

**T.C.
İstanbul
YENİ YÜZYIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**KİRAZ SAPI EKSTRESİ İLE YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ
KULLANILARAK DEMİROKSİT NANOPARTİKÜLLERİN
ELDESİ**

Aynur ŞAHİN

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY

**İSTANBUL
Ocak 2023**

T.C.
İstanbul
YENİ YÜZYIL ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde yürütülmüş olan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi:
10/01/2023

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi. Kadriye KIZILBEY
İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY
İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi. Sezen CANIM ATEŞ
İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Dr. Öğr. Üy. Nuray BEKÖZ ÜLLEN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

ETİK BEYAN

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

10/01/2023 Aynur ŞAHİN

ÖNSÖZ

Tez çalışmam, T.C. İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimde derslerini büyük ilgiyle takip ettiğim, kişiliği ve vizyonuyla örnek aldığım, tez çalışmamı belirleme, yol gösterme, ilgi, sabır ve anlayış ile bana her zaman örnek olan, yüksek lisans eğitimim süresince tez danışmanlığımı yürüten, bana sağladığı imkan, kazanım ve hoşgörüsü için çok değerli hocam **Sayın danışmanım Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY'** e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince maddi ve manevi destek sağlayan aileme, tezimin çalışma aşaması ve yazımında yazım şekilleri ve düzenleme konusunda yardımlarını eksik etmeyen kıymetli üniversite çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-------------|
| ETİK BEYAN | ii |
| ÖNSÖZ | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vi |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. NANOPARÇACIKLAR | 4 |
| 2.1. Nanopartiküllerin Sınıflandırılması | 4 |
| 2.1.1. İnorganik Nanopartiküller | 5 |
| 2.1.2. Organik Nanopartiküller | 6 |
| 2.1.3. Kompozit NP'ler | 7 |
| 2.2. Üretim Yöntemleri | 8 |
| 2.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım (Top Down)..... | 8 |
| 2.2.2. Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı | 8 |
| 2.3. Nanopartiküllerin Uygulama Alanları..... | 9 |
| 2.3.1. Biyomedikal Alandaki Uygulamaları | 9 |
| 2.3.2. Gıda Alanındaki Uygulamaları | 10 |
| 2.3.3. Çevre Uygulamaları | 10 |
| 3. YEŞİL SENTEZ | 12 |
| 3.1. Yeşil Sentezle Nanopartikül Üretiminde Kullanılan Bitkisel Ekstraktları | 13 |
| 3.2. Prunus avium L. (Tatlı Kiraz)..... | 13 |
| 3.3. Yeşil Sentez Yöntemi ile Demiroksit Nanopartiküllerin Sentezi | 14 |
| 4. MATERYAL VE METOD | 16 |
| 4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar | 16 |
| 4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar | 16 |
| 4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler | 16 |
| 4.4. Yeşil Sentez Yöntemi ile Partiküllerin Eldesi..... | 17 |

| | |
|--|-----------|
| 4.5. Karakterizasyon Yöntemleri | 17 |
| 4.5.1. Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis) Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi ... | 17 |
| 4.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) | 19 |
| 4.5.3. Parçacık Boyut (Zeta Sizer) Analizi | 20 |
| 4.5.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) | 22 |
| 4.5.5. X-Ray Difraktometresi ile Analiz (XRD) | 22 |
| 4.5.6. Nanopartiküller Kullanılarak Azoboyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi | 23 |
| 5. SONUÇLAR | 26 |
| 5.1. Demir Oksit Partiküllerin Karakterizasyonu..... | 26 |
| 5.1.1. Parçacık Boyut (Zeta Sizer) Analizi | 26 |
| 5.1.2. Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis) Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi ... | 31 |
| 5.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) | 32 |
| 5.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)- Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX) | 35 |
| 5.1.5. X-Ray Difraktometresi ile Analiz (XRD) | 37 |
| 5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları | 38 |
| 6. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 44 |
| KAYNAKLAR | 45 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2. 1 Nanopartiküllerin yapısal olarak sınıflandırılması [8]..... | 4 |
| Şekil 2. 2 Nanopartikül hazırlama yöntemleri [11]. | 8 |
| Şekil 3. 1 Yeşil sentez ile metal oksit nanoparçacıkların sentezi [18]..... | 12 |
| Şekil 3. 2 Metal nanopartiküllerin biyoteknolojideki uygulama alanları [23]..... | 15 |
| Şekil 4. 1 Elektromanyetik spektrum..... | 18 |
| Şekil 4. 2 UV küvetinden ışığın geçişi | 18 |
| Şekil 4. 3 Stern tabakasının şematik gösterimi [34] | 20 |
| Şekil 4. 4 Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi [35]..... | 21 |
| Şekil 4. 5 Boyar madde gideriminde kullanılan adsorpsiyon yöntemleri [43] | 24 |
| Şekil 5. 1 Sentezlenen NP'lere ait Z-Ave değerlerinin kıyaslanması..... | 27 |
| Şekil 5. 2 Sentezlenen NP'lere ait PDI değerlerinin kıyaslanması..... | 27 |
| Şekil 5. 3 En küçük boyuta sahip NP-5'e ait şiddete bağlı boyut dağılımı (A) ve hacme bağlı boyut dağılımı (B)..... | 29 |
| Şekil 5. 4 Demirklorür çözeltisine ait şiddete bağlı boyut dağılımı (A) ve hacme bağlı boyut dağılımı (B)..... | 30 |
| Şekil 5. 5 Demir klorür çözeltisinin UV-Vis spektrumu | 31 |
| Şekil 5. 6 Demir oksit NP çözeltisinin UV-Vis spektrumu | 32 |
| Şekil 5. 7 Demirklorür örneğine ait FT-IR spektrumu | 33 |
| Şekil 5. 8 Demiroksit nanopartikül örneğine ait FT-IR spektrumu | 33 |
| Şekil 5. 9 Kiraz ekstraktına ait FT-IR spektrumu | 34 |
| Şekil 5. 10 Nanopartiküllere ait SEM görüntüleri | 35 |
| Şekil 5. 11 Nanopartiküllere ait enerji dağılım X-ışını spektrometresi | 36 |
| Şekil 5. 12 Demir oksit nanopartiküllerinin XRD modeli. | 38 |
| Şekil 5. 13 Metilen mavisine ait kalibrasyon eğrisi..... | 39 |
| Şekil 5. 14 Zamana bağlı Metilen Mavisi giderimi | 42 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|--|-----------|
| Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar | 16 |
| Tablo 5.1. Sentezlenen nanoparçacıklara ait boyut ve PDI değerleri..... | 26 |
| Tablo 5.2. Tek bölgede yapılan EDX analizi sonucu elementel dağılım değerleri ... | 36 |
| Tablo 5.3. Demir oksit NP'lerin XRD modelinde elde edilen tepe nokta dereceleri | 37 |
| Tablo 5.4. Metilen mavisi çözeltilerine ait absorbands değerleri..... | 38 |
| Tablo 5.5. Metilen mavisi gideriminde kullanılan MB çözeltilerinin zamana bağlı absorbands değerleri..... | 40 |
| Tablo 5.6. Metilen mavisi gideriminde kullanılan MB çözeltilerinin 293nm'de zamana bağlı olarak ölçülen konsantrasyon değerleri | 41 |

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

NaOH: Sodyum Hidroksit

NP: Nanopartikül

SEM: Taramalı elektron mikroskopu(scanning electron microscope)

UV: Ultraviyole ışını (ultraviolet ray)

Nm: Nanometre

µm: Mikrometre

TEM : Transmisyon Elektron Mikroskobu (Transmission electron microscope)

XRD: X-Ray Diffraction(X-ışığı kırınım yöntemi)

FTIR: Fourier Transform Infrared (Fourier dönüşümlü kızılötesi)

rpm: Dakikadaki Devir

MM: Metilen mavisi

ÖZET
KİRAZ SAPI EKSTRESİ İLE YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ
KULLANILARAK DEMİROKSİT NANOPARTİKÜLLERİN
ELDESİ

Aynur ŞAHİN

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY

Ocak 2023, 60 sayfa

Nanopartiküller farklı şekil, boyut ve yapıya sahip 1 nm ile 100 nm arasında değişen boyutlarda malzemelerdir. Metalik nanopartiküller, saf metallere ve bunların bileşiklerinden oluşan optik, elektrik, katalitik, manyetik ve biyolojik aktiviteler gibi geniş bir dizi özellikleri ile tıpta tanı ve tedavide, ilaç salınım sistemlerinde ve atık su arıtmadaki uygulamaları ile oldukça ilgi görmektedir. Demir oksit nanopartiküller çevre kirliliğiyle mücadele edebilecek umut verici yapılardır. Çevresel iyileştirmede nano ölçekli sıfır değerlikli demire olan ilgi, nano ölçekli demirin geniş bir yüzey alanı/hacim oranına sahip olması nedeniyle artmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı yeşil sentez yöntemi ile kiraz bitki ekstraktlarını kullanarak demiroksit nanopartiküllerinin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve sentezlenen demiroksit nanopartikülleriyle metilen mavisinin atık sularda giderilmesi için adsorbant olarak kullanımını içermektedir. Bitki bazlı fitokimyasalların nanopartiküllerin genel sentezinde ve mimarisinde kullanılması, doğa bilimleri ve nanoteknoloji arasında yeşil nanoteknoloji olarak anılan önemli bir yaklaşım sunar. Bitki gövde veya yaprakları kullanılarak gerçekleştirilen yeşil sentez yöntemi hızlı, ekonomik ve basit bir yöntemdir.

Çalışma kapsamında yeşil sentez ile üretilen demiroksit nanopartiküller Ultraviyole spektrofotometresi, X-ışını kırınımı kristalografisi, Fourier transform infrared spektrofotometresi, Taramalı elektron mikroskobu, Zeta potansiyel boyut analizleri ile karakterize edilmiş ve metilen mavisinin demiroksit nanopartiküllerinin üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışma, biyojenik yaklaşımların önemini, biyoyumlu, çevre dostu ve ekonomik yeşil malzemelerin uygulamalardaki rolünü vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kiraz (*Prunus avium*), ekstraksiyon, nanoteknoloji, yeşil sentez, adsorpsiyon

ABSTRACT

OBTAINING IRON OXIDE NANOPARTICLES USING GREEN SYNTHESIS WITH CHERRY STAMEN EXTRACT

Aynur ŞAHİN

İstanbul Yeni Yüzyıl University, Science and Engineering Institute

Master Thesis, Biomedical Engineering Department

Supervisor: Associate Professor Kadriye KIZILBEY

January 2023, 60 pages

Nanoparticles are materials with different shapes, sizes between 1-100nm and structures. Metallic nanoparticles, with a wide array of properties such as optical, electrical, catalytic, magnetic and biological activities consisting of pure metals and their compounds, attract lots of attention with their applications in medicine, diagnosis and treatment, drug release systems and wastewater treatment. Iron oxide nanoparticles are promising structures that can deal with environmental pollution. Interest in nanoscale zerovalent iron in environmental rehabilitation is rising because nanoscale iron has a large surface area to volume ratio.

The aim of this thesis study is the synthesis and characterization of iron oxide micro and nanoparticles by using cherry plant extracts by green synthesis method and the use as an adsorbent for the removal of methylene blue in wastewater. The use of plant based phytochemicals in the general synthesis and architecture of nanoparticles offers an important approach among natural sciences and nanotechnology, referred to as green nanotechnology. The green synthesis method using plant stems or leaves is a fast, economical and simple method.

Within the scope of the study, the iron oxide micro/nanoparticles produced by green synthesis were characterized by Ultraviolet spectrophotometer, X-ray diffraction crystallography, Fourier transform infrared spectrophotometer, Scanning electron microscope, Zeta potential size analysis and the adsorption of methylene blue on iron oxide micro/nanoparticles was investigated. This study highlights the importance of biogenic approaches and the role of biocompatible, environmentally friendly and economical green materials in applications.

Keywords: Cherry (*Prunus avium*), extraction, nanotechnology, green synthesis, adsorption

1. GİRİŞ

Son yıllarda biyolojik ve biyomedikal uygulamalar için nanoteknoloji artan bir kullanıma sahiptir. Bu gelişmeler ilk olarak, nanoteknolojik alet ve cihazların araştırma ve geliştirmesinde; ikinci olarak, hücre ve moleküler biyoloji ile biyomedikal bilimlerde kullanılmıştır. Bu platform sayesinde fizik, kimya, mühendislik, biyoloji ve tıp dahil olmak üzere çeşitli disiplinlerden araştırmacılar, çok disiplinli araştırmalara doğru yönelmiştir. Yapılan bu işbirlikleri ile nanoteknolojinin biyolojik ve biyomedikal bilimlerdeki araştırmaları hız kazanmıştır. Son 100 yılda teknolojinin biyolojik ve biyomedikal araştırmaların ilerlemesinde ve kliniklerde ve hastanelerdeki nihai uygulamalarında her zaman önemli bir katkı rolü oynadığı görülmüştür. Dolayısıyla nanoteknolojinin de aynı rolü oynaması ve benzer katkılar sağlaması olağandır [1].

Nanoteknolojik araçların ve cihazların geliştirilmesi, daha önce imkansız olan hücreleri ve biyomolekülleri görüntülememizi ve araştırmamızı sağlayabilir. Mekanik, elektrik, manyetik ve/veya biyokimyasal uyarılara maruz kaldığında mikro, nano ve hatta piko ölçekli aralıktaki tek tek hücrelerin ve biyomoleküllerin dakika tepkileri kolayca karakterize edilebilmektedir. Aslında nanoteknoloji, bu tür herhangi bir test, deney veya uygulama için mevcut geleneksel makro ölçekli teknolojiye göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Avantajları, çok az miktarda material ve test ajanı kullanma, kısa analiz süresi, hassas ölçüm, doğruluk oranının artması, taşınabilirlik, tekrarlanabilirlik, daha kararlı nanoparçacık üretimi ve düşük maliyet olarak sıralanabilir [2].

Nanoteknolojinin tarihi, Richard Feynman'ın 1959 yılında "*Alta Çok Oda Var- There's Plenty of Room at the Bottom*" başlıklı bir konuşma yapmasına kadar dayanmaktadır. "Nanoteknoloji" terimi Norio Taniguchi tarafından "*Nano Teknoloji'nin Temel Kavramı Üzerine*" isimli makalede ilk defa 1974 yılında kullanılmıştır. Bu makalede, Nanoteknoloji bilimi malzemeleri nanometre düzeyinde (10^{-9} m) inceleyen teknoloji olarak tanımlanmıştır. Nanoteknoloji, malzemelerin nano boyutta sentezlenmesi, karakterize edilmesi, gerçekleşen fiziksel ve kimyasal değişimlerinin incelenmesi ve daha büyük yeni yapı modellemelerinin tasarlanmasına olanak sağlayan bir bilim dalıdır. Malzeme nanoboyutta

sentezlendiğinde yüzey/hacim oranı, fiziksel, kimyasal, optik, elektrik, manyetik ve kuantum özellikleri değişmektedir [3]. Doğal veya sentetik yapıdaki karbon, metal, metal oksitler ve organik madde gibi yapılardan oluşan makro veya mikro büyüklükteki malzemelerden daha üstün özellikler sergileyen çözünmüş, enkapsüle edilmiş veya adsorbe haldeki etkin maddeyi açığa çıkaran nano boyutlu parçacıklara “nanopartikül” denilmektedir. Nanopartikül terimi ilk olarak Yunanca’ da “cüce veya küçük” anlamına gelen “nano” kelimesinden türetilmiştir. Nanopartiküller (NP) boyutları 100 nm’ den daha küçük olan nano ölçekli materyaller olarak tanımlanmaktadır. Kazandıkları üstün özellikler sayesinde daha hassas ve hızlı analizler yapılabilme imkanı sağladıkları için kimya, biyoteknoloji, tarım, iletişim, savunma, elektronik, enerji, çevresel iyileştirme, ağır sanayiler, malzeme bilimi, tıp, mikrobiyoloji, optik ve çeşitli mühendislik alanlarında yaygın bir kullanıma sahiptir.

Nanopartiküllerin sentezi için, mekanik öğütme, nanolitografi, lazer ablasyon, püskürtme, termal bozunma, sol-jel, spinning, kimyasal buhar biriktirme (CVD), piroliz, gibi farklı kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yapıların sentezinde pH, sıcaklık, konsantrasyon, ışık, çalkalama ve reaksiyon süresi gibi değişkenler şekil ve boyutları üzerinde oldukça büyük etkiye sahiptir. Kimyasal ve fiziksel yöntemlerle gerçekleştirilen sentezlerde istenmeyen bazı yan etkiler oluşabilmektedir. Bunların en başında toksik etki gelmektedir. Sentez yöntemlerinin neden olduğu toksik etkiyi en aza indirmek için araştırmacılar biyolojik yöntemlere başvurmuşlardır. Yeşil sentez olarak da isimlendirilen bu sentez yöntemlerinde toksisite oluşturan organik çözeltiler yada kimyasal ajanlar kullanılmamaktadır [4]. Yeşil sentez yönteminde bakteri, mantar, maya, alg, virus ve bitki gibi canlı organizmalar nanopartikül sentezinde kullanılmaktadır. Nanopartikül sentezinde de basit, maliyeti düşük ve çevre dostu olan yeşil sentez kullanılmaktadır [5-7].

Bu tez çalışmasında, kiraz sapı ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle demiroksit nano yapılarının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ekstraksiyon sonucu elde edilen bitki metabolitleri, metal iyonlarının nanopartiküle indirgenmesinde ve stabilize edilmesinde önemli bir rol oynamıştır. Metal ve metal oksit nanopartiküller, organik kirleticilere karşı olan reaktiviteleri, çeşitli bileşikleri parçalama ve adsorban olarak kullanılma potansiyelleri nedeniyle, son yıllarda atıksuların arıtılması ve temiz su hazırlama işlemlerinde artan bir ilgiye sahiptir. Bu çalışma kapsamında yeşil

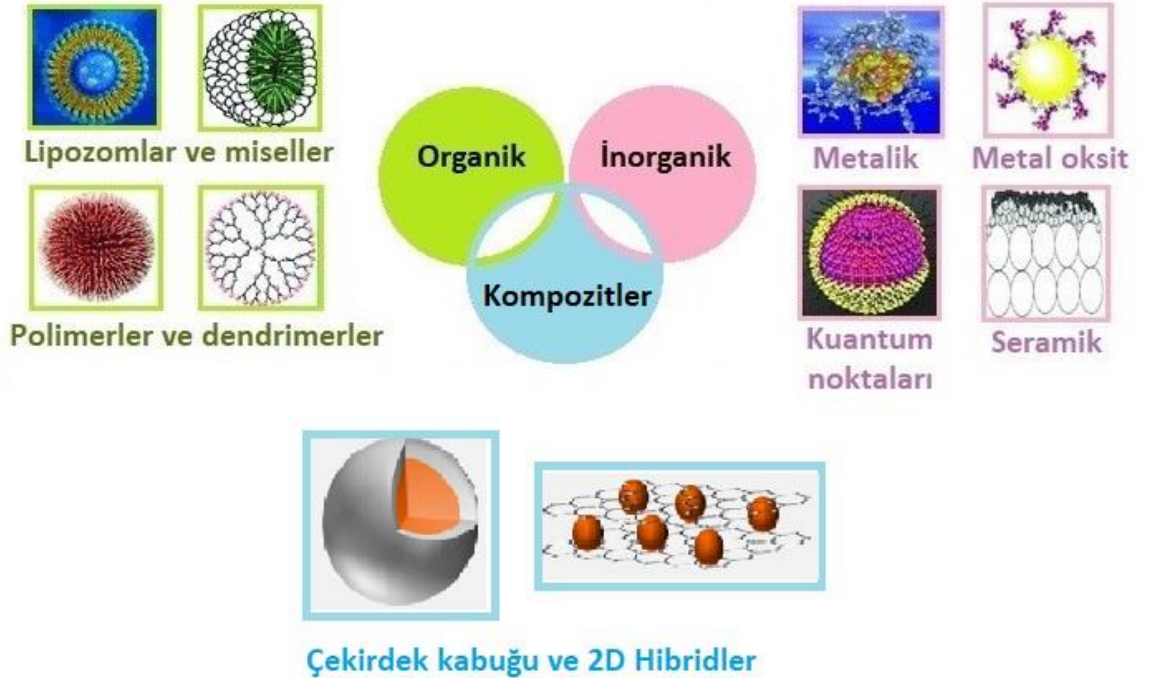
sentez ile sentezlenen ve karakterize edilen demiroksit parçacıklarının metilen mavisini adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda demiroksit nano yapılarının tekstil atık sularında potansiyel nano adsorbentler olarak kullanılabileceği ifade edilebilir.



2. NANOPARÇACIKLAR

2.1. Nanopartiküllerin Sınıflandırılması

Ayarlanabilir fizikokimyasal özelliklere sahip nano ölçekteki mühendislik malzemelerinde artan bilgi birikimi ve sürekli ilerleme, NP'lerin tıp sektörü de dahil olmak üzere günlük hayatımızın çeşitli alanlarında vazgeçilmez bir şekilde uygulanmasına yol açmıştır. Kanser hastalıkları dahil olmak üzere çeşitli hastalıkların mevcut tedavisinde ve görüntülenmesinde devrim yaratma potansiyeline sahip olan NP'ler, yalnızca işlevsiz hücresel yolların erken saptanmasına izin vermek için biyoalgılama ve biyogörüntüleme için değil, aynı zamanda terapötik amaçlar için de geliştirilmiştir. Küçük hacimlerine kıyasla yüksek aktif yüzey alanlarına dayalı olarak, NP'ler yalnızca terapötik (biyo) moleküller için mükemmel taşıyıcılar olarak hizmet etmezler, ayrıca bileşime bağlı olarak, genellikle hücre içi izleme veya terapötik kullanımlarına izin veren doğal özelliklere sahiptirler. Biyomedikal uygulamalar için tasarlanan NP'ler Şekil 2.1'deki gibi organik, inorganik ve daha karmaşık kompozit yapılar dahil olmak üzere çok çeşitli malzeme sınıflarını içermektedir.



Şekil 2. 1 Nanopartiküllerin yapısal olarak sınıflandırılması [8]

2.1.1. İnorganik Nanopartiküller

Organik benzerleriyle karşılaştırıldığında, inorganik NP'ler biyolojik ortamda yüksek mekanik dayanıklılık ve kimyasal kararlılık sunmaktadır. Bu nedenle enzimatik bozunmaya ve biyolojik sıvılar yoluyla parçalanmaya karşı çok dirençlidir. Ayrıca, elde edilen boyut, morfoloji ve bileşim üzerinde yüksek kontrol ile imal edilmeleri, belirli biyomedikal uygulamalarda kullanımları için gerekli olan istenen elektriksel, optik ve manyetik özelliklere sahip hassas nanoplatformların özel tasarımına izin vermektedir. Ayarlanabilir boyut, morfoloji ve gözeneklilik, silika NP'leri, ilaç dağıtım uygulamaları için tüm inorganik taşıyıcı malzemeler arasında baskın hale getirmiştir. Yüklü moleküllerin ışık, sıcaklık, ultrason veya pH gibi endojen veya eksojen uyarılar üzerine kontrollü ve sürekli salımının ardından gözenekli yapılarında yüksek yükte taşıyıcı moleküllerinin verimli bir şekilde tutulması, mezogözenekli silika nanoyapıları oldukça umut verici dağıtım araçları haline getirmiştir. Ayrıca, inorganik NP'ler genellikle lipit veya polimer türevli parçacıklarla karşılaştırıldığında daha az biyoyoumlu olarak tasvir edilirken, gözenekli silika parçacıklarının bozunma mekanizması ayrıntılı olarak incelenmiş ve silisik asidin biyoyoumlu ve temizlenebilir bozunma ürünü olduğunu ortaya çıkarmıştır [9].

Metal oksit ve metal bazlı nano boyutlu parçacıklar gibi bileşimlerinde karbon atomu olmayan NP'ler inorganik NP'ler olarak sınıflandırılır. Kadmiyum (Cd), alüminyum (Al), bakır (Cu), kobalt (Co), altın (Au), demir (Fe), gümüş (Ag), çinko (Zn) ve kurşun (Pb) gibi metaller ünlüdür. Bu kategoride rapor edilmiştir. Genişletilmiş yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzeydeki yük yoğunluğu, silindirik ve küresel şekil, renk, amorf ve kristal yapılar dahil olmak üzere boyutlarına ve özelliklerine göre benzersiz özelliklere sahiptirler. Hava, ısı, güneş ışığı ve nem gibi çevresel faktörler de NP özelliklerini etkiler. Bazı metallerin oksit yapma eğilimi daha yüksek olduğundan, özelliklerini geliştirmek amacıyla oksitleri hazırlanır. Oda sıcaklığında oksijen (O₂) bulunan demir, demir NP'lere kıyasla daha iyi reaktif özelliklere sahip demir oksit (Fe₂O₃) oluşturmak üzere aniden oksitlenir. Titanyum oksit (TiO₂), silikon oksit (SiO₂), çinko oksit (ZnO), manyetik demir cevheri (FeO₄), demir oksit (FeO₃), alüminyum oksit (Al₂O₃) gibi gelişmiş özelliklere, verimliliğe ve metal oksitin daha yüksek reaktivitesine sahip NP'ler sentezlenir.

Bir literatür çalışması, bu tür NP'lerin metal NP'lerden daha olağanüstü özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [10].

Demir vücudumuzda temel bir element oluşturduğundan ve demir oksit nanoyapıları tarafından salınan demir iyonlarının doğal hücre metabolizmasına yeniden dahil edildiği gösterildiğinden, inorganik taşıyıcılar arasında özel bir yeri vardır. Demir oksit NP'lerin süperparamanyetik davranışı ve katalitik aktivitesi, onları, 'nanozimler' olarak adlandırılan enzim mimetikleri de dahil olmak üzere çok çeşitli biyomedikal uygulamalar için oldukça ilginç bir malzeme sınıfı haline getirmiştir. Olağanüstü optik ve plazmonik özelliklerinin yanı sıra yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle yoğun araştırma konusu. Büyüklük ve şekle bağlı yüzey plazmon rezonansının (SPR) oluşumu, çubuk şekilli, yıldız şekilli ve nanokabuklar dahil olmak üzere çeşitli boyut ve şekillerde altın NP'lerin üretilmesine yol açmıştır. Görüntüleme uygulamalarının yanı sıra, ışığın özgül soğurulması ve ardından ısı enerjisine dönüştürülmesi, bu parçacık türünü, fototermal terapi (PTT) adı verilen bir süreç olan kanser hücrelerinin ısıyla çıkarılması için özellikle ilgi çekici hale getirerek teşhis ve tedavide eş zamanlı kullanımlarına izin vermiştir. Karbon nanotüpler veya lantanit katkılı NP'ler gibi diğer yakın kızılötesi yayan yapılar da aynı şekilde biyogörüntüleme ve PTT uygulamaları için yararlıdır. Ancak, potansiyel toksisiteleri şu ana kadar klinik deneylerdeki kullanımlarını sınırlamıştır [9].

2.1.2. Organik Nanopartiküller

Polimerik olduğu kadar misel, lipozomal ve yüksek oranda dallanmış dendrimerik yapılar içeren organik NP' ler, özellikle ilaç dağıtım uygulamaları için biyotıpta giderek daha önemli hale gelmiştir [9]. Ferritin, lipozomlar, miseller ve dendrimerler, ışığa ve ısıya maruz kaldıklarında yüksek hassasiyete sahip polimerler veya organik nano boyutlu parçacıklardır. Bu farklı özelliklerden dolayı, araştırmacıların ilaç dağıtımını için organik bazlı NP'leri tercih etmeleri çok daha iyi bir alternatiftir. Stabilitesi, ilaç taşıma kabiliyeti ve adsorbe eden veya yakalayan ilaç spesifikliği, onları bir ilacın aktif bileşenlerinin verilmesi için etkili ve potansiyel araçlar haline getirir. Bu NP'lerin kendine özgü yüzey morfolojisi, boyutu, şekli ve bileşimi vardır. Organik NP'ler, aktif bileşenleri, hedeflenen ilaç dağıtım sistemi içindeki belirli eylem bölgesine enjekte etmek için kullanılır [10].

Tıbbi amaçlar için kullanılan çok çeşitli polimer bazlı nanoyapılar arasında, polistiren gibi biyolojik olarak parçalanamayan polimerler veya poli(metilmetakrilat)

(PMMA), kronik toksisitenin yanı sıra enflamatuar reaksiyonlar da göstermektedir. Bu nedenle, günümüzde, önde gelen seçenekler, poli(laktik asit) (PLA), poli(laktik-ko) -glikolik) asit (PLGA) ve kitosan veya dekstranlar gibi polişekerlerdir. Terapötik moleküllerin korumalı iletimi ile ilgili olarak, çoklu ilaç türlerinin kapsüllenmesine izin veren hidrofobik ve hidrofilik alt yapılara sahip olduklarından, hücresel çift katmanlara benzeyen lipozomlar oldukça etkili taşıyıcı sistemler olarak kabul edilmektedir. Esas olarak lipid seçimine ve hazırlama yöntemine dayanan ayarlanabilir fizikokimyasal özellikleri ve yüksek biyoyumlulukları, 1995 yılında ilk FDA onaylı nano ilaca, doksorubisin yüklü lipozom olan Doxil®'e yol açmıştır. Hücrelerle spesifik etkileşim sağlamak için, organik NP' ler genellikle biyomoleküllerle işlevselleştirilebilir. Alternatif olarak, doğal biyomoleküler yapı taşlarının kendi kendine montajı, hücreye nüfus eden peptidler (cell penetrating peptides) dahil olmak üzere proteinler, oligonükleotidler ve peptitlerden oluşan organik NP'lerin oluşumu için kullanılmıştır [9].

2.1.3. Kompozit NP'ler

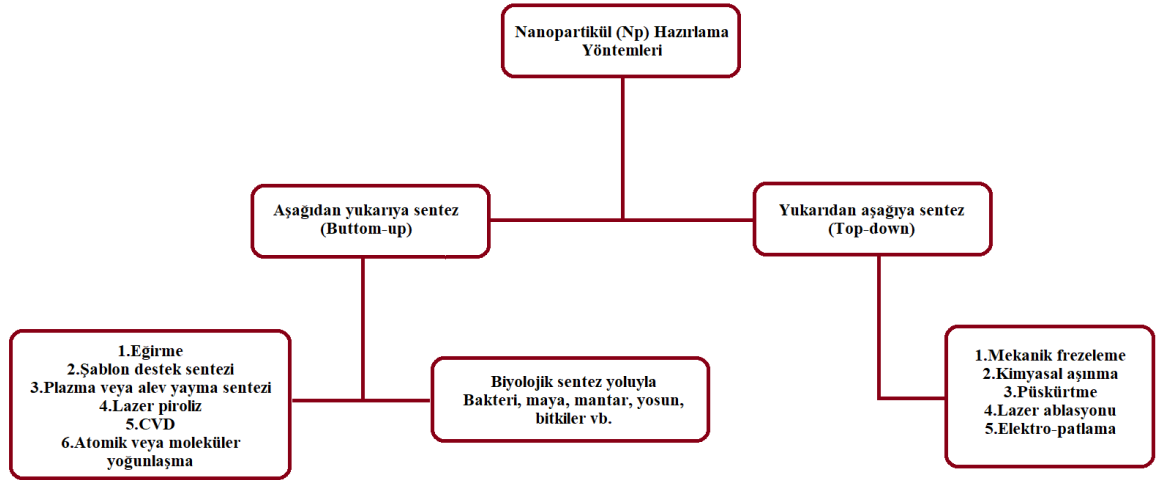
Çekirdek-kabuk veya hibrit yapılar gibi çok bileşenli bir parçacıkta birkaç malzemenin kombinasyonu, tek bileşenli yapıların sınırlamalarının üstesinden gelen nanoplatformların üretilmesine izin vermektedir. Aslında, kompozitler genellikle tek tek malzemelerle karşılaştırıldığında üstün çözünürlüğe ve biyoyumluluğa sahiptir. İnorganik-inorganik kompozitler alanında silis kaplamalar hakim olsa da, örneğin metal veya metal oksit nanoparçacıklarla modifiye edilmiş silikon nano yapıların kombinasyonları, son zamanlarda biyoalgılama uygulamaları için oldukça ilginç özellikler göstermiştir. Ayrıca, birçok çok bileşenli parçacık, örneğin polimer kapsüllü manyetik parçacıklar veya antimikrobiyal aktiviteye sahip metalik nanoparçacıklar ve biyobozunur polisakkaritler kullanılarak organik ve inorganik malzemelerin avantajlı özelliklerini birleştirir. Bu tür çekirdek-kabuk yapıları, biyomoleküllerle dekorasyon için kimyasal olarak aktif bir yüzey sağlarken, potansiyel olarak toksik çekirdek iyonlarının sızmasını önlemede faydalıdır. Hibrit nano-kolloidlerin oluşumu, çekirdek NP oluşumundan sonra post-sentetik kapsülleme aşaması olarak veya NP sentezi sırasında gerçekleştirilebilir. Alternatif olarak, küresel nanoparçacıklara, grafen oksit gibi iki boyutlu yapılardan oluşan çok bileşimler ve inorganik veya organik nanoparçacıklar, benzersiz teranostik performanslarına dayalı olarak geliştirilmiştir [9].

2.2. Üretim Yöntemleri

2.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım (Top Down)

Büyük moleküllerden başlayarak küçük yapılara ayrıştırılan yıkıcı bir yaklaşım kullanılmaktadır (Şekil 2.2). Mekanik aşındırma, elektro patlama, dağlama, ısıl (termik) yöntem, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, gaz atomizörü, yüksek enerji, litografi, aşırı ultraviyole (EUV) ve yumuşak litografi (desenleme) bu yönetime verilen örneklerdir. Büyük malzemeden mikroskopik seviyeye ulaşana kadar çalışma devam eder.

Nanopartiküllerin hazırlanması, farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerle başlangıç materyalinin boyut küçültülmesine dayanmaktadır. Bu yöntemle ilgili en büyük problem, nanopartiküllerin yüzey kimyası ve fizikokimyasal özelliklerindeki değişimdir.



Şekil 2. 2 Nanopartikül hazırlama yöntemleri [11].

2.2.2. Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı

Evrende kendiliğinden oluşan nanoyapıların hepsi aşağıdan yukarıya yöntemiyle oluşmaktadır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı kullanan nanopartikül sentezi, atomların, moleküller veya küçük parçacıkların birleştirilmesi gibi küçük moleküllerden nanopartiküllerin oluşumuna dayanır (Şekil 2.2). Bu yöntemde ilk olarak nanopartiküllerin yapıtaşları oluşturulur ve daha sonra nanopartikülü üretmek için bir araya getirilir. Atomik veya moleküler yapıları büyütme amacıyla kimyasal

reaksiyonlarla parçacıklar oluşturulmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD),sol jel yöntemi, kimyasal indirgeme (redüksiyon) yöntemi, hidrotermal sentez yöntemi,lazer piroliz yöntemi, birlikte çöktürme yöntemi, mikroemülsiyon yöntemi ve yeşil sentez yöntemi, aşağıdan yukarıya yaklaşım yöntemleridir [11].

2.3. Nanopartiküllerin Uygulama Alanları

2.3.1. Biyomedikal Alandaki Uygulamaları

Nanoteknoloji, hastalık teşhisi, ilaç tasarımı ve ilaç dağıtım alanlarındaki son teknolojik gelişmelerde merkezi bir rol oynamaktadır. Nanomalzemelerin özellikle teşhis, ilaç dağıtım sistemlerinde, protezlerde ve implantlarda önemli uygulamaları vardır. Hastalık tedavisine, teşhise, izlemeye ve biyolojik sistemlerin kontrolüne yönelik nanoteknolojik uygulamalar 'nanomedicine' olarak adlandırılmıştır. Nanotibbin farklı alanlarındaki Ar-Ge çalışmalarının, yakın gelecekte hastalık tanı ve tedavi yaklaşımlarında devrim yaratması beklenmektedir. Nano boyutlu kontrast maddelerin, biyolojik süreçleri moleküler düzeyde anlamada ilerlemelere yol açması beklenmektedir. İlaç dağıtımına yönelik nanomedikal yaklaşımlar, ilaç dağıtımını iyileştirmek ve ilaç etken maddesinin biyoyararlanımını arttırmak için nano ölçekli parçacıklar veya moleküller geliştirmeye odaklanır. Biyosensörler, biyomedikal cihazlar ve nanomalzemeler kullanan biyoyakıt hücreleri gibi biyo-tahlil uygulamalarına özel önem verilmiştir. Nanorobotik ve nanomanipülasyon teknolojileri, nihayetinde nano ölçekli malzemeleri hareket ettirmeye ve manipüle etmeye ve bunları nano ölçekli robotik gibi nano sistemlerde birleştirmeye izin vermektedir. Nano ölçekli malzemeler biyomedikal cihazlara iyi bir şekilde entegre olabildiği için çoğu biyolojik sistem aynı zamanda nano boyutludur. Bu nanoteknoloji ürünlerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan malzemeler inorganik ve metal nanoparçacıklar, karbon nanotüpler, lipozomlar ve metalik yüzeylerdir. Yüzey kimyası (bileşim), yüzey fiziği (topografi ve pürüzlülük), yüzey termodinamiği (ıslanabilirlik ve serbest enerji) ve toksikolojik etkileri nanomalzemelerin özel uygulamalarını belirler [12].

2.3.2. Gıda Alanındaki Uygulamaları

Nanoteknoloji, gıda ve yem işlemede üretim, paketleme dahil her düzeyde kullanılabilir ve farklı gıda malzemeleri arasındaki yapının, özelliklerin ve etkileşimlerin değiştirilmesine izin vererek, gelişmiş tat, doku, renk, tazelik ve stabiliteye sahip yeni gıdaların geliştirilmesine olanak tanır. Gıdadaki uygulamalarıyla ilgili olarak, nanomalzemeler, raf ömrünü artırmak ve kontaminasyonları önlemek için geleneksel gıda işleme teknolojilerinden daha iyi performans göstererek yüksek kaliteli, daha sağlıklı ve daha güvenli gıdaların nicel ve nitel gelişimine öncülük etme yeteneğine sahiptir. Birçok gıda, işleme sırasında akış özelliklerini, lezzetini, stabilitesini ve rengini geliştirmek ve gıdanın raf ömrünü uzatmak için nanopartiküller kullanır. Örneğin, alüminosilikat bileşikler gibi topaklanma önleyici maddeler genellikle toz veya granüle edilmiş işlenmiş gıdalarda kullanılır. Buna karşılık, anataz titanyum dioksit, şekerlemelerde, soslarda ve peynirlerde yaygın olarak bulunan bir gıda parlatici ve beyazlatıcı bileşendir. Gıda kalitesinin, güvenliğinin ve sağlık etkilerinin iyileştirilmesine katkıda bulunan artan sayıda yenilik öngörülmektedir. Nanoteknoloji, akıllı veya akıllı paketleme alanında da yeni fırsatlar sunmaktadır. Örneğin, elektriksel olarak iletken polimer bazlı malzemelerin kullanılarak “akıllı” etiketler oluşturmak, gıda saklama koşulları ve kalitesinin izlenmesinde büyük önem taşır. Nanoteknoloji, yeni veya değiştirilmiş özelliklerin eşlik ettiği “yeni bir boyut” sağladığı için birçok mevcut malzemeye atfedilen, aynı zamanda yeni bir malzemenin üretimi için de başarıyla kullanılabilir [13].

2.3.3. Çevre Uygulamaları

Çevresel uygulamalarda, karbon malzemeler, nanokatalistler, nanoyapılı kaplamalar, nano katkı maddeleri, nanokompozitler, nanomalzemelerin karakterizasyonu, kirletici uzaklaştırma, korozyona dayanıklı kaplamalar, atık su arıtma, tehlikeli kirleticilerin uzaklaştırılması, emisyon kontrol teknolojileri, otomotiv endüstrisinden korozyon korunması, çevre sensörleri, kirlilik kontrol teknolojileri konuları nanomalzeme kullanımının en iyi örnekleridir [14].

Nanoteknoloji kullanılarak nanokompozitlerin üretimi, ağır metal parçaların yerini alabilen ve ekipman parçalarının ağırlığını önemli ölçüde azaltabilen ve sonuç olarak enerji tüketimini önemli ölçüde azaltan ve nihayetinde hava kirliliğini azaltan oldukça dayanıklı ve hafif hammaddelerin üretilmesine yol açmıştır. Ayrıca karbon

bileşiminin salınımını azaltmak ve enerji tasarrufu sağlamak, nanoteknoloji kullanılarak yarı iletken üretim teknolojisi kullanılmasının sonuçlarıdır.

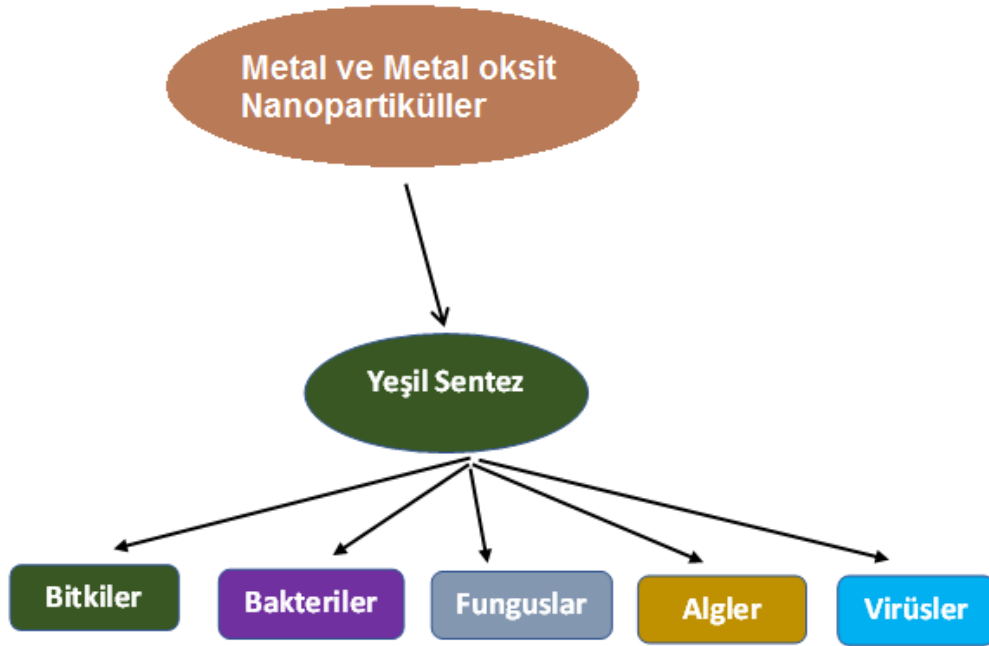
Nanomalzemeler alanında herhangi bir mevzuat yapılmadan önce nanoproses süreç ve ürünlerinin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri hakkında çok sayıda bilgi edinilmelidir [15].

Nanoteknoloji, çok çeşitli çevresel sorunlara yenilikçi çözümler sağlamak için muazzam bir potansiyele sahiptir. Bunlar, kirliliği azaltmak, su arıtma, çevresel algılama, iyileştirme ve alternatif enerji kaynaklarını daha uygun maliyetli hale getirmek için geliştirilmiş yöntemleri içerir. Hava, su ve atık su alanında, nanoteknoloji kirleticileri uzaklaştırma ve tespit etmede yüksek verimliliğe sahiptir. Nano-adsorbanlar, nano-filtrasyon, nano-fotokatalistler, manyetik nanopartiküller ve nanosensörler, su ve atık su, hava ve kirletici tespiti için nanoteknoloji kullanılarak geliştirilen yöntemlerden bazılarıdır.

Nanoteknolojinin çevresel kirleticileri yok etme ve kontrol etme ve bunların yayılmasını önleme ve arındırma yetenekleri göz önüne alındığında, yeşil teknoloji ve sürdürülebilir kalkınmayı sağlamak için etkili bir araç olarak kabul edilebilir [14]. Tasarlanmış nanomalzemelerin benzersiz özellikleri, bu yeni teknolojilerin çevresel zorluklarını sürdürülebilir bir şekilde karşılamasını sağlar [16].

3. YEŞİL SENTEZ

Yeşil sentez olarak da bilinen biyolojik sentez; yüksek basınca, yüksek sıcaklık değerlerine ve toksik kimyasallara gerek duyulmadan nanoparçacıkların kolay ve ekolojik olarak elde edilmesinde kullanılan pratik bir yöntemdir. Güvenilir, sürdürülebilir ve çevre dostu sentez prosedürleri oluşturarak istenmeyen veya zararlı yan ürünlerin üretimini önlemek için yeşil sentez gereklidir. Yeşil sentez ile kimyasal ve fiziksel yöntemlere alternatif olarak, bitki parçaları ve özleri kullanılarak metal nanopartiküller sentezlenebilir. Yeşil sentezin zaman alıcı süreç ve tekrarlanabilirlik gibi bazı dezavantajları olsa da, sürdürülebilir ve çevre dostu sentez prosedürlerinin oluşturulması yoluyla istenmeyen veya zararlı yan ürünlerin oluşmasını önlemek için güvenilir bir yaklaşımdır [17]. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi bu yöntemde bitkiler, algler, bakteriler, maya, mantarlar vb. kullanarak sentez işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 3. 1 Yeşil sentez ile metal oksit nanoparçacıkların sentezi [18]

Bitki özleri, sentez sürecinde metalik tuzları NP'lere indirger ve sentezlenen NP'lerin toplanmasını engelleyen stabilize edici ajanlar olarak işlev görür. Bitki özlerinin yapısı terpenoidler, fenoller, proteinler veya karbonhidratlar gibi farklı metabolitlerden oluşur. Bu bileşikler, NP biyosentezini gerçekleştirmek için ekstrakt kapasitesinden doğrudan sorumludur. Her ekstrakt, farklı konsantrasyonlarda farklı

indirgeyici ve stabilize edici ajanların kombinasyonunu içerir, bu nedenle ekstrakt bileşimi, sentezlenen NP'lerin özelliklerini belirler [18]

Bu tezde sentezlenen demir oksit nanoparçacıklarının sentezi için bu yeni yeşil yöntem, indirgeyici olarak bitki özlerinin kullanımına dayalı olarak geliştirilmiştir. Son yıllarda NP uygulamalarının artması yeşil sentetik yolların geliştirilmesine yol açmıştır. Bu çalışmada, çevre dostu prosesler oluşturmak için toksik olarak üretilmiş NP'ler ve tehlikeli yan ürünler üreten yöntem ve reaktiflerin kullanılmasından kaçınılmıştır. Metallerin detoksifikasyonu, indirgemesi ve birikimi için büyük potansiyele sahip olan bitkiler, metal kaynaklı kirleticilerin giderilmesinde umut verici, hızlı ve ekonomiktir.

3.1. Yeşil Sentezle Nanopartikül Üretiminde Kullanılan Bitkisel Ekstraktları

Bitkinin yaprak, kök, sürgün, taç yaprağı, meyve ve kabuk gibi yapıları taze veya kurutulmuş olarak özüt hazırlamak için kullanılır. Kurutulmuş bitki ihtiyaç duyulana kadar oda sıcaklığında uzun süre saklanabilir. Ayrıca, bitki bileşenlerinde değişikliklere yol açan mevsimsel değişikliklerin etkileri, kurutulmuş malzemeler kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Sıcaklık, özütün yoğunluğu, metalik iyonların yoğunluğu ve pH gibi değişkenler, NP'lerin boyutunu ve morfolojisini etkileyebilmektedir. Bitki aracılı biyosentezin avantajları, kolaylık, güvenlik, ekonomik, indirgeyici metabolitler içermesi, hızlı sentez, çevre dostu, kararlı nanoparçacık eldesidir. Bitkiler kendilerini mikroorganizma, otçul ve böcek zararlılarına karşı korumak için benzersiz özelliklere sahip ketonlar, fenoller, flavonoidler, polifenoller, terpenoidler, alkaloidler ve uçucu yağlar gibi aromatik bileşikleri sınırsız üretme kapasitesine sahiptir. Bu bileşenler antibakteriyel, antifungal, antidiyareik ve antihelmintik gibi farklı biyoaktiviteler sergilemektedir [19, 20].

3.2. Prunus avium L. (Tatlı Kiraz)

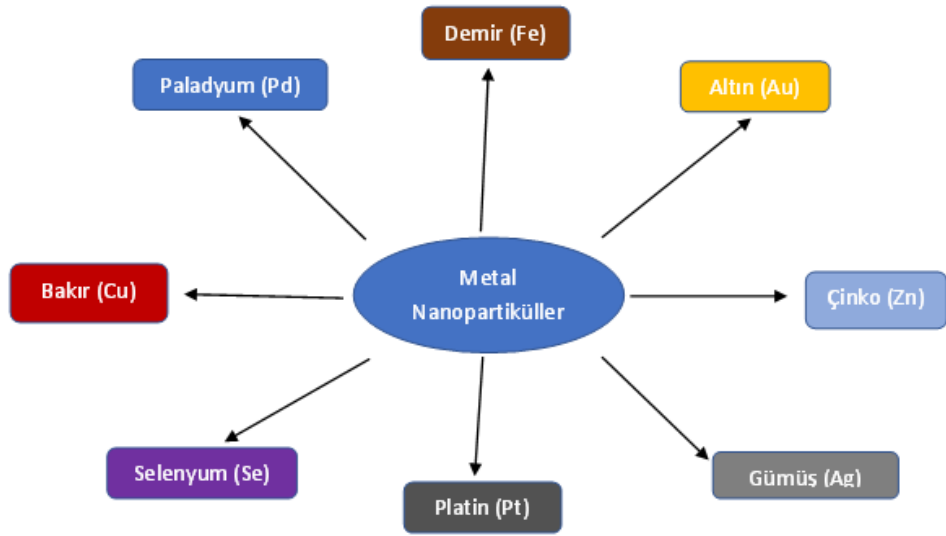
Kiraz meyvesi, şeftali, kayısı ve erik içeren Rosaceae familyasına aittir. Birçok türde bulunur, yaygın olarak yenen iki tür yabancı veya tatlı kiraz Prunus avium ve vişne Prunus cerasus'tur [21]. Tatlı kiraz (Prunus avium L.), hem sofralık meyve hem de birçok besin ve fitokimyasalın mükemmel bir kaynağıdır. Ayrıca fenolik bileşikler, şekerler ve organik asitler için iyi bir kaynaktır. Fenolik bileşikler meyve, sebze ve

içeceklerde doğal olarak bulunan ve toplam antioksidan aktiviteye katkıda bulunan ikincil metabolitlerdir. Meyveler arasında kirazlar, acılık ve burukluk gibi renk ve duyuşal özelliklerinden de sorumlu olan fenolik bileşiklerin önemli bir kaynağı olarak kabul edilir. Kiraz fenolleri, hidroksisinnamik asitler ve hidroksibenzoik asitler gibi flavonoid olmayan bileşiklere ek olarak flavonoidleri (antosiyantinler), flavan-3-oller ve flavonollerini içerir. Tatlı kirazlarda en bol bulunan fenolikler antosiyantinlerdir. Tatlı kirazlardaki başlıca antosiyantinler, peonidin-3-O-rutinosit ve glukozit ile birlikte siyanidin'in 3-O-glukozit ve 3-O-rutinositinin yanı sıra çok daha düşük miktarlarda bulunan pelargonidin-3-O-rutinosid içerir. Tatlı kirazlar da fenolik asitler açısından zengindir. En bol bulunan fenolik asitler, tatlı kirazlardaki hidroksisinnamik asidin (neoklorojenik asit) kafeik asit türevleri ve p-kumarik asit türevleridir (3'-p-kumaroilkinik asit). Flavonoller ve flavan-3-oller, kateşin, epikateşin, kuersetin 3-glukozit, kuersetin 3-rutinosid ve kaempferol 3-rutinosid içeren tatlı kirazlarda vardır. Son yıllarda tatlı kirazlardan elde edilen fenolik bileşiklere daha fazla dikkat çekilmiştir ve bazı yayınlar kiraz sularının antioksidan kapasitesinde önemli bir rol oynayabileceğini öne sürmüştür [22] .

3.3. Yeşil Sentez Yöntemi ile Demiroksit Nanopartiküllerin Sentezi

Metalik nanopartiküller inorganik tabanlı malzemelerdir. Eşsiz ve geniş fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarına ek olarak gelişmiş kimyasal, elektrik, optik, termal, mekanik, elektromanyetik ve yüzey özelliklerine de sahiptirler. Sahip oldukları geniş yüzey alanları, kontrol edilebilir boyut ve morfolojileri ile yüzey modifikasyonları mümkündür.

Metal nanoparçacıklar, ultraviyole görünür bölgede yüzey plazmon rezonans emilimine sahiptir. Öne çıkan antibakteriyal ve UV-bloke edici özellikleri ile biyomedikal uygulamalarda, tıpta ve kozmetik alanında kullanılmaktadır (Şekil 3.2) [23].



Şekil 3. 2 Metal nanopartiküllerin biyoteknolojideki uygulama alanları [23]

Metal nanopartiküller arasında demir nanopartiküller (FeNP); biyosensörler, ilaç dağıtımı ve atık su arıtımındaki uygulamaları nedeniyle ilgi çeken araştırma konularından biri haline gelmiştir. Yüksek yüzey alanı, elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olmanın yanı sıra manyetik özelliklere de sahiptirler. Bu nedenle manyetik nanopartiküller olarak da bilinirler.

Antibakteriyel ve antimikrobiyal özelliklere sahip FeNP nanopartiküllerin biyomedikal uygulamalarının yanı sıra çevresel iyileştirme için kullanılan gelecek vaadeden ajanlar olarak kullanıldığı literatürde gösterilmektedir. Çevresel iyileştirme uygulamaları için demir nanopartiküllerinin ortaya çıkışı; manyetik duyarlılık, toksik olmama ve su ile reaksiyonda ikili redoks yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Demir oksit terimi, Fe(II) veya Fe(III) kasyonlarından, O_2 veya OH^- anyonlarından oluşan oksitleri, hidroksitleri ve oksihidroksitleri kapsamaktadır. Manyetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) ve hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) en bilinen demir oksit formları gibi demir oksit nano adsorbanları, çevresel veya endüstriyel atıklardan çeşitli kirleticilerin giderilmesi için araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

| Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar | Cihazların Markaları |
|---|------------------------------|
| Hassas Terazı | DESİS Marka Model NHB |
| Rondo cihazı | IKA A 11 basic |
| Manyetik karıştırıcı (ıstıcılı) | Wise Stir MSH-20A |
| Santrifüj | NÜVE Marka NF 800 |
| Etüv | Wise Ven Fuzy Control System |
| pH metre | HANNA instruments |
| Pipet | ACHEM |
| UV-VIS Spektrofotometre | SHIMADZU- UV mini -1240 |
| FT-IR Spektrofotometre | SHIMADZU-Iraffinity-1S |
| XRD | Malvern PANalttical X'PERT |
| Zeta Potansiyel ve Boyut Ölçüm Cihazı | Malvern- Nano ZS |
| Elektron Mikroskopu | Zeiss EVO LS 10 taramalı |

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Sodyum hidroksit (NaOH) Chem Bio firmasından, demir (III) klorür (FeCl_3) Tekkim firmasından, %96,9' luk etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Tekkim firmasından ve metilen mavisi ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de HIMEDIA firmasından alınmıştır.

4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

NaOH Çözeltisi (1M): 20 gr sodyum hidroksit tartılarak 500 ml distile su ile oda sıcaklığında 20 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır [25].

Demir (III) klorür Çözeltisi (0,1M): 1,345 gr FeCl_3 tartılmış üzerine 50 ml distile su eklenerek oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır [25].

Kiraz Ekstraktı Hazırlanması: Ekstrakt (özüt), bitkilerin belirli bölgelerinden hazırlanan katı bir karışımdan damıtma, çözücü etkisi veya mekanik ayrılma gibi kimyasal veya fiziksel bir işlemle elde edilmektedir. Prunus avium (kiraz) bitkisi özüt hazırlamak için kullanılmıştır. Aktardan alınan bitki materyalimiz olan 200 gr kiraz sapı tartılmış 3 defa distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan kiraz sapsarı etüvde

80C' de 60 dk. kurutma kâğıdı üzerinde kurutulmuştur. Kurutulan kiraz sapları rondo ile toz haline getirilmiştir. 600 ml' lik behere, 500 ml distile su ve 200 gr toz halindeki kiraz sapı eklenip 80C' de 30 dk. kaynatma işlemi yapılmadan demlenmiştir [26].

Demlenen karışım Wattman No1 süzme kağıdı kullanılarak süzölmüş ve berrak bir ekstrakt elde edilmiştir. Deney için gerekli hacimde ekstrakt kullanıldıktan sonra kalanı buzdolabında 4C' de 24 saat muhafaza edilmiştir.

Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması: Metilen mavisi, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)- fenazotiyonyum klorür), etanolde ve kloroformda kolay çözünen koyu mavi renkte bir boyar maddedir. 0,625 mg metilen mavisi tartıldı. 25 ml distile su ile oda sıcaklığında (25C) karıştırılarak homojen bir çözelti elde edildi. Çözelti pH' sı 6-7 olarak ölçölmüştür [27].

4.4. Yeşil Sentez Yöntemi ile Partiköllerin Eldesi

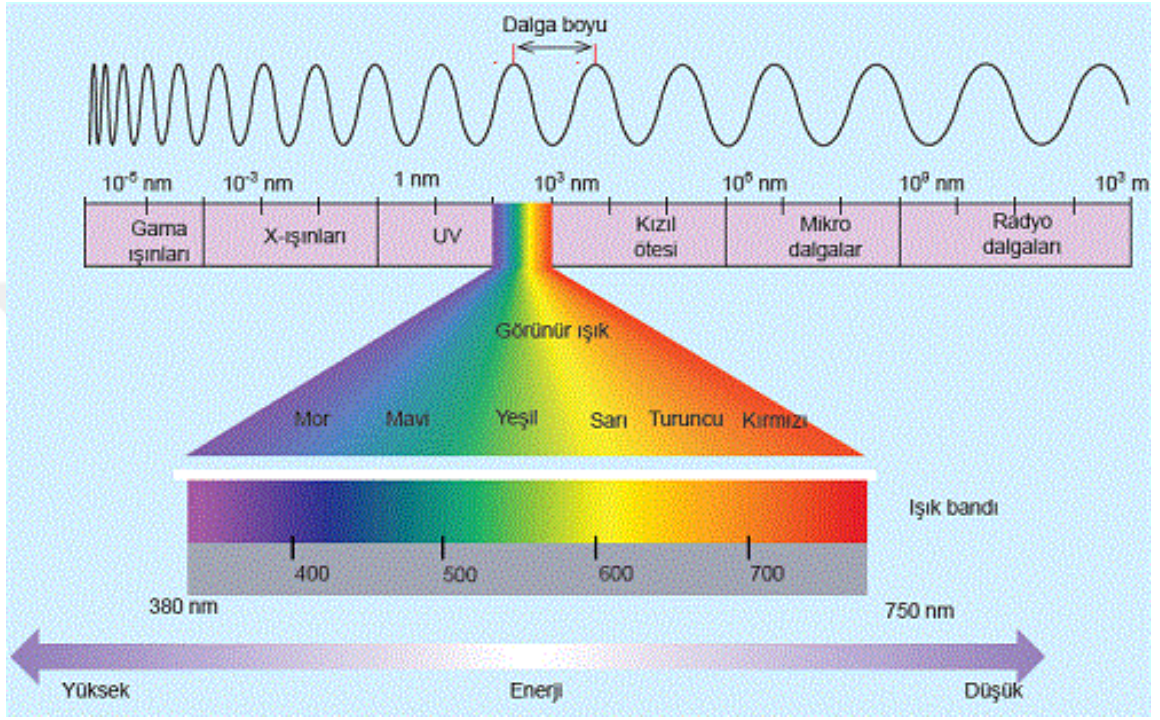
Berrak bitki ekstraktı ile kahverengimsi demir (III) klorür çözeltisi 80 rpm' de karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmış ve karışımın pH' sı 1M NaOH ile 11 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen siyah karışım 50 ml'lik falcon tüplerde 8000 rpm' de 25C' de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Dekantasyon sonrası çökelti 3 defa %97'lik etil alkolle yıkanmış ve sonrasında 3 defa da distile su ile yıkanmıştır. 80C etüvde toz haline gelene kadar kurutulmuştur. Kuruyan nanopartiköl materyali temiz bir havanda dövölüp karakterizasyon için hazır hale getirildi [25].

4.5. Karakterizasyon Yöntemleri

4.5.1. Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis) Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

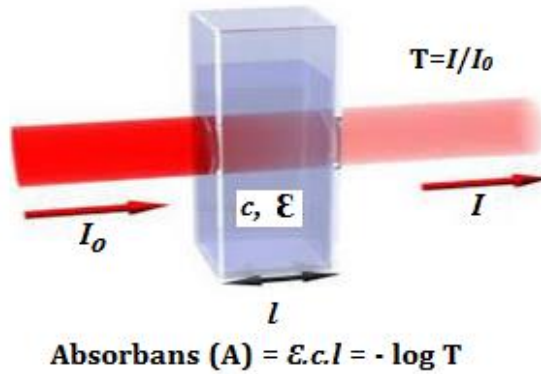
UV-Vis absorpsiyon spektrumu, bu bölgedeki elektromanyetik radyasyonun moleköller, iyonlar veya komplekslerle etkileşiminden kaynaklanır. UV-Vis Spektrofotometreleri esas olarak sıvılarda ve şeffaf veya opak katılarda iletimi veya absorpsiyonu ölçmek için kullanılır. İnorganik, organik ve biyomoleköller gibi farklı maddelerin analizinin temelini oluşturur. Bu belirlemeler araştırma, endüstri, klinik laboratuvarlarda ve çevresel örneklerin kimyasal analizinde uygulama bulur. UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, dalga boyları 100 ile 800 nm arasında değişen ışın ile

tarayarak bir ışık huzmesinin bir numuneden geçtikten sonra veya bir numune yüzeyinden yansımından sonra zayıflamasının ölçümüdür. Görünür spektrum 400 nm ile yaklaşık 800 nm arasındadır (Şekil 4.1). Gördüğümüz renk dalga boyuna bağlıdır. Bir maddenin rengi, ışığın emdiği ve iletmediği veya yansıttığı renkler ile belirlenir [28].



Şekil 4. 1 Elektromanyetik spektrum

Renk, bir maddenin önemli bir özelliğidir. Maddenin rengi, emiciliği veya yansıtıcılığı ile ilgilidir.



Şekil 4. 2 UV kütetinden ışığın geçişi

Bir çözültiden geçen ışık miktarı, çözültü derişimi (c , mol/L), ışığın çözültiden geçerken aldığı yol cm cinsinden (l) ile logaritmik olarak ters, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır (Şekil 4.2) (ϵ , molar absorpsiyon katsayısı).

Cihazın çalışma prensibinde ilk olarak ışık kaynağı tarafından yayılan ışın demeti, monokromatör (dalga boyu seçici) aracılığıyla tek bir dalga boyundaki ışına dönüştürülür. Bu ışın küvetteki numunenin içine girer. Numuneden geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından tespit edilir ve kaydediciye elektrik sinyali şeklinde gönderilir. Buradaki absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır [28, 29].

4.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR)

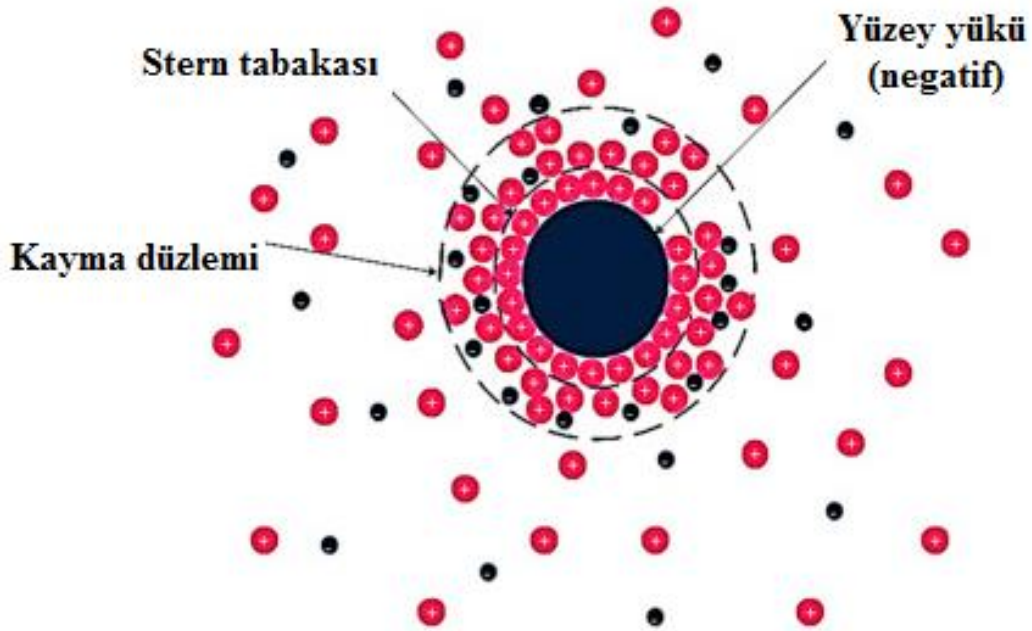
Günümüz bilim insanların kullanabileceği en önemli analitik tekniklerden biri kızılötesi spektroskopidir. Kızılötesi spektroskopi, her durumda birçok numuneyi inceleyebilme avantajına sahiptir. Doğru örnekleme yöntemiyle sıvılar, çözültüler, macunlar, tozlar, filmler, lifler, gazlar ve yüzeylerin tümü test edilebilir. FT-IR yöntemi, fonksiyonel gruplardaki değişiklikleri belirleyerek biyomoleküllerin toplam bileşimindeki değişiklikleri tespit edebilen bir tür spektroskopidir [30]. Birden fazla fonksiyonel grup belirli bir frekans aralığında absorbe edebilir, ancak fonksiyonel bir grup çoğu zaman birkaç karakteristik absorpsiyona yol açar. Formülasyon gözlemlendikten sonra esneme ve eğilme titreşimleri değişir. Bu nedenle, spektral yorumlar bir veya iki bantla sınırlı kalmamalı, aslında tüm spektrum incelenmelidir [31].

FT-IR, orta kızılötesi bölge ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) içindeki dalga boyları ile elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun ölçülmesine dayanmaktadır. Bir molekül IR radyasyonunu absorpladığında molekülün dipol moment değişir [32].

Bu yöntem, varlıklar arasındaki moleküler bağlanmadaki yapısal farklılıkları tanımlar ve bu, etkileşimlerinin varlığı hakkında ayrıntıları ortaya çıkarabilir [30]. Kaydedilmiş bir spektrum, bağların gücü ve doğası ve spesifik fonksiyonel gruplar ile ilgili bantların konumunu verir ve böylece moleküler yapılar ve etkileşimler hakkında bilgi sağlar [32]. Transmittans FTIR, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR-FTIR) ve mikro-spektroskopi FTIR, karakterizasyon için en popüler FTIR tabanlı yöntemlerdir [30].

4.5.3. Parçacık Boyut (Zeta Sizer) Analizi

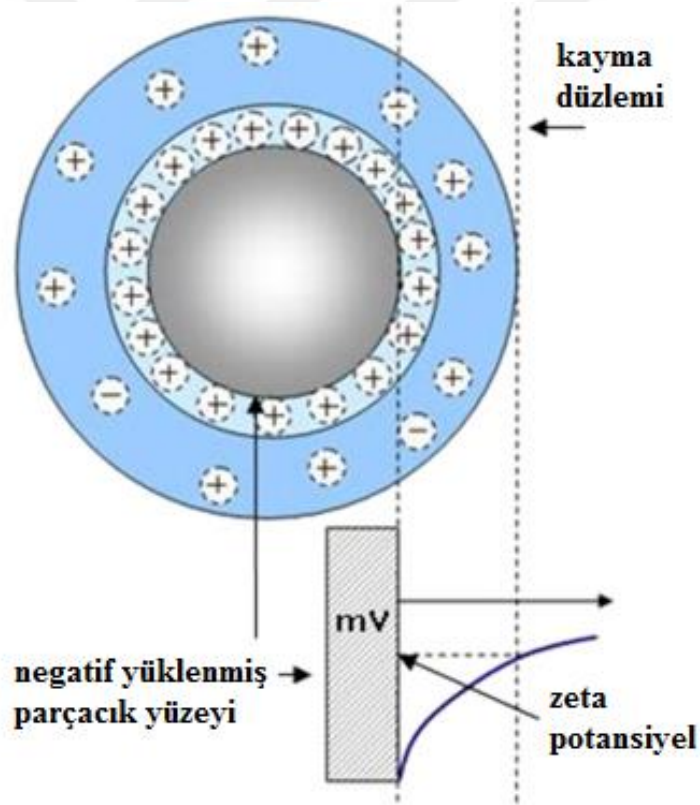
Zeta potansiyeli hem bilimsel topluluk hem de düzenleyici kurumlar tarafından değerli bir parametre olarak kabul edilen bir yüzey yükü ölçüsüdür. Bir nanoparçacığın elektrostatik potansiyeli ile toplu çözeltinin elektrostatik potansiyeli arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Zeta-sizer cihazı, koloidal çözeltilerde yüzey yükünün belirlenmesi, partiküllerin boyutu, zeta potansiyeli ve çoklu dağılım indisini bulmak için kullanılan cihazlardır. Bu cihaz belirli bir potansiyel altında hareketi sağlanan tanelerin hızını belirler ve potansiyellerini hesaplar. Zeta potansiyel partiküllerin yüzey yüklerinin oluşturduğu potansiyelin dolaylı olarak ölçümüdür. Başka bir ifade ile partiküller arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Yüklü bir parçacığın yüzeyi, ince bir zıt yük tabakasını çeker ve ona sıkıca bağlanır ve Stern tabakası (Şekil 4.3) adı verilen ince bir sıvı tabaka oluşturur; parçacık çözelti içinde yayıldığında, gevşek bir şekilde ilişkili iyonlardan oluşan bir dış dağınık tabaka meydana gelmektedir. Bunun sonucunda Şekil 4.4'te görüldüğü gibi bir elektriksel çift tabaka oluşur [33].



Şekil 4. 3 Stern tabakasının şematik gösterimi [34]

ZP, çift katmanın elektrik potansiyeli olarak adlandırılır ve harici bir elektrik alanının varlığında numune çözeltisi boyunca elektrota doğru hareket eden yüklü parçacıkların hız ölçümü ile belirlenir.

ZP değerleri tipik olarak +100 ila -100 mV aralığındadır. ZP'nin büyüklüğü, koloidal stabilitenin bir tahminini verir. $>+25$ mV veya <-25 mV değerlerine sahip NP'lerin ZP'si genellikle yüksek derecede kararlılığa sahiptir. NP'lerin ZP'si, NP'ler biyomoleküllerle etkileşime girdiğinde agrega oluşumunun duyarlılığındaki artışı anlamak için kullanılır. Zeta potansiyelini elde etmek için, çeşitli bir elektrik alanının etkisi altında bir nanoparçacık çözeltisinden bir lazer geçirilir. Doppler etkisinin neden olduğu saçılan ışığın frekansındaki veya faz kayması ölçülür ve sırasıyla Henry veya Smolochuski yaklaşımları kullanılarak zeta potansiyeli ile ilgili olan elektroforetik hareketlilik ile ilişkilendirilir [34].



Şekil 4.4 Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi [35]

4.5.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), bir numuneyi tarayarak görüntüleyen bir elektron mikroskopu türüdür. Bir veri tarama modelinde yüksek enerjili bir elektron ışını ile elektronlar, numunenin yüzey topografyası, bileşimi ve elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyaller üreten numuneyi oluşturan atomlarla etkileşime girer [36]. SEM 1 ila 5 nm'den daha küçük ayrıntıları ortaya çıkaran çok yüksek çözünürlük üretebilir. Çok dar elektron ışını nedeniyle, SEM mikrografları, bir numunenin yüzey yapısını anlamak için yararlı olan karakteristik üç boyutlu bir görünüm veren geniş bir alan derinliğine sahiptir. Vakum altında, bir kaynak tarafından üretilen elektronlar bir alan gradyanında hızlandırılır. Işın, numuneye odaklanarak elektromanyetik lenslerden geçer. Bu bombardıman sonucunda numuneden farklı tipte elektronlar yayılır. Bir detektör ikincil elektronları yakalar ve bu ikincil elektronların yoğunluğunun taramalı birincil elektron ışını ile karşılaştırılmasıyla numune yüzeyinin bir görüntüsü oluşturulur. Sonunda görüntü bir monitörde görüntülenir. Uygulamaların çoğunda, toplanan veriler numune yüzeyinin önceden seçilmiş bir alanı üzerindedir ve bunu takiben çeşitli uzamsal varyasyonları gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. 50-100 nm uzamsal çözünürlüğe sahip 20X-30000X büyütme aralığına sahip geleneksel SEM'ler, genişliği 1cm ile 5µm arasında değişen alanları tarayabilir [37, 38].

4.5.5. X-Ray Difraktometresi ile Analiz (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), malzemeleri karakterize etmek ve farklı kristal fazları ayırt etmek için güçlü bir yöntemdir [39]. XRD, doğal ve üretilmiş malzemelerin birim boyutları, bağ açıları, kimyasal bileşim ve kristalografik yapısı gibi kristal bir maddenin kafes yapısı hakkında değerli bilgiler sağlayan analitik bir tekniktir. Analizde, bir katot ışın tüpü tarafından üretilen x-ışınları filtrelenir, hizalanır ve ardından numuneye yönlendirilir. Kafesin tüm olası kırınım yönleri, toz malzemelerin rastgele yönelimi nedeniyle elde edilir [40]. X-ışınının numune içinden geçerken maddenin elektronları arasında etkileşim oluşturur. Bu etkileşim ile kırınım meydana gelerek XRD görüntüsü elde edilir. Bu yöntemde her yapı farklı bir kırınım deseni ortaya koymaktadır. Bu sayede yapıda yer alan simetrik veya periyodik olarak dizili elementlerin düzlemsel yapısı tespit edilmektedir. Toz halindeki numunelerde, genellikle ilgili kolloidal çözeltilerinin kurutulmasından sonra yaygın olarak gerçekleştirilen XRD tekniklerinin bir avantajı, istatistiksel olarak temsili,

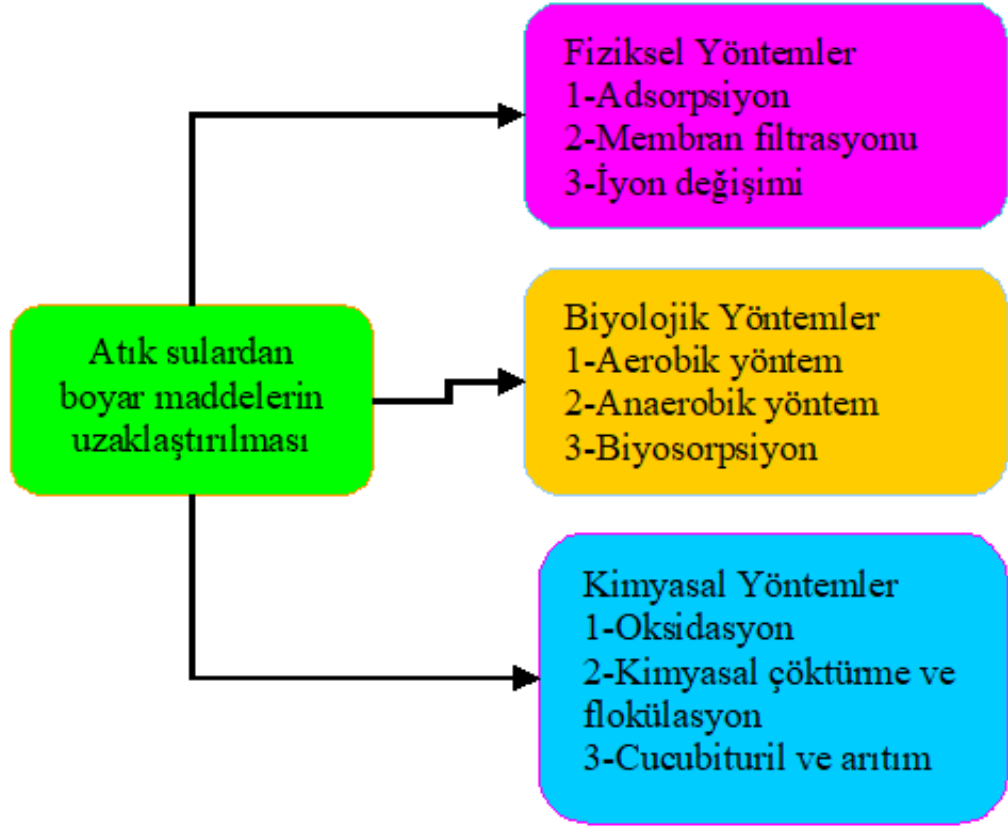
hacim ortalamalı değerlerle sonuçlanmasıdır. Partiküllerin bileşimi, piklerin konumu ve yoğunluğunun Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi'nden (ICDD) elde edilen referans modelleriyle karşılaştırılarak belirlenebilir. Bununla birlikte, yöntem amorf malzemeler için uygun değildir [41].

4.5.6. Nanopartiküller Kullanılarak Azoboyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi

Boyalar, boyaya rengini veren kromofor grup ile boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Sentetik kimyasal boyaların yaklaşık %70'ini oluşturan azo boyalar tekstil, kozmetik, kağıt, ilaç ve gıda işleme sanayilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su kaynaklarına azo boya içeren atık suların boşaltılması su şeffaflığının ve su içindeki oksijen transfer hızının azalmasına, su kaynaklarında bitkiler tarafından yapılan fotosentezin olumsuz bir şekilde etkilenmesine neden olmaktadır. Atık sudaki kirleticiler, Şekil 3.3'te görülmekte olan çeşitli adsorpsiyon yöntemleri ile giderilebilir. *Adsorpsiyon*, yüzeye tutunma yani bir yüzeyde maddenin birikimi şeklinde tanımlanabilmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyinde tutanlara adsorban denir. Kirleticileri atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılan adsorbanlar, geniş bir yüzey alanına, işlem için uygun yüzey özelliklerine, mekanik stabiliteye sahip olmalı, zehirli olmamalı, kolay elde edilebilir, suda çözülmeyen, ucuz ve yeniden kullanılabilir olmalıdır.

Sıcaklık, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetleri, pH, yabancı elementlerin varlığı, konsantrasyon ve diğer faktörlerin tümü adsorpsiyon sürecini etkiler. Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal veya iyonik (değişim) adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilir [42].

Endüstri büyümesi, plansız kentleşme ve nüfus artışı nedeniyle su ve çevresindeki topraklar ciddi şekilde kirlenmektedir. Boyalar ve ağır metaller, diğer kaynakların yanı sıra esas olarak madencilik, kimya tesisleri, elektrokaplama, tarım, endüstriyel atıklar ve evsel atık suyuyla çevreye deşarj edilmektedir. Nanomalzemeler, ağır metalleri, organik ve inorganik boyaları, pestisitleri ve küçük molekülleri kirli sudan uzaklaştırma konusunda yetkindir. Metal oksit nanoparçacıkları ve nanokompozitler, yüksek yüzey alanı, düşük konsantrasyon, işlemden sonra kolayca ayrılabilme vb. gibi birçok avantaja sahiptir [43].



Şekil 4. 5 Boyar madde gideriminde kullanılan adsorpsiyon yöntemleri [44]

Demir oksit nanoparçacıkları, kullanım kolaylığı ve tehlikeli ağır metallerin uzaklaştırılmasında bulunabilirliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Maghemit (Fe_2O_3), hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) en çok çalışılan demir oksitler arasındadır ve sıklıkla nano adsorban olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyetleri, kullanım kolaylığı ve çevre dostu olmaları nedeniyle manyetit (Fe_3O_4) bazlı nanopartiküller adsorban olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en dayanıklı demir oksittir ve ağır metallere karşı etkili bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve manyetit (Fe_3O_4), harici bir manyetik alan varlığında sistemden kolayca ayrılabilir ve kaldırılabilir [45].

Partiküllerin adsorplama kapasitesinin hesaplanması

Metilen mavisinin sulu çözeltisinden adsorpsiyonu için geniş yüzey alanına sahip demiroksit nanoparçacıklar kullanılmıştır. Adsorbent tarafından tutulan boya miktarı ve uzaklaştırılan boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [46].

q_t: t anında adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$q_t = (c_o - c_e) \cdot V / m$$

η (%) : Uzaklaştırılan boya yüzdesi

$$\eta (\%) = [(c_o - c_t) / c_o] \cdot 100$$

c_o : Boya çözeltisinin başlangıç anında sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg/L)

c_t : Boya çözeltisinin t anında sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg/L)

m: Adsorban kütlesi (g)

V: Boya çözeltisinin hacmi (L)



5. SONUÇLAR

5.1. Demir Oksit Partiküllerin Karakterizasyonu

Sentez süreci; yaprak, kök ve meyve gibi bitki kısımlarından elde edilen ekstraktların metal tuzlarının sulu çözeltisine eklenmesiyle başlatılır. Bitki ekstraktında bulunan şeker, flavonoid, protein, enzim, polimer ve organik asit gibi maddeler indirgeyici ajan olarak hareket ederek metal iyonlarının nanopartiküllere biyoindüksiyonunda görev alır [47].

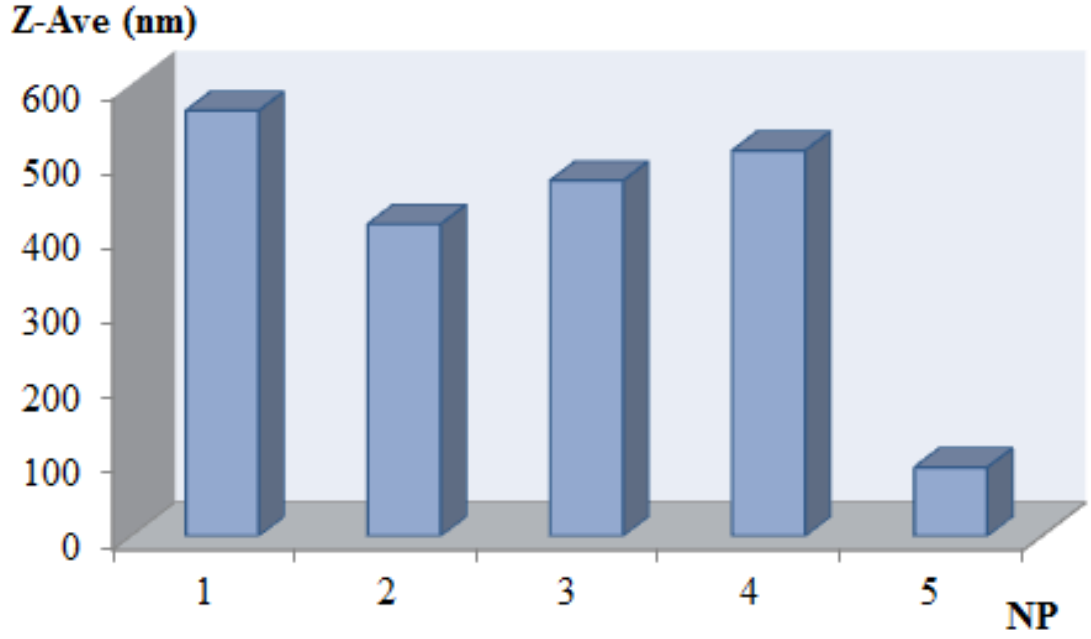
5.1.1. Parçacık Boyut (Zeta Sizer) Analizi

Yeşil sentez yöntemi ile yöntemde modifikasyon yapılmadan farklı zamanlarda 5 adet demiroksit nanopartikül sentezi yapılmıştır. Bu nanopartiküllerin parçacık boyutları (Z-Ave) ve çoklu dağılım indisi (PDI) Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Laboratuvarında bulunan Malvern marka Zeta Sizer Nano ZS cihazı ile dinamik ışık saçılması yöntemi ile tayin edilmiştir. Ölçümler çözeltiler için 0,8872 cP viskoziteli ve 1.330 kırılma indisi değerleri kullanılarak 25±0.1°C’ de 3 tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen örneklerin karşılaştırmalı olarak hem parçacık boyutları hem de PDI değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Sentezlenen nanoparçacıklara ait boyut ve PDI değerleri

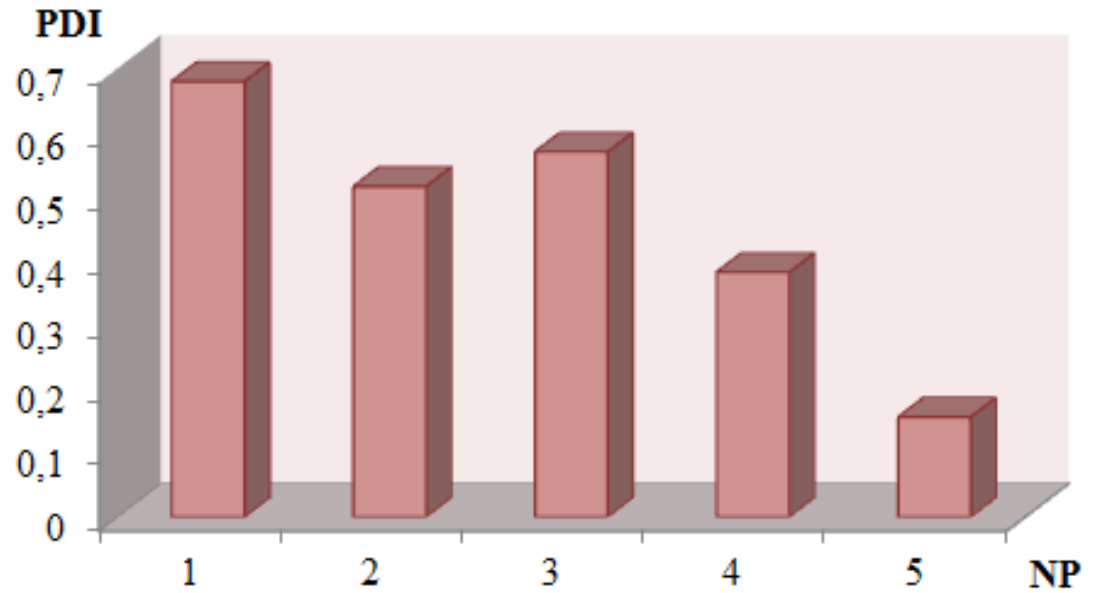
| Demir oksit NP | Z-Ave (nm) | PDI |
|----------------|------------|---------------|
| 1 | 564,8 | 0,680 ± 0,012 |
| 2 | 414,4 | 0,516 ± 0,030 |
| 3 | 472,0 | 0,570 ± 0,025 |
| 4 | 511,9 | 0,382 ± 0,018 |
| 5 | 91,28 | 0,156 ± 0,005 |

Sentezlenen tüm nanoparçacıkların boyutları Şekil 5.1’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5. 1 Sentezlenen NP'lere ait Z-Ave değerlerinin kıyaslanması

Polidispersite değeri sentezlenen nanopartiküller için çok önemli bir parametredir. Sentezlenen tüm nanoparçacıkların PDI değerleri de Şekil 5.2' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

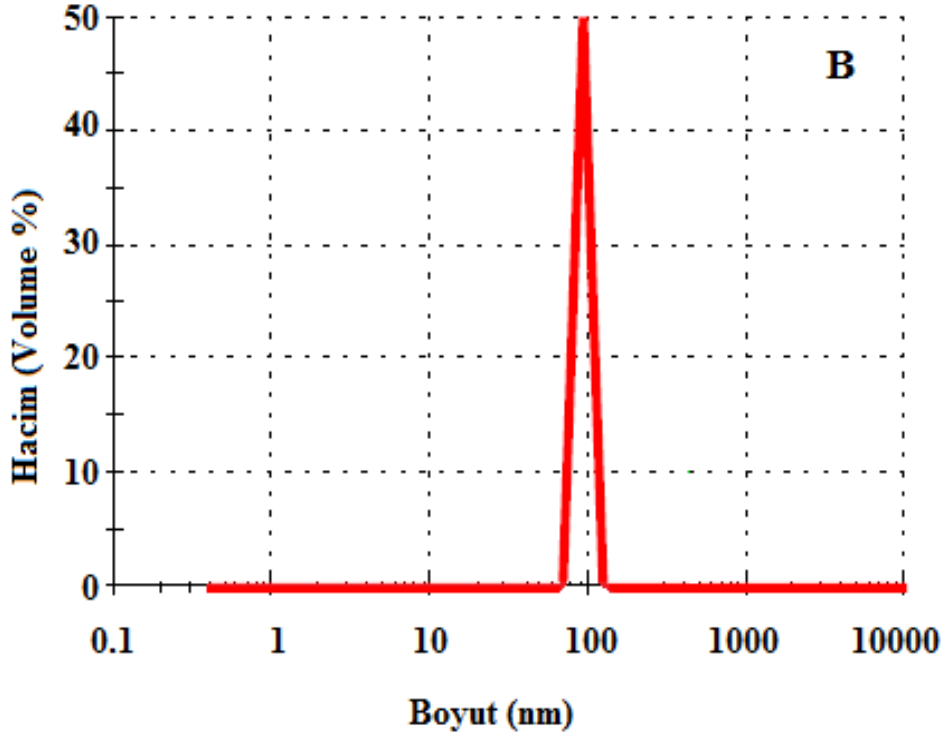
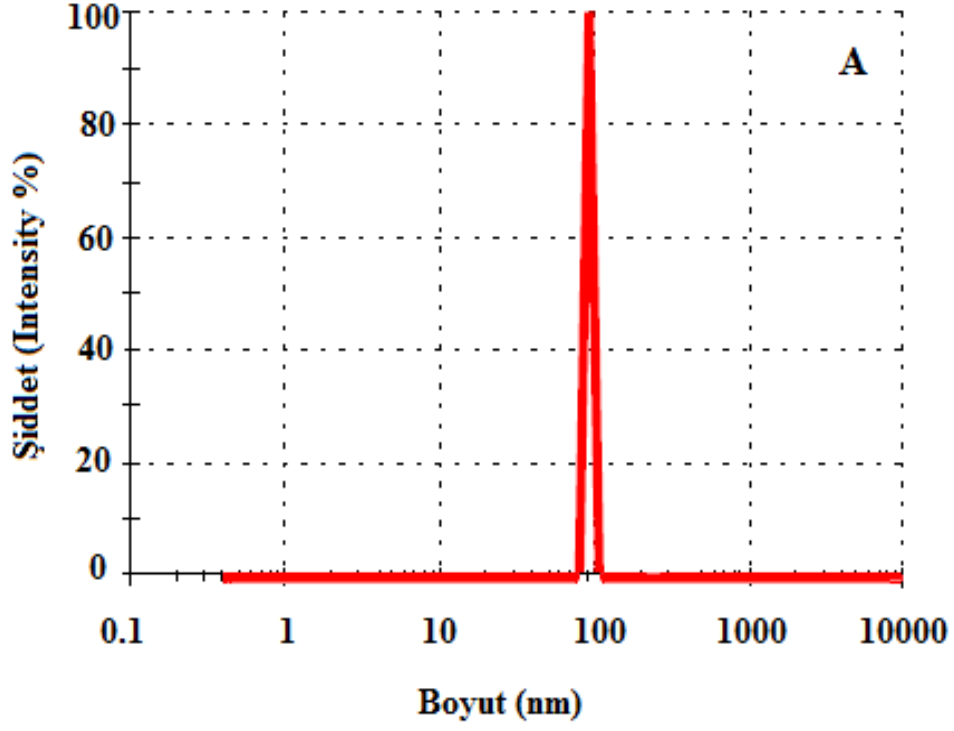


Şekil 5. 2 Sentezlenen NP'lere ait PDI değerlerinin kıyaslanması

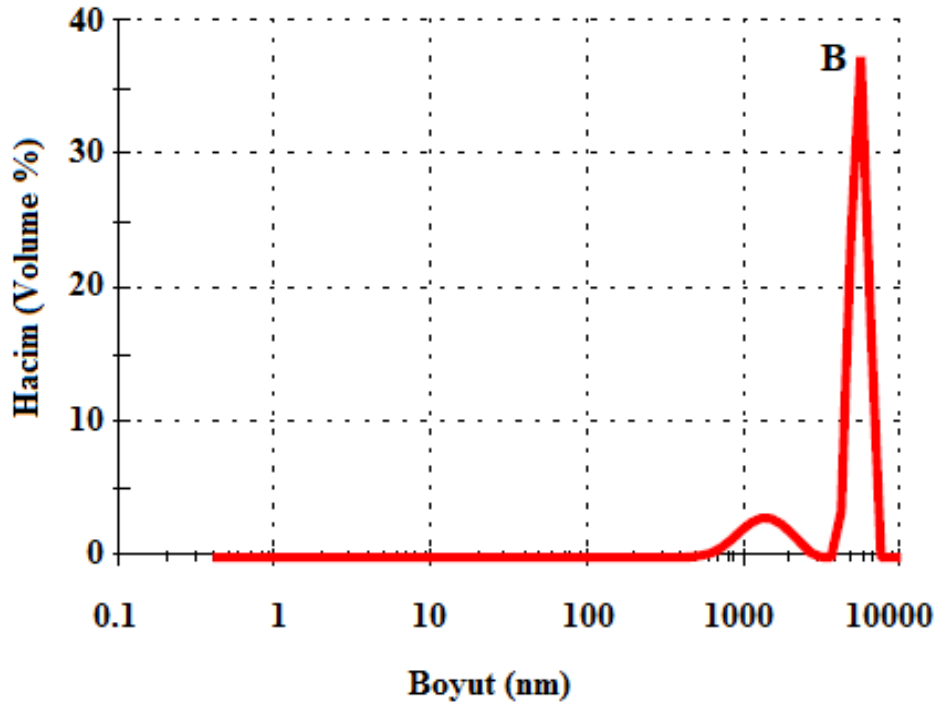
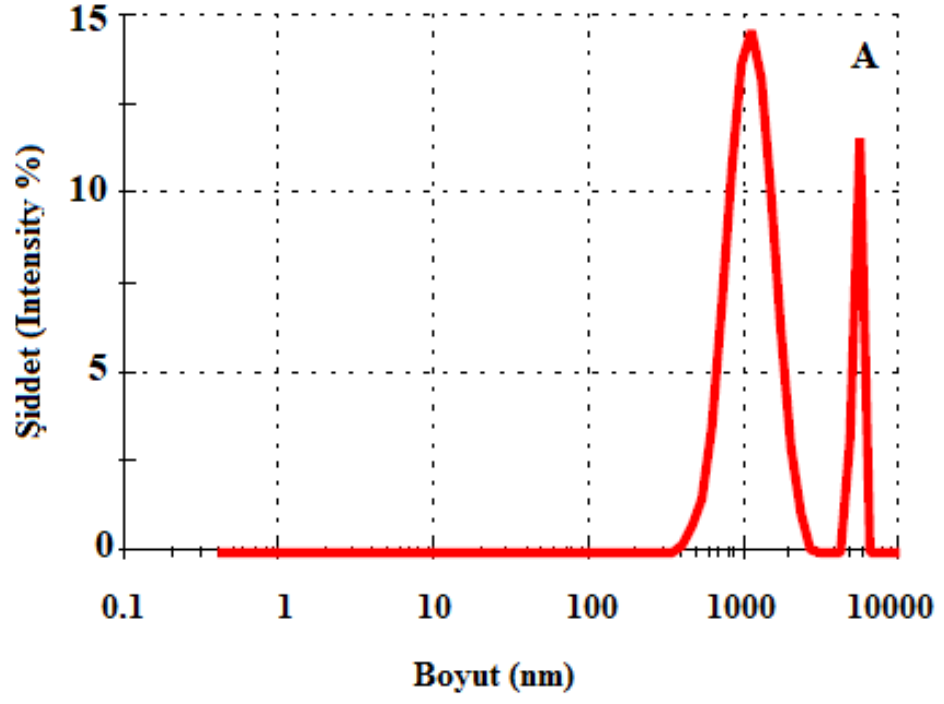
Metal nanopartiküllerin sentezi için önemli olan parametrelerden biri pH değeridir. pH biyoekstrelerin metalleri indirgeme hızını, nanopartiküllerin sentezine ilişkin verimi, stabilitesini, boyutunu ve morfolojisini etkileyen önemli bir parametredir.

Sudaki nano partikül dispersiyonlarının durumunu ve stabilitesini yöneten önemli parametreler, çözelti iyonik kuvveti, pH, yüzey yükü (zeta potansiyeli) ve yüzey kaplamasını (hidrofobik/hidrofilik) içermektedir. Nanopartiküller sulu bir ortam içinde dağıldığında, yüzey iyonlaşması ve katyonların veya anyonların adsorpsiyonu, yüzey yükünün oluşmasıyla sonuçlanır ve bu da partikül yüzeyi ile ortam arasındaki potansiyel bir elektrik yükü oluşumuna neden olmaktadır. Zeta potansiyel sıfıra yakın olduğunda (izoelektrik nokta), partiküller topaklanma eğilimindedir [48].

Yapılan bu analizler doğrultusunda adsorpsiyon deneylerine Şekil 5.3'te analiz sonucu gösterilen ve sentezlenen en küçük parçacık boyutlu (Şekil 5.3) nanopartikül (NP-5) ile devam edilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklar ile boyut farkının gözlemlenebilmesi adına yeşil sentez öncesi hazırlanan demir klorür çözeltisinin de parçacık boyutu tayini yapılmıştır (Şekil 5.4).



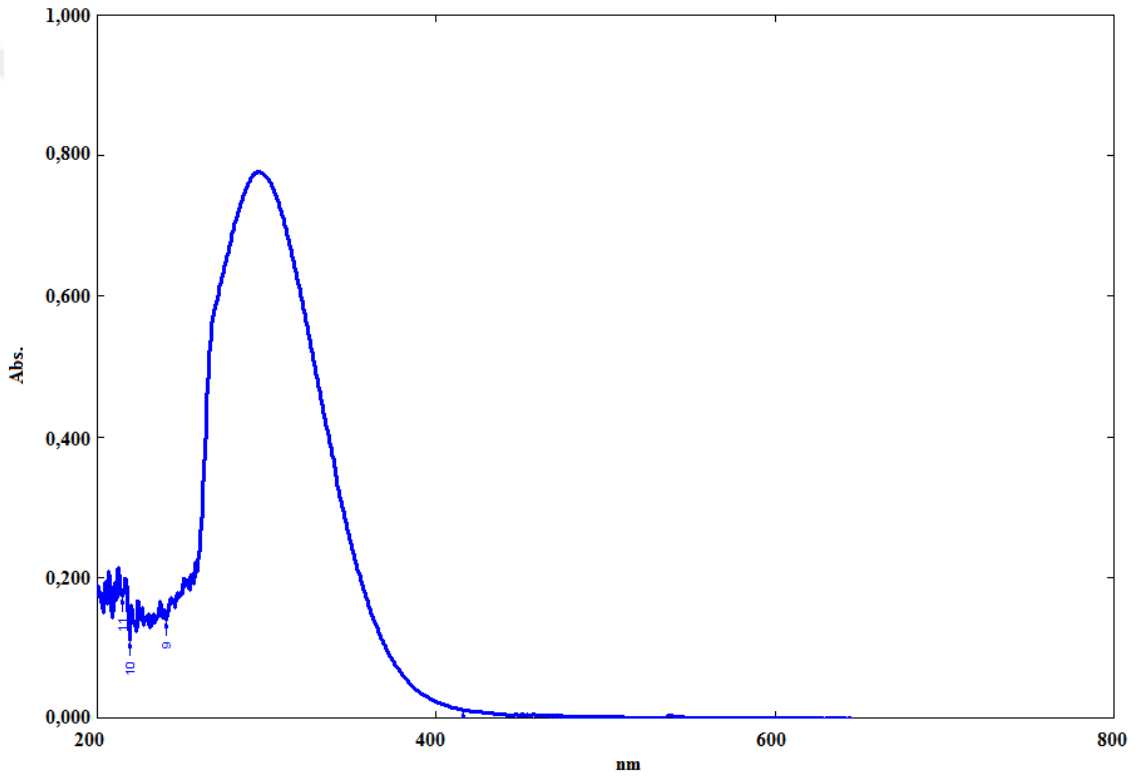
Şekil 5. 3 En küçük boyuta sahip NP-5'e ait şiddete bağlı boyut dağılımı (A) ve hacme bağlı boyut dağılımı (B)



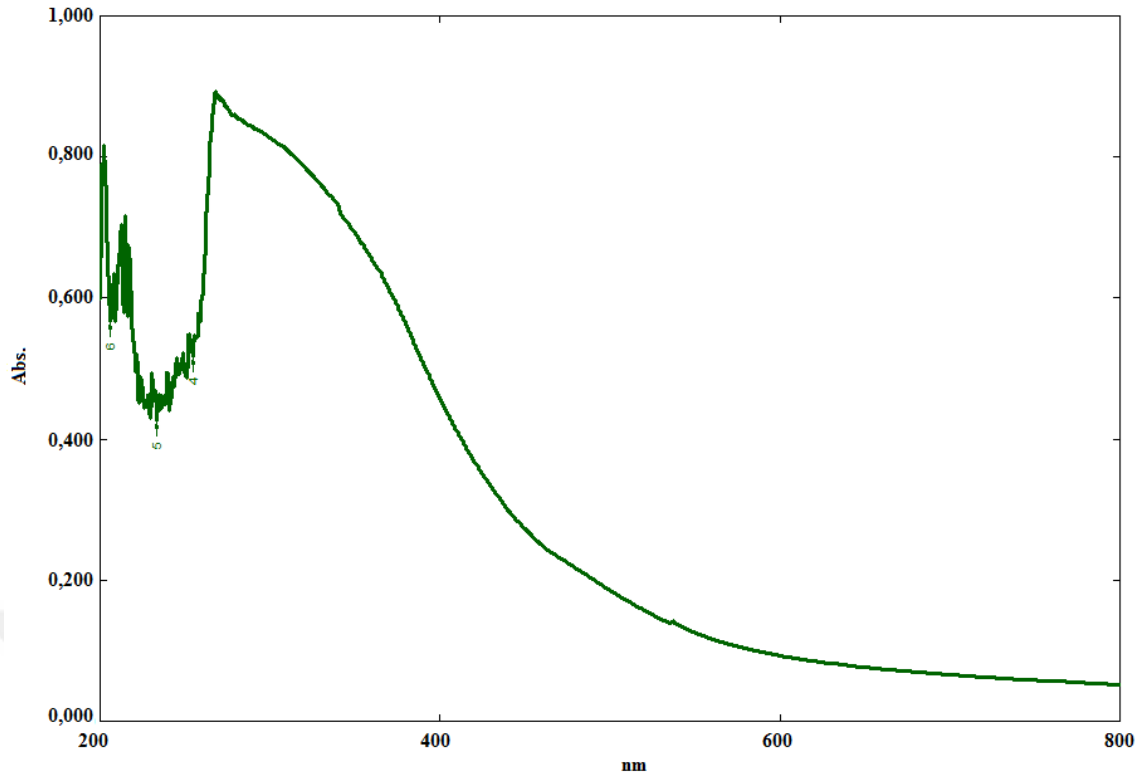
Şekil 5. 4 Demirklorür çözeltisine ait şiddete bağlı boyut dağılımı (A) ve hacme bağlı boyut dağılımı (B)

5.1.2. Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis) Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Demir klorür (Şekil 5.5) ve demir oksit NP-5 (Şekil 5.6) çözeltilerinin UV-Vis spektrumları, İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Laboratuvarında bulunan SHIMADZU marka UV mini-1240 spektrofotometre cihazı ile oda sıcaklığında 200-800 nm arasında değişen ışın ile tarayarak çalışmıştır. Nanopartiküller oluşurken plazma yüzeyinde titreşimler (SPR) meydana getirirler. Bu durum reaksiyon ortamındaki renk değişimi ile gözlenmektedir. UV-Vis absorbans değerleri incelenerek NP'lerin oluşumu kontrol edilir. Metal NP'ler için karakteristik absorbans verileri bulunmaktadır.



Şekil 5. 5 Demir klorür çözeltisinin UV-Vis spektrumu

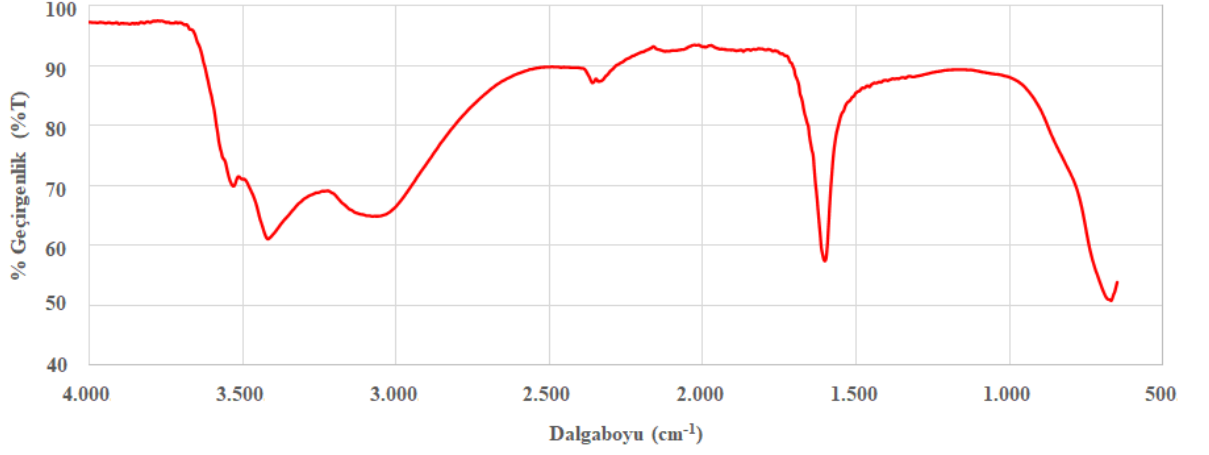


Şekil 5. 6 Demir oksit NP çözeltisinin UV-Vis spektrumu

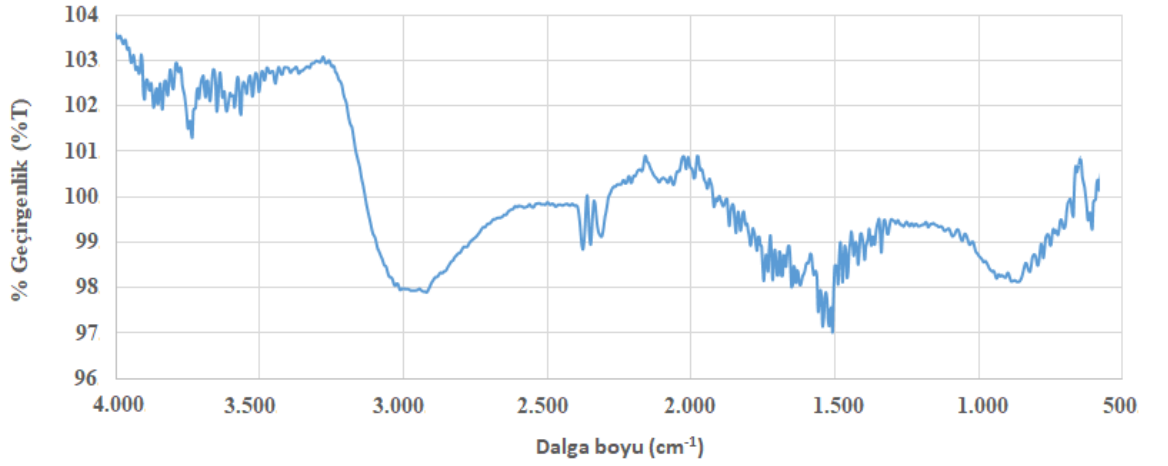
Spektrumda elde edilen demir klorür ve demir oksit NP çözeltilerine ait pik karakterleri [49] literatürde de belirtildiği gibi farklılık göstermektedir. Demir klorüre ait pikin tepe noktası 292nm’ de görülürken demiroksite ait farklı karakterdeki pikin tepe noktası 268nm [50] dalga boyunda tespit edilmiştir. Pik karakterinde ve piklerin tepe noktalarındaki bu kayma bize nanopartikül oluşumunu destekleyici bilgi vermektedir.

5.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Yapı tayini karakterizasyonu için toz haline getirilmiş kiraz sapı, demirklorür çözeltisi ve demiroksit NP-5’e ait FT-IR spektrumları, İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde bulunan SHIMADZU marka Irapfinity-1S FT-IR cihazında 4000-500 cm^{-1} dalga boyu aralığında oda sıcaklığında FT-IR spektroskopisi kullanılarak ATR tekniği ile karakterize edilmiştir. Elde edilen bu spektrumlar ile (Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) demir tuzunun nanopartiküle dönüşümündeki ve kiraz ektresindeki yapıların karakteristik pikleri gözlemlenmiştir.



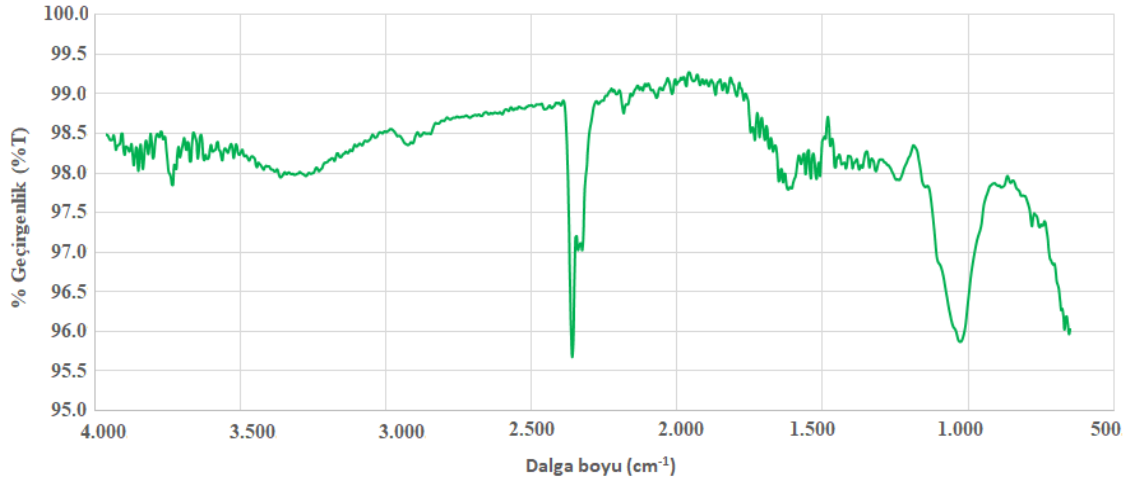
Şekil 5. 7 Demirklorür örneğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5. 8 Demiroksit nanopartikül örneğine ait FT-IR spektrumu

Demir klorür ve demir oksit çözeltilerine ait spektrumlar karşılaştırıldığında spektrumdaki farklılıklar görülmektedir. Literatür de demiroksit nanopartiküllerinin sentezlendiğini desteklemektedir. Şekil 5.8'de, 867, 937, 1315, 1458, 2310 ve 2920 cm^{-1} 'de iyi tanımlanmış [51] çeşitli tepe noktaları sergileyen, sentezlenmiş demir oksit nanoparçacıklarının tipik FTIR spektrumunu göstermektedir. 535-588 cm^{-1} 'de bant aralığında iyi tanımlanmış tepe noktasının görünümü, sentezlenen nanoparçacıkların demir oksit olduğunu doğrulayan demir-oksijen (Fe-O) varlığından kaynaklanmaktadır [52]. Ayrıca, 1620 cm^{-1} ve 3734 cm^{-1} 'de konumlandırılan tepe noktaları, sırasıyla emilen suyun bükülme titreşiminden ve yüzey hidroksil ve OH gerilme modundan kaynaklanmaktadır. Gözlemlenen FTIR

sonuçları, sentezlenen nanoparçacıkların herhangi bir önemli safsızlık olmaksızın demir oksit olduğunu doğrulamıştır [53].



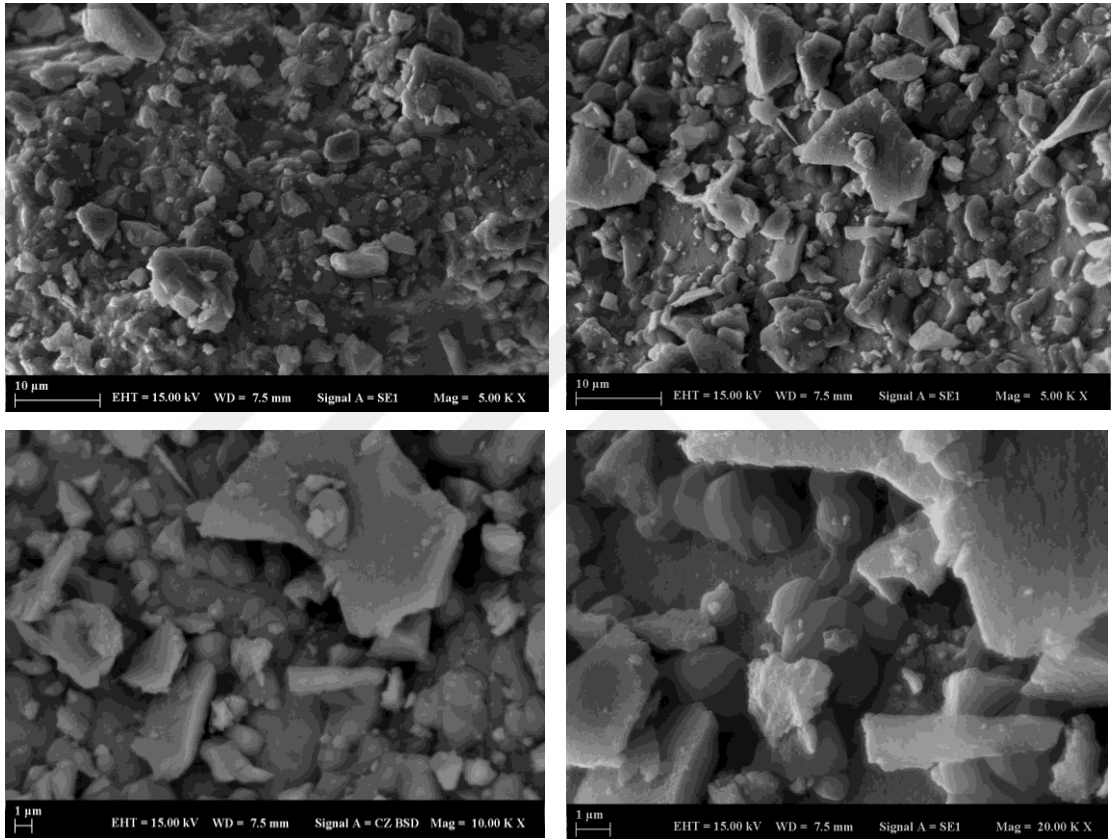
Şekil 5. 9 Kiraz ekstraktına ait FT-IR spektrumu

Bitki ekstraktı içeriğinde birçok aromatik, alifatik, fenolik ve eterik grupları bulundurmaktadır. Moleküllerin infrared absorpsiyon bandlarında tanımlanan 2 önemli bölge vardır. Bunlardan birincisi, infrared bölgesinin 4000-1000 cm^{-1} arasında kalan fonksiyonel grup bölgesi, ikincisi ise 1000 cm^{-1} dalga boyundan küçük olan bölge parmak izi bölgesidir. Şekil 5.9'da yer alan spektrumda C-O gerilmesi 1300-1000 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilmesi 3000 cm^{-1} bandı yakınılarında görülmektedir. Aromatik C-H gerilmesi yaklaşık 880 cm^{-1} dalga boyunda izlenmiştir.

Asimetrik ve simetrik N=O gerilmesi 1550 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'de, 3000-3500 cm^{-1} bant aralığında ise N-H gerilmesi ve O-H gerilmesi, 2200-2300 cm^{-1} geniş bandında ise fonksiyonel gruplarda yer alan C \equiv N gerilmesi belirlenmiştir [54, 55]. Bu spektrumlar doğrultusunda bitki ekstraktının ve demiroksit nanopartikül spektrumlarında benzer pikler görülmesi yukarıda bahsedilen bitki kaynaklı yapıların oluşan nanopartikül yüzeyine adsorpsiyonu nedeni ile olduğu düşünülmektedir.

5.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)- Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX)

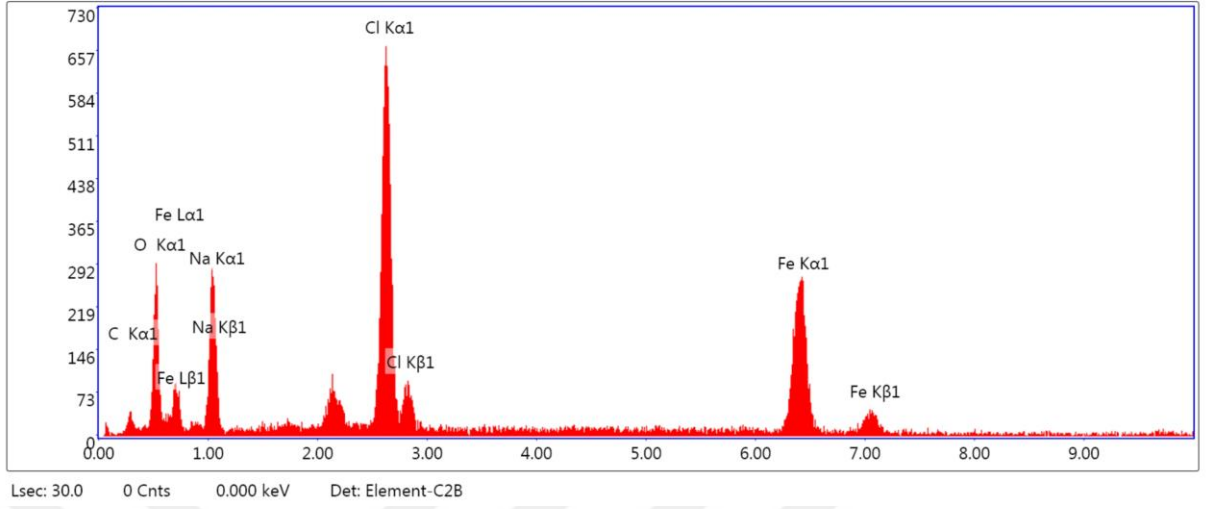
Sentezlenen demiroksit NP-5 nanopartiküllerin yüzey morfolojisi ve şekilleri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Kurutulan NP-5 nanopartiküllerinin SEM analizi Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde hizmet alımı karşılığında ZEISS EVO LS10 cihazı ile vakum altında kaplama gerektirmeden yapılmıştır.



Şekil 5. 10 Nanopartiküllere ait SEM görüntüleri

Sentezlenen 5 nanopartikül içerisinde en küçük Zeta potansiyele sahip olan NP-5'in SEM analizleri yapılmıştır. Diğerlerine göre çok daha küçük Zeta potansiyel değerine sahip olan yapı, SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi topaklanma eğilimi göstermektedir. "Aglomerasyon" ve "agregasyon" terimleri, nanopartikül sentezinde sıklıkla karşılaşılan bir problemdir. Aglomerasyon (agregasyon), daha büyük boyutlu 'sekonder' partiküllerin oluşmasıyla sonuçlanan dispers partiküllerin yapışması veya gruplaşmasıdır. Burada topaklanmalar, elektrostatik etkileşimlerle bir arada tutulan parçacık kümeleri tarafından oluşmaktadır. Aglomerasyon derecesi, sulu ortamdaki zeta potansiyelinin büyüklüğü ile belirlenir [48]. Şekil 5.10'da yer

alan SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi yüksek pH ortamında (pH=11) nano yapılı parçacıklar arasında aglomerasyon gerçekleşmiştir.



Şekil 5. 11 Nanopartiküllere ait enerji dağılım X-ışını spektrometresi

EDX analizi yakma sonucu elde edilen katı demir nanopartikülün bir bölgeden alınan EDX analiz sonuçları Şekil 5.11’ de gösterilmiştir. Analiz sonucu incelendiğinde demiroksit nanopartikül varlığının yanısıra klorür, potasyum ve sodyum elementlerinin de varlığı görülmektedir. Bu değerleri bitki olarak kullanılan kiraz sapı ekstraktından geldiği düşünülmektedir.

Tablo 5.2. Tek bölgede yapılan EDX analizi sonucu elementel dağılım değerleri

| Element | Ağırlık % | Atomik % |
|---------|-----------|----------|
| C K | 1.1 | 3.2 |
| O K | 7.7 | 17.1 |
| NaK | 13.5 | 20.9 |
| ClK | 25.3 | 25.4 |
| FeK | 52.5 | 33.5 |

Bitki kaynaklı yeşil sentezle yapılan metal nanopartikül sentezlerinde benzer sonuçlar literatürde belirtilmiştir. Karbon ve oksijen kiraz sapı ekstraktındaki enzimlerden veya proteinlerden gelen organik parçaların varlığından kaynaklandığı ve oksijenin nanopartikül yapısına katıldığı düşünülmektedir [56, 57]. Tek bir bölgeden alınan sonuçlarda elementlere bağlı oranlar Tablo 5.2' de verilmiştir.

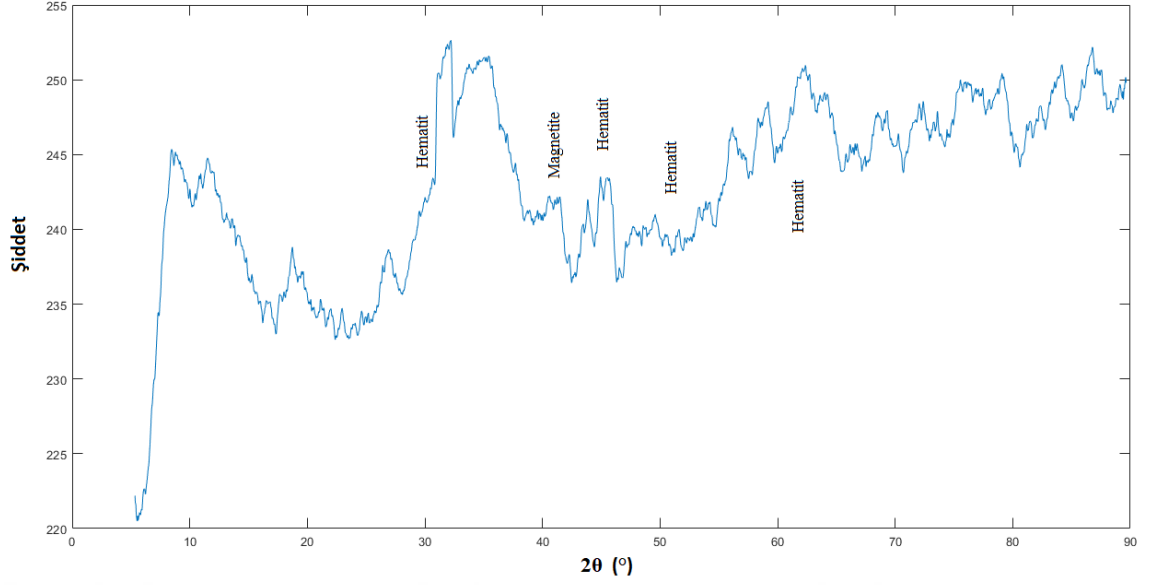
5.1.5. X-Ray Difraktometresi ile Analiz (XRD)

Sentezlenen demiroksit NP-5'in XRD analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde hizmet alımı karşılığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları, Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) X-ışını veri dosyası ile karşılaştırılmıştır [58]. Kristal yapı analizi için XRD kullanılmıştır. Yakma sonucu elde edilen nanopartikülün ölçeklendirmesinde 2θ yapılan analizde yukarıda tabloda verilen değerler bulunmuştur (Tablo 5.3).

Tablo 5.3. Demir oksit NP'lerin XRD modelinde elde edilen tepe nokta dereceleri

| Pos. [2θ] | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|
| 18,1002 | 40.2561 | 47.7425 | 62.1750 |
| 30.1879 | 42.1262 | 55.5243 | 62.9732 |
| 31.6348 | 45.3647 | 58.8011 | 72.9932 |

Sentezlenen demir oksit nanoparçacıklarının yapısal özelliklerini temsil eden iki tipik X-ışını kırınım modeli, Şekil 5.12'de gösterilmektedir. Sentezlenen nanoparçacıklar, $2\theta=31.6348^\circ$ 'de ana XRD tepe noktası gözlenirken, $2\theta=45.3647^\circ$ 'de ikinci ana tepe kaydedilir. Diğer pikler Tablo 5.3' de verildiği gibidir. Nanoparçacıkların spektrumu, demir oksidin α fazına karşılık gelen hematit standart kartıyla uyumludur [58-60]. Hematit yapısı, tavlama sıcaklığı 400°C olduğunda elde edilir, ancak hematit fazına ilişkin ana pikler, tavlama sıcaklığı artırıldığında en iyi şekilde tanımlanır. Dolayısıyla bu faza 1000°C 'de daha iyi ulaşılır. $40,256^\circ$ 'deki pik, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazının varlığından kaynaklanırken, diğer tüm pikler standart JCPDS verileriyle eşleşen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazındandır [61, 62].



Şekil 5. 12 Demir oksit nanopartiküllerinin XRD modeli.

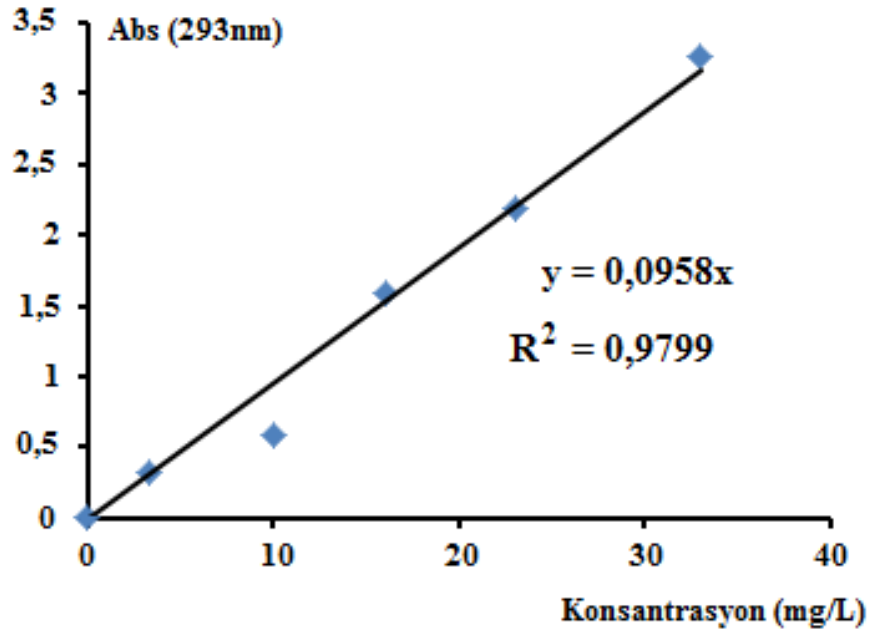
5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Tablo 5.4. Metilen mavisi çözeltilerine ait absorban değerleri.

| Konsantrasyon (mg/L) | Absorbans (293nm) | Absorbans (640nm) |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| 0,55 | 0,076 | 0,063 |
| 1,66 | 0,072 | 0,114 |
| 2,6 | 0,297 | 0,564 |
| 3,3 | 0,323 | 0,623 |
| 3,8 | 0,370 | 0,695 |
| 5,5 | 0,651 | 1,155 |
| 10 | 0,576 | 1,128 |
| 16 | 1,589 | 2,283 |
| 23 | 2,194 | 2,427 |
| 33 | 3,256 | 2,469 |

Adsorpsiyon çalışmalarında sentezlenen nanopartiküllerden en yüksek verimle elde edilen ve en küçük parçacık boyutuna sahip olan NP-5 demiroksit nanopartikülü adsorban olarak kullanılmıştır. Metilen mavisi ise adsorbat olarak kullanılmıştır. Deneyle laboratuvar ortamında 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak metilen mavisinin konsantrasyonları bilinen bir seri çözeltisi hazırlanmıştır. Konsantrasyonları bilinen metilen mavisi çözeltilerinin Absorbans değerleri 293 ve 640 nm değerlerinde ölçülmüş ve Şekil 5.13’ de görülmekte olan kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

UV-Vis cihazında alınan spektrumundan da karakteristik pik değerleri 293 ve 640 nm [63-66] değerleri olarak literatürde de belirtildiği gibi tespit edilmiştir.



Şekil 5. 13 Metilen mavisine ait kalibrasyon eğrisi

Adsorbent tarafından tutulan boya miktarı ve uzaklaştırılan boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. 25°C ve çözelti doğal pH değerinde 34,59 mg/L’lik metilen mavisi çözeltisi içerisinde 3 g demiroksit nanopartikülleri eklenerek adsorpsiyon deneyi yapılmıştır.

Deneysel çalışmada metilen mavisinin demir oksit nanopartikülleri üzerine adsorplanması belirlenirken konsantrasyonu 34,59 mg/L olan metilen mavisi çözeltisinin 30, 60, 90 ve 120. dk'lardaki Absorbans değerleri UV-Vis cihazında hem 293 hem de 660nm dalga boyunda ölçülmüştür (Tablo 5.5).

UV-Vis spektrumunda 30, 60, 90 ve 120. dk'larda 293nm' de alınan Absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri (Tablo 5.6), kalibrasyon eğrisi denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Bulunan değerler ile adsorpsiyon yüzdeleri aşağıdaki denklemler (Denklem I ve II) ile belirlenmiştir.

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot V / m \quad (\text{Denklem I})$$

q_t : t anında adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$\eta (\%) = [(c_o - c_t) / c_o] \cdot 100 \quad (\text{Denklem II})$$

$\eta (\%)$: Uzaklaştırılan boya yüzdesi

c_o : Boya çözeltisinin başlangıç anında sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg/L)

c_t : Boya çözeltisinin t anında sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg/L)

m : Adsorban kütlesi (g)

V : Boya çözeltisinin hacmi (L)

Tablo 5.5. Metilen mavisi gideriminde kullanılan MB çözeltilerinin zamana bağlı absorbans değerleri

| Ölçüm zamanı (dk) | Absorbans (293nm) | Absorbans (660nm) |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 3,314 | 2,842 |
| 30 | 3,083 | 2,540 |
| 60 | 1,315 | 1,071 |
| 90 | 1,111 | 0,834 |
| 120 | 1,375 | 1,163 |

Tablo 5.6. Metilen mavisi gideriminde kullanılan MB çözeltilerinin 293nm’de zamana bağlı olarak ölçülen konsantrasyon değerleri

| Ölçüm zamanı (dk) | Absorbans (293 nm) | Konsantrasyon (mg/L) |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0 | 3,314 | 34,59 |
| 30 | 3,083 | 32,18 |
| 60 | 1,315 | 13,73 |
| 90 | 1,111 | 11,59 |
| 120 | 1,375 | 14,35 |

Metilen mavisi gideriminin hesaplanması:

30. dk’da adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$q_{30} = (c_0 - c_{30}) \cdot V / m$$

$$q_{30} = (34,59 \text{ mg/L} - 32,18 \text{ mg/L}) \cdot 0,025 \text{ L} / 3 \text{ g}$$

$$q_{30} = 0,02 \text{ mg/g}$$

30. dk’ da adsorplanan MB yüzdesi

$$\eta_{30} (\%) = [(c_0 - c_{30}) / c_0] \cdot 100$$

$$\eta_{30} (\%) = [(34,59 \text{ mg/L} - 32,18 \text{ mg/L}) / 34,59] \cdot 100$$

$$\eta_{30} (\%) = \% 6,9673$$

60. dk’da adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$q_{60} = (c_0 - c_{60}) \cdot V / m$$

$$q_{60} = (34,59 \text{ mg/L} - 13,73 \text{ mg/L}) \cdot 0,025 \text{ L} / 3 \text{ g}$$

$$q_{60} = 0,1738 \text{ mg/g}$$

60.dk’ da adsorplanan MB yüzdesi

$$\eta_{60} (\%) = [(c_0 - c_{60}) / c_0] \cdot 100$$

$$\eta_{60} (\%) = [(34,59 \text{ mg/L} - 13,73 \text{ mg/L}) / 34,59] \cdot 100$$

$$\eta_{60} (\%) = \% 60,306$$

90. dk'da adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$q_{90} = (C_0 - C_{90}) \times V / m$$

$$q_{90} = (34,59 \text{ mg/L} - 11,59 \text{ mg/L}) \times 0,025 \text{ L} / 3 \text{ g}$$

$$q_{90} = 0,191 \text{ mg/g}$$

90. dk' da adsorplanan MB yüzdesi

$$\eta_{90} (\%) = [(c_0 - c_{90}) / c_0] \cdot 100$$

$$\eta_{90} (\%) = (34,59 \text{ mg/L} - 11,59 \text{ mg/L}) / 34 \text{ mg/L} \cdot 100$$

$$\eta_{90} (\%) = \% 67,64$$

120. dk'da adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$$q_{120} = (c_0 - c_{120}) \cdot V / m$$

$$q_{120} = (34,59 \text{ mg/L} - 14,35 \text{ mg/L}) \cdot 0,025 \text{ L} / 3 \text{ g}$$

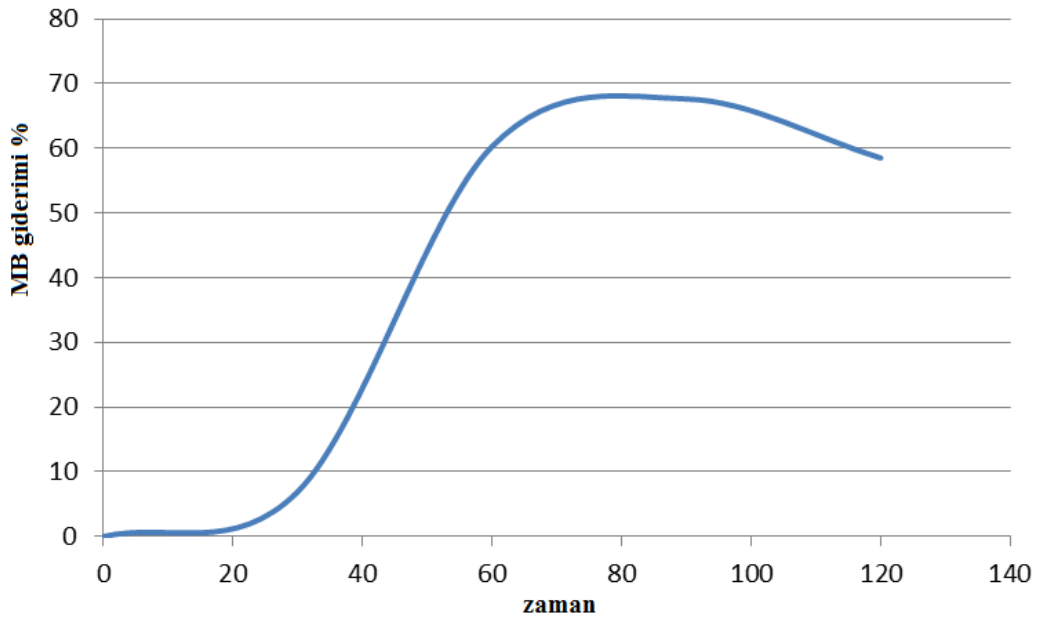
$$q_{120} = 0,16866 \text{ mg/g}$$

120. dk' da adsorplanan MB yüzdesi

$$\eta_{120} (\%) = [(c_0 - c_{120}) / c_0] \cdot 100$$

$$\eta_{120} (\%) = [(34,59 \text{ mg/L} - 14,35 \text{ mg/L}) / 34,59 \text{ mg/L}] \cdot 100$$

$$\eta_{120} (\%) = \% 58,514$$



Şekil 5. 14 Zamana bağlı Metilen Mavisi giderimi

Ölçüm alınan bu 4 değer arasından 90. dk da metilen mavisi giderimi %67,64 yüzdesi ile en yüksek MB giderimi olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 90. dakikaya kadar artmış daha sonra 120. Dakikada desorpsiyon gözlenmiştir (Şekil 5.14).

Yeşil sentez yoluyla 5 farklı boyutta nanopartikül sentezlenmiştir. Bunlardan en küçük boyuta ve PDI' a sahip olanı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Literatürde bahsedildiği gibi, NP'lerin küçük boyutu onlara ayırt edici özellikler sağlar. Fakat küçük boyutları nedeniyle, malzemenin çözültiden son derece karmaşık bir şekilde ayrılması sırasında su arıtma gibi bazı uygulamalarda nanopartiküllerin kullanımlarını zorlaştırmaktadır [18].



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nanoteknoloji, hastalık tanısı, tedavisi, ilaç sanayi, biyomedikal alandaki uygulamalarının yanısıra çevre ve sürdürülebilir enerji ihtiyaçları gibi toplumu her düzeyde etkileyen küresel sorunlara çözümler üretmektedir. Nanopartiküller hayatımızda birçok ihtiyacı karşılayacak güçte olması nedeniyle çeşitli alanlarda gittikçe önemli bir noktaya gelmektedir. Biyoteknoloji, fizik ve mühendislik gibi disiplinler arasında süregelen çalışmalar ile nanomalzemelerin gelişimi hızlanmıştır. Nanopartiküllerin sentezi için yıllardır fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olan bitkisel kaynaklı yeşil sentez bitki özlerini hem indirgeme hem de stabilize etme ajanı olarak kullandığı için etkili, çevre dostu ve zaman açısından güvenilir bir süreçtir. Bitkiler, yaprakları, kökleri, meyveleri ve meyve kabukları da dahil olmak üzere tıbbi olarak aktif bileşiklere sahiptir. Nanopartiküllerin yeşil sentez ile sentezi, aromatik, tıbbi anlamda değerli ve özel adaptasyonlara sahip bitkilerin doğal yapılarına bağlıdır. Bu çalışmada, prunus avium bitkisinin sap ekstresi kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile demiroksit nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen NP'ler UV-Vis, FT-IR, Zeta Sizer, XRD ve SEM-EDX teknikleri ile karakterize edilmiştir. 91,28nm partikül boyutuna sahip NP'ler atık sularda metilen mavisi gidermek için kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda zamanada bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesi artarak, 90. dakikada % 67,64 metilen mavisi giderimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma morfolojik karakterizasyonu TEM kullanılarak daha detaylı sonuçlar alınabilir.

Yapılan bu deneyler farklı sıcaklık ve pH değerlerinde denenebilir.

Bunun yanısıra daha büyük boyutlu nanopartikül yüzeyine adsorpsiyon çalışmaları yapılarak atık sularda kirlilik giderimi konusunda daha detaylı bir çalışma yapılabilir.

Bu çalışma tekstil atık sularında boyar maddelerin giderimi konusunda yapılacak daha kapsamlı ve çok yönlü bir optimizasyon çalışmasının öncü çalışması niteliğindedir.

KAYNAKLAR

1. Lim, C.T., et al., *Micro and nanotechnology for biological and biomedical applications*. Medical & biological engineering & computing, 2010. **48**(10): p. 941-943.
2. Chin, C.D., V. Linder, and S.K. Sia, *Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities*. Lab on a Chip, 2007. **7**(1): p. 41-57.
3. Hasan, S., *A review on nanoparticles: their synthesis and types*. Res. J. Recent Sci, 2015. **2277**: p. 2502.
4. Roco, M., *Nanoparticles and nanotechnology research*. Journal of Nanoparticle Research, 1999. **1**(1): p. 1.
5. Mittal, A.K., Y. Chisti, and U.C. Banerjee, *Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts*. Biotechnology advances, 2013. **31**(2): p. 346-356.
6. Acay, H. and M. Baran, *Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using king oyster (*Pleurotus eryngii*) extract: effect on some microorganisms*. Appl. Ecol. Environ. Res, 2019. **17**: p. 9205-9214.
7. Mondal, P., A. Anweshan, and M.K. Purkait, *Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: a review*. Chemosphere, 2020. **259**: p. 127509.
8. George, B.P., et al., *Fundamentals and applications of metal nanoparticle-enhanced singlet oxygen generation for improved cancer photodynamic therapy*. Frontiers in Chemistry, 2022. **10**.
9. Gessner, I. and I. Neundorff, *Nanoparticles modified with cell-penetrating peptides: Conjugation mechanisms, physicochemical properties, and application in cancer diagnosis and therapy*. International journal of molecular sciences, 2020. **21**(7): p. 2536.
10. Zahoor, M., et al., *A review on silver nanoparticles: Classification, various methods of synthesis, and their potential roles in biomedical applications and water treatment*. Water, 2021. **13**(16): p. 2216.
11. Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian journal of chemistry, 2019. **12**(7): p. 908-931.
12. Ramos, A.P., et al., *Biomedical applications of nanotechnology*. Biophysical reviews, 2017. **9**(2): p. 79-89.
13. Torres-Giner, S., C. Prieto, and J.M. Lagaron, *Nanomaterials to enhance food quality, safety, and health impact*. 2020, MDPI. p. 941.
14. Hossain, A., et al., *Application of nanomaterials to ensure quality and nutritional safety of food*. Journal of Nanomaterials, 2021. **2021**.
15. Beni, A.A. and H. Jabbari, *Nanomaterials for environmental applications*. Results Eng, 2022. **15**: p. 100467.
16. Hussain, C.M., *Handbook of nanomaterials for industrial applications*. 2018: Elsevier.
17. Lenoir, D., K.-W. Schramm, and J.O. Lalah, *Green Chemistry: Some important forerunners and current issues*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2020. **18**: p. 100313.
18. Martínez-Cabanas, M., et al., *Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As (V) removal*. Chemical Engineering Journal, 2016. **301**: p. 83-91.
19. Munir, H., et al., *Plant-mediated green synthesis of nanoparticles, in Advances in Green Synthesis*. 2021, Springer. p. 75-89.

20. Jain, S. and M.S. Mehata, *Medicinal plant leaf extract and pure flavonoid mediated green synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 1-13.
21. Wen, Y.-Q., et al., *Free and glycosidically bound aroma compounds in cherry (Prunus avium L.)*. Food Chemistry, 2014. **152**: p. 29-36.
22. Kelebek, H. and S. Selli, *Evaluation of chemical constituents and antioxidant activity of sweet cherry (Prunus avium L.) cultivars*. International Journal of Food Science & Technology, 2011. **46**(12): p. 2530-2537.
23. Singh, J., et al., *'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation*. Journal of nanobiotechnology, 2018. **16**(1): p. 1-24.
24. Khan, F., et al., *Green Nanotechnology: Plant-Mediated Nanoparticle Synthesis and Application*. Nanomaterials, 2022. **12**(4): p. 673.
25. Bhuiyan, M.S.H., et al., *Green synthesis of iron oxide nanoparticle using Carica papaya leaf extract: application for photocatalytic degradation of remazol yellow RR dye and antibacterial activity*. Heliyon, 2020. **6**(8): p. e04603.
26. Cesprini, E., et al., *Chemical characterization of cherry (Prunus avium) extract in comparison with commercial mimosa and chestnut tannins*. Wood Science and Technology, 2022. **56**(5): p. 1455-1473.
27. Fito, J., S. Abrham, and K. Angassa, *Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater onto activated carbon of Parthenium hysterophorus*. International Journal of Environmental Research, 2020. **14**(5): p. 501-511.
28. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
29. Begum, R., et al., *Applications of UV/Vis spectroscopy in characterization and catalytic activity of noble metal nanoparticles fabricated in responsive polymer microgels: a review*. Critical reviews in analytical chemistry, 2018. **48**(6): p. 503-516.
30. Eid, M.M., *Characterization of Nanoparticles by FTIR and FTIR-Microscopy*, in *Handbook of Consumer Nanoproducts*. 2022, Springer. p. 1-30.
31. Parida, P., et al., *Characterisation of Nanoparticle through SEM, FTIR & DSC*. 2011.
32. Mourdikoudis, S., R.M. Pallares, and N.T. Thanh, *Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties*. Nanoscale, 2018. **10**(27): p. 12871-12934.
33. Skoglund, S., et al., *Difficulties and flaws in performing accurate determinations of zeta potentials of metal nanoparticles in complex solutions—Four case studies*. PLoS One, 2017. **12**(7): p. e0181735.
34. Shnoudeh, A.J., et al., *Synthesis, characterization, and applications of metal nanoparticles*, in *Biomaterials and bionanotechnology*. 2019, Elsevier. p. 527-612.
35. Selvamani, V., *Stability studies on nanomaterials used in drugs*, in *Characterization and biology of nanomaterials for drug delivery*. 2019, Elsevier. p. 425-444.
36. Gottimukkala, K., R. Harika, and D. Zamare, *Green synthesis of iron nanoparticles using green tea leaves extract*. J. Nanomed. Biother. Discov, 2017. **7**: p. 151.

37. Boddolla, S. and S. Thodeti, *A review on characterization techniques of nanomaterials*. International Journal of Engineering, Science and Mathematics, 2018. **7**(1): p. 169-175.
38. Thacker, H., V. Ram, and P.N. Dave, *Plant mediated synthesis of Iron nanoparticles and their Applications: A Review*. Progress in Chemical and Biochemical Research, 2019. **2**(3): p. 84-91.
39. Sun, Y.-P., et al., *Characterization of zero-valent iron nanoparticles*. Advances in colloid and interface science, 2006. **120**(1-3): p. 47-56.
40. Gambacorti, N., *Nanoanalysis*. Nanoelectronics: Materials, Devices, Applications, 2017: p. 245-264.
41. Akbari, B., M.P. Tavandashti, and M. Zandrahimi, *Particle size characterization of nanoparticles—a practical approach*. Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 2011. **8**(2): p. 48-56.
42. Hiew, B.Y.Z., et al., *Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants*. Process Safety and Environmental Protection, 2018. **116**: p. 262-286.
43. Kumar, U., et al., *Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles*. Journal of Materials Science & Technology, 2022.
44. Rashid, R., et al., *A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method*. Environmental Science and Pollution Research, 2021. **28**(8): p. 9050-9066.
45. Ghosh, N., et al., *Review on some metal oxide nanoparticles as effective adsorbent in wastewater treatment*. Water Science and Technology, 2022.
46. Bayar, S., *Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu*. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2018. **8**(2): p. 264-272.
47. Nadaroglu, H., A.A. GÜNGÖR, and İ. Selvi, *Synthesis of nanoparticles by green synthesis method*. International Journal of Innovative Research and Reviews, 2017. **1**(1): p. 6-9.
48. Pulvin, S., S. Tanvir, and W.A. Anderson, *Toxicity associated with the photo catalytic and photo stable forms of titanium dioxide nanoparticles used in sunscreen*. 2015.
49. Ferro, R., et al., *Iron (III) complexes of bidentate nitrogen ligands as catalysts in reverse atom transfer radical polymerization of styrene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **307**(1-2): p. 128-133.
50. Niraimathee, V., et al., *Green synthesis of iron oxide nanoparticles from Mimosa pudica root extract*. International Journal of Environment and Sustainable Development, 2016. **15**(3): p. 227-240.
51. Gerona, E.R., et al., *Green Synthesis and Characterization of Magnetic Pectin-Iron Oxide Nanocomposite and its Application in the Adsorptive Removal of Dyes*.
52. Rahman, S.S.U., et al., *Single step growth of iron oxide nanoparticles and their use as glucose biosensor*. Results in physics, 2017. **7**: p. 4451-4456.
53. Amuanyena, M.O., M. Kandawa-Schulz, and H.M. Kwaambwa, *Magnetic iron oxide nanoparticles modified with Moringa seed proteins for recovery of precious metal ions*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2019. **10**(02): p. 142.
54. Hashemabadi, M., et al., *Natural gum as bio-reductant to green synthesize silver nanoparticles: assessing the apoptotic efficacy on MCF-7 and SH-*

- SY5Y cell lines and their antimicrobial potential*. Polymer Bulletin, 2021. **78**(6): p. 2867-2886.
55. Anjos, O., et al., *Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey*. Food chemistry, 2015. **169**: p. 218-223.
 56. Vanaja, M., et al., *Phytosynthesis and characterization of silver nanoparticles using stem extract of Coleus aromaticus*. International Journal of Materials and Biomaterials Applications, 2013. **3**(1): p. 1-4.
 57. ÇİMEN, B., et al., *CuO Nanopartiküllerinin Yeşil Sentezi ve Karakterizasyonu: Telon Blue AGLF ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu*. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. **4**(1): p. 1-20.
 58. Kayani, Z.N., et al., *Synthesis of iron oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterization*. IEEE Transactions on Magnetics, 2014. **50**(8): p. 1-4.
 59. Abedini, A., et al., *pH-dependent magnetic phase transition of iron oxide nanoparticles synthesized by gamma-radiation reduction method*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014. **301**(2): p. 399-407.
 60. Jurkin, T., et al., *Gamma-irradiation synthesis of iron oxide nanoparticles in the presence of PEO, PVP or CTAB*. Radiation Physics and Chemistry, 2016. **124**: p. 75-83.
 61. Sood, A., et al., *Alpha-ketoglutarate decorated iron oxide-gold core-shell nanoparticles for active mitochondrial targeting and radiosensitization enhancement in hepatocellular carcinoma*. Materials Science and Engineering: C, 2021. **129**: p. 112394.
 62. Anuje, M., et al., *Use of poly (ethylene glycol) coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as radio sensitizer in enhancing colorectal cancer radiation efficacy*. Journal of Medical Physics, 2021. **46**(4): p. 278.
 63. Ullah, N., et al., *Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption*. Chemosphere, 2022. **309**: p. 136623.
 64. Durrani, W.Z., et al., *Adsorption efficiency of date palm based activated carbon-alginate membrane for methylene blue*. Chemosphere, 2022. **302**: p. 134793.
 65. Khan, I., et al., *Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation*. Water, 2022. **14**(2): p. 242.
 66. Khan, A. and S. Muhammad, *Graphene-substrate fabricated oxides and zinc oxide catalysts for the degradation of the methylene blue in the industrial wastewater*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2022. **236**(5): p. 673-688.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Aynur ŞAHİN

Eğitim Bilgileri

Lise: Haseki Sağlık Meslek Lisesi (Ebe-Hemşire)

Lisans: İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji (Moleküler Genetik ve Biyoloji)

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce (İntermediate)

İş Deneyimi:

Haseki Hastanesi (2018-Devam, Biokimya Laboratuvarı, Biyolog)

Haseki Hastanesi (2010-2018, Mikrobiyoloji Laboratuvarı, Biyolog)

Haydarpaşa Numune Hastanesi (2003-2010, Biokimya Laboratuvarı, Biyolog)

Topçular Tevfik Sağlam Semt Polikliniği (2001-2003, Biyolog-Laboratuvar Şefi)

Deneyim Alanları:

Bilimsel Etkinlikleri (aldığı burslar, ödüller, projeleri):

Tezden Üretilmiş

Yayın ve Bildiriler: Şahin A., Kızılbey K., "Obtaining ironoxide nanoparticles using green synthesis with cherry stand extract", 10. Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi, 06-07 ŞUBAT 2023, Bolu.

Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar: