 2014.
- [136] F. Çiftçi, "Cotinus Coggygia Scop. ve Pistacia Vera l. Bitkileri Kullanarak Gümüş Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.
- [137] H. Öztürk, "Jurinea Consanguine'nın Antioksidan ve Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2009.
- [138] A. Çakır and S. Yıldırım, "Dentin bağlayıcı sistemlerin antibakteriyel özelliklerinin değerlendirilmesi için kullanılan in vitro yöntemler," *Selçuk Üniversitesi Dişhek. Fak. Der.*, vol. 17, pp. 141–145, 2008.
- [139] G. Parthasarathy, M. Saroja, M. Venkatachalam, S. Shankar, and V. K. Evanjelene, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles-review paper," *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 922–931, 2016.
- [140] A. M. Awwad, M. W. Amer, N. M. Salem, and A. O. Abdeen, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Ailanthus altissima* fruit extracts and antibacterial activity," *Chem. Int.*, vol. 6, no. 3, pp. 151–159, 2020.
- [141] S. A. Hadi and A. S. Al-Mizraqchi, "Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles on the growth of enterococcus faecales, candida and total root canal microbiota (In vitro study)," *Indian J. Public Heal. Res. Dev.*, vol. 10, no. 11, pp. 2134–2139, 2019.

- [142] A. B. Birusanti, U. Mallavarapu, D. Nayakanti, C. S. Espenti, and S. Mala, "Plant-Mediated ZnO Nanoparticles Using Ficus Racemosa Leaf Extract and Their Characterization, Antibacterial Activity," *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, vol. 11, no. 9, pp. 463–467, 2018.
- [143] A. Raj and R. Lawrence, "Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles from leaf extracts of Rosa indica and its antibacterial activity," *Rasayan J. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 1339–1348, 2018.
- [144] A. Rajan, E. Cherian, and G. Baskar, "Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles using Aspergillus fumigatus JCF and its Antibacterial Activity," *Int. J. Mod. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 52–57, 2016.
- [145] M. Ramesh, M. Anbuvaran, and G. Viruthagiri, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using Solanum nigrum leaf extract and their antibacterial activity," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, pp. 864–870, 2015.
- [146] C. Joel and M. S. M. Badhusha, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using Phyllanthus embilica stem extract and their antibacterial activity," *Der Pharm. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 218–223, 2016.
- [147] P. C. Nagajyothi, T. V. M. Sreekanth, C. O. Tettey, Y. I. Jun, and S. H. Mook, "Characterization, antibacterial, antioxidant, and cytotoxic activities of ZnO nanoparticles using Coptidis Rhizoma," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 24, no. 17, pp. 4298–4303, 2014.
- [148] M. Oyaizu, "Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine," *Japan J. Nutr.*, vol. 44, pp. 307–315, 1986.
- [149] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [150] E. G. Goh, X. Xu, and P. G. McCormick, "Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 78–79, pp. 49–52, 2014.
- [151] M. A. Islam and I. Khan, "ZnO/Ag Composite Nanoparticles for Surface Plasmon Resonance Based Sensor Application in UV-Vis Region," *Int. J. Adv. Res. Technol.*, vol. 1, no. 5, 2012.
- [152] S. K. Bajpai, M. Jadaun, and S. Tiwari, "Synthesis, characterization and antimicrobial applications of zinc oxide nanoparticles loaded gum acacia/poly(SA) hydrogels," *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, pp. 60–65, 2016.
- [153] S. M. Costa, D. P. Ferreira, A. Ferreira, F. Vaz, and R. Figueiro, "Multifunctional flax fibres based on the combined effect of silver and zinc oxide (Ag/ZnO) nanostructures," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 12, p. 1069, 2018.
- [154] Happy Agarwal, S. Menon, S. Venkat Kumar, and S. Rajeshkumar, "Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 286, pp. 60–70, 2018.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. K. Şendal, M. Üstün Özgür, “Cynarae Folium Yapraklarının Sulu Ekstresi ile ZnO Nanopartiküllerin Biyosentezi ve Karakterizasyonu”, 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 10-13 Eylül 2019.
2. K. Şendal, M. Üstün Özgür, “Yeşil Sentez ile Üretilen Çinko Oksit Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi”, 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 10-13 Eylül 2019.
3. K. Şendal, M. Üstün Özgür, “Biyosentezlenmiş Çinko Oksit Nanopartiküllerin Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi”, 3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, 19-20 Mart 2020.

Projeler

1. YTÜ BAP Projesi; Sanayi Atıklarından Çinko Oksit Nanopartiküllerin Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama alanları, Mahmure Üstün Özgür, FYL-2020-3810, 2020-2021, Araştırmacı

Ödüller

1. Tübitak 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Bursu