

**T.C.**  
**GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**BİR ATIKSU ARITMA TESİSİNİN HAVUZLARINDA OLUŞAN ALGAL  
BİYOFİLMDEN DEMİR NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE SUDAN  
BAZI ORGANİK KİRLİTİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS**

**İlyas Taner DEMİREL**

**OCAK-2023**  
**GÜMÜŞHANE**



T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

BİR ATIKSU ARITMA TESİSİNİN HAVUZLARINDA OLUŞAN ALGAL  
BİYOFİLM DEN DEMİR NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE SUDAN  
BAZI ORGANİK KİRLİTİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICULES FROM ALGAL BIOFILM  
FORMED IN POOLS OF A WASTEWATER TREATMENT PLANT AND  
THEIR USE IN REMOVAL OF SOME ORGANIC POLLUTANTS FROM  
WATER

YÜKSEK LİSANS

İlyas Taner DEMİREL

OCAK-2023  
GÜMÜŞHANE



**T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**BİR ATIKSU ARITMA TESİSİNİN HAVUZLARINDA OLUŞAN ALGAL  
BİYOFİLM DEN DEMİR NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE SUDAN  
BAZI ORGANİK KİRLİTİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

**SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES FROM ALGAL BIOFILM  
FORMED IN POOLS OF A WASTEWATER TREATMENT PLANT AND  
THEIR USE IN REMOVAL OF SOME ORGANIC POLLUTANTS FROM  
WATER**

**YÜKSEK LİSANS**

**İlyas Taner DEMİREL**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR**

**OCAK-2023  
GÜMÜŞHANE**



## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

**Yüksek Lisans Tezi** olarak hazırlamış olduğum “**Bir Atıksu Arıtma Tesisinin Havuzlarında Oluşan Algal Biyofilmden Demir Nanopartiküllerinin Sentezi ve Sudan Bazı Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Kullanımı**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi'nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlediği kıstaslara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

18/01/2023

.....  
**İlyas Taner DEMİREL**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca deneysel çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya teşekkürlerimi sunarım. Yine deneysel çalışmalara katkılarından dolayı Arş. Gör. Ömer KARPUZ ve Yüksek Lisans Öğrencisi Esma GÜLBAHAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalar ve numunelerin toplanmasında bana yardımcı olan Gümüşhane Belediyesi Atıksu Arıtma tesisi mesai arkadaşlarım ve Volkan KARAKULLUKÇU 'ya teşekkür ederim.

Benim yanımda olup daima destekleyen eşim Gülbahar DEMİREL'e tüm eğitim hayatım boyunca ellerini hep omuzlarımda hissettiğim annem Esma DEMİREL, babam Tayyar DEMİREL'e, ablalarım Esra ASAN ve Gonca SARI'ya son olarak varlıkları ile bana güç veren kızlarım Nehir ve Nil DEMİREL 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**İlyas Taner DEMİREL**  
**GÜMÜŞHANE – 2023**

## ÖZET

Çevre kirliliği giderimi uygulamalarında özellikle toksik karakterdeki maddelerin buldukları ortamlardan uzaklaştırılmasında veya dönüştürülmesinde biyoremediasyon uygulamaları önemli bir yere sahiptir. Biyoremediasyon olaylarında bakteriler, mayalar, küfler, algler ve bitkiler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda biyoremediasyon uygulamalarında yeşil yöntemlerle üretilen nanopartiküllerin kullanımı da yer almaktadır. Mevcut çalışmamızda Gümüşhane Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisindeki arıtılmış suyun bulunduğu çöktürme havuzlarında doğal ve sürekli olarak oluşan ve herhangi bir kullanım amacı olmayan algal biyofilmlerden demir nanopartikülü sentezlenmiştir. Bu biyolojik nanopartiküllerin suda kirletici boyalar olan metilen mavisi (MM), malaşit yeşili (MY) ve fenol kırmızısı (FR) adsorpsiyon performansı araştırılmıştır. SEM, enerji dağılımlı X-ışını spektrometre (EDX) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak sentezlenen Fe-NP'lerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Üç adet boya çözeltisi MM 4.87, MY 3.01, FR 3.75 pH'larında hazırlanmışlardır. 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ve 250.0 mg/L'lik konsantrasyonlarında boya çözeltileri hazırlanarak 5.0 g/L, 10.0 g/L ve 20 g/L Fe-NP ile 12 saat süre ile muamele edilmiştir. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan boya derişimleri UV-VIS spektrofotometre ölçülmüştür. Algal biyofilmlerden elde edilen Fe-NP'ler metilen mavisi, malaşit yeşili ve fenol kırmızısının uzaklaştırılmasında etkinlik göstermiş ve en yüksek etkinlik ise fenol kırmızısı için belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Algal biyofilm, Atıksu, Malaşit yeşili, Metilen mavisi

## SUMMARY

Among environmental pollution removal applications, bioremediation applications have an important place in removing or converting toxic substances from their environments. Bacteria, yeasts, molds, algae, and plants are widely used in bioremediation events. Recently, the use of nanoparticles produced by green methods is also included in bioremediation applications. In our current study, iron nanoparticles were synthesized from algal biofilms that are naturally and continuously formed in the settling ponds of the Gümüşhane Municipality Waste Water Treatment Facility, which do not have any intended use. These biological nanoparticles were investigated for their adsorption performance of the water polluting dyes methylene blue (MM), malachite green (MY), and phenol red (FR) adsorption. The synthesized Fe-NPs were characterized using SEM, energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), and X-ray diffraction (XRD),

Three dye solutions were prepared at pH levels of 4.87 - MM, 3.01 - MY, and 3.75 - FR. These dye solutions in 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0, and 250.0 mg/L concentrations were treated with 5.0 g/L, 10.0 g/L, and 20 g/L Fe-NP for 12 hours. After filtration, the remaining dye concentrations in the solution, without being adsorbed, were measured with a UV-VIS spectrophotometer. Fe-NPs obtained from algal biofilms showed efficacy in removing methylene blue, malachite green, and phenol red. The highest activity was detected for phenol red.

**Keywords:** Algal biofilm, wastewater, Malachite green, Methylene blue.

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY .....	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI .....	IV
TEŞEKKÜR .....	V
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Algler.....	3
1.2.1. Algal Biyofilm.....	5
1.3. Nanoteknoloji .....	6
1.3.1. Nanopartiküller.....	7
1.3.1.1. Metal Nanopartiküller .....	8
1.3.1.2. Nanopartikül Sentez Yöntemleri.....	9
1.3.1.2.1. Kimyasal Yöntem.....	10
1.3.1.2.2. Fiziksel Yöntem .....	11
1.3.1.2.3. Biyosentez.....	11
1.3.1.2.3.1. Bakteriler İle Nanopartiküllerin Sentezi .....	14
1.3.1.2.3.2. Mantarlar İle Nanopartikül Sentezi .....	14
1.3.1.2.3.3. Bitkiler İle Nanopartikül Sentezi.....	15
1.3.1.2.3.4. Algler İle Nanopartikül Sentezi.....	16
1.3.1.3. Nanopartiküllerin Kirleticilerin Gideriminde Kullanımları.....	17
1.4. Çalışmanın Amacı.....	18
2. MATERYAL VE METOD .....	19
2.1. Algal Biyofilm Örneklerinin Toplanması .....	19
2.2. Ekstraktların Hazırlanması .....	20
2.2.1. Algal Biyofilm Ekstraktının Hazırlanması .....	20
2.3. Algal Biyofilm Demir Nano Partiküllerin (DNP) Hazırlanması .....	20
2.4. Demir Nanopartikülleri Karakterizasyonu .....	21

2.4.1. Fourier-Transform İnfıred (FTIR) Spektrofotometre Analizi .....	21
2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi .....	21
2.4.3. X-Işınları Kırınım Kristalografisi (XRD) Analizleri.....	22
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	22
2.5.1. Boyaların Adsorpsiyon Çalışmaları .....	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
3.1. Algal Biyofilmden Sentezlenen Demir Nanopartiküllerin Karakterizasyonu .....	25
3.1.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)Analizi.....	25
3.1.2. Demir Nanopartiküllerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizi .....	27
3.1.3. X-Işınları Kırınım Kristalografisi (XRD) Analizleri.....	32
3.2. Kirleticilerin Adsorpsiyonu .....	33
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	40
KAYNAKÇA .....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	50

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Alglerin başlıca divizyoları ve mikroskopik görünüm özellikleri. ....	4
Tablo 2. Alglerin başlıca bölümleri: biyokimyasal ve sitolojik özellikler. ....	5
Tablo 3. Bazı yaygın nanopartiküllerin uygulama alanları. ....	8
Tablo 4. Bakteri kullanılarak sentez edilen nanopartiküller. ....	14
Tablo 5. Metal/metal oksit nanoparçacıklarının biyosentezi için kullanılan potansiyel mantar izolatları. ....	15
Tablo 6. Alg türleri ve onlardan elde edilen nanopartiküllere ait özellikler ....	16
Tablo 7. EDX analizinin kantitatif değerleri ....	31
Tablo 8. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP'lerin metilen mavisini adsorplama oranı .	34
Tablo 9. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP'lerin malaşit yeşili adsorplama oranı .....	36
Tablo 10. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP'lerin fenol kırmızısı adsorplama oranı .	37

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nano ölçekli boyutların sınıflandırılması (URL-3) .....	8
Şekil 2. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya nanopartikül sentezi (Sakhare vd., 2022). .....	10
Şekil3. Nanopartikül sentezinde kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ..	12
Şekil 4. Yeşil sentezle üretilen nanopartiküllerin kullanım alanları .....	13
Şekil 5. Algal biyofilm örnekler .....	19
Şekil 6. Blenderden geçirilerek toz haline getirilmiş algal biyofilm örnekleri .....	20
Şekil 7. Algal biyofilmden sentezlenmiş Fe-NP'ler .....	21
Şekil 8. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands. ....	22
Şekil 9. Malaşit yeşili kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands .....	23
Şekil 10. Fenol kırmızısı kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands .....	23
Şekil 11. Alg biyofilm ekstraktı ve Fe-NP'lerin FTIR spektrumu .....	26
Şekil 12. Algal biyofilm Fe-NP'lerinin FTIR spektrumu .....	26
Şekil 13. Algal biyofilm ekstraktı FTIR spektrumu .....	27
Şekil 14. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 50.000X büyütmedeki SEM görüntüsü .....	27
Şekil 15. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 80.00 KX ve 82.36 KX büyütmedeki ölçeklendirilmiş SEM görüntüleri .....	28
Şekil 16. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 50.00 KX büyütmedeki ölçeklendirilmiş SEM görüntüleri .....	29
Şekil 17. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 80.00 KX büyütmedeki ölçeklendirilmiş SEM görüntüleri .....	30
Şekil 18. Algal biyofilmlerden sentezlenen Fe-NP'leri EDX spektrumu .....	31
Şekil 19. Fe-NP'lerin XRD spektrumları .....	32
Şekil 20. Fe-NP'lerin XRD spektrumları .....	33
Şekil 21. 1 mg/L sulu çözeltide MM'sinin Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi .....	35
Şekil 22. 1 mg/L sulu çözeltide MY'sinin Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi .....	36
Şekil 23. 1 mg/L sulu çözeltide fenol kırmızısı (FR) Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi .....	38
Şekil 24. Çalışmada kullanılan maddelerin molekül şekilleri .....	39

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%R	: Geri Alma
$\mu$ l	: Mikrolitre
Od	: Nanomalzemeler
Abs	:Absorbans
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DDT	: Diklorodifeniltrikloroetan
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Demiroksit
Fe-Np	: Demir Nanapartükül
FR	: Fenol Kırmızısı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared)
mg/L	: Miligram/Litre
MM	: Metilen Mavisi
MY	: Malaşit Yeşili
NM	: Nanamerte
NO-	: Nitrik oksit
NP	: Nanoparçacık
°C	: Celcius Derece
RNA	: Ribo Nükleik Asit
S	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
UV-VIS	: Görünür Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Kırınım Kristalografisi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Bitkiler gıda ve gıdalarda katkı maddesi olarak kullanımlarının yanı sıra insanlarda ve hayvanlarda oluşan hastalıkların tedavi edilmesinde binlerce yıldan beri kullanıla gelmektedir (Singh vd., 2003). Bununla birlikte, özellikle son yüzyılda artan sanayileşmeye bağlı olarak kirliliğe neden olan maddelerin çevrede birikiminde de ciddi artışlar olmuştur. Dolaysı ile çevre kirliliği yaratan toksik nitelikteki maddelerin biriktikleri ortamlardan uzaklaştırılmasında veya dönüştürülmesinde bitkilerin de yaygın bir şekilde kullanıldığı biyoremediasyon uygulamalarına yönelik çalışmalarda artış olmuş ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında yeni kombinasyonlar geliştirilmiştir (Vázquez-Núñez vd., 2020).

Son yıllarda bir çok uygulama alanında yaygın kullanımı olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle üretilen nanopartiküllerin uygulama alanlarından birisi de biyoremediasyondur (Sarakar vd., 2021). Ancak biyoremediasyon tek başına, farklı kirleticiler için mükemmel ve esnek bir geri kazanım stratejisi sağlasa da, kirleticilerin ve zenobiyotiklerin veya refrakter bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarına karşı zayıf etki göstermekte olup, bu açıdan sürdürülemez niteliktedir. Dolaysı biyoremediasyonda nanopartikül uygulamasının kullanımı çevresel iyileştirmeyi belirtilen bu sınırların ötesine taşımak için yenilikçi bir strateji olarak değerlendirilebilir (Vázquez-Núñez vd., 2020). Bununla birlikte, geleneksel nanoteknoloji uygulamaları kimyasal ve fiziksel teknikleri kapsamakta olup, ancak bu uygulamalar toksik ve pahalı olmalarından dolayı dezavantajlı sayılmaktadırlar. Buna karşılık, yakın geçmişte, doğayı taklit eden benzer olarak istenen şekil ve boyutta nanopartiküller üretmek için mikroorganizmalarda, alglerde veya daha yüksek vasküler (iletim sistemlerine sahip) ve vasküler olmayan bitkilerde bulunan biyomoleküller vasıtasıyla nanopartiküllerin üretildiği biyoteknolojik yaklaşımlar ortaya çıkmıştır (Tripathi, vd., 2022). Belirtildiği üzere alglar nanopartikül üretimi için potansiyel bir organizmadır. Ökaryotik ve prokaryotik hücre yapılarına sahip fototrofik organizmaları içeren alglar dünya yüzeyinin % 71'ini kapsayan sucul ekosistemlerin (Denizler, okyanuslar, göller ve akarsular) primer üreticileridir (Andersen, 1992). Dolaysı ile bu durumdan kaynaklı olarak dünyadaki toplam oksijen üretiminin yaklaşık %50'si alglerden karşılanmaktadır (Chapman, 2013). Yalnızca sucul ekosistemlerde değil aynı zamanda ekstrem koşullara sahip aşırı kurak, soğuk ve sıcak

karasal habitatlarda da gelişim gösterirler. Toprağın birkaç santimetre derinliğine kadar olan az ışık alan yerlerde, kalıcı kar ve buz kütlelerinde, hayvanların ve bitkilerin üzerinde de gelişim göstermektedirler (Hofmann, 1989). Algler hayatta kalabilmek için yüksek tuzluluk, yüksek ve düşük sıcaklık, düşük besin maddeleri, sıcak alkali ve asidik ortamlar, termal olmayan asidik ortamlar, yüksek ve düşük ışık koşulları gibi stres faktörlerine dayanıklıdır. Bu nedenle, ikincil metabolitler olarak da adlandırılan birçok doğal ürünü sentezleyerek aşırı çevresel koşullara iyi derecede uyum sağlarlar (Akar vd., 2019). Algler zengin kimyasal bileşimleri ve biyoaktif madde içeriği nedeniyle endüstrinin birçok alanında (gıda, kozmetik, ilaç ve tıp) kullanılmaktadırlar. Jelleşme, koyulaştırma ve stabilize etme özellikleri, agar, aljinat ve karagenan gibi ürünlerin geliştirilmesine yol açmıştır (Ścieszka ve Klewicka, 2019). Son zamanlarda, bazı araştırmacılar biyoaktif bileşikler açısından alglerin önemli potansiyel bir kaynak oluşturduğunu öngörmüşlerdir (Plaza vd., 2010). Alglerin doğal ürünleri, polifenoller, flavonoidler, amino asitler, ligninler, terpenoidler, tokoferoller, yağ asidi, fenolik asitler gibi bileşikleri içerir (Akar vd., 2019). Alglerin bu çeşitlikteki bileşikleri içermeleri onların nanopartiküllerin biyolojik yollarla sentezinde ön plana çıkarmaktadır. Çünkü bu biyoaktif bileşikler oda sıcaklığında basit bir uygulama ile metal iyonlarını metal nanopartiküllerine dönüştürebilme kapasitesine sahiptir (Ebrahiminezhad, 2018). Alglerin metal biriktirme ve metal iyonlarını azaltma yetenekleri onları nanopartiküllerin biyosentezi için diğer organizmalarla ile yarışır hale getirmiştir. Ayrıca, algler, daha yüksek enerji verimliliği, çevre için daha az toksisite sağlaması ile düşük sıcaklıkta sentez gibi diğer birçok avantaja sahiptir ve nispeten uygun ve kullanımı kolaydır. Şimdiye kadar, metalik nanopartiküllerin biyosentezi için yeşil algler, (Chlorophyta), kahverengi algler (Phaeophyta), mavi yeşil algler (Cyanophyta), kırmızı algler (Rhodophyta) ve diyatomeleler (Bacillariophyta) ve öglenoitler (Euglenophyta) gibi farklı alg grupları kullanılmıştır (LewisOscar vd., 2016). Alglerin buldukları sucul ekosistemlerde bentik (bir yüzeye tutunarak) yada planktonik (suda serbest halde bulunan) olarak gelişim göstermektedirler. Ayrıca yüzeylerde biyofilm de oluşturabilmektedirler. Biyofilmler, hücre dışı polimerik maddelerden oluşan bir matris içine alınmış katı yüzeylerde büyüyen karmaşık mikroorganizma topluluklarıdır (Kesaano ve Sims, 2014). Algal biyofilmler, su altındaki taşlar ve çakıllar, nehirler, ıslak duvar yüzeyleri ve ağaç kabuğu gibi nemli koşulların hüküm sürdüğü su kütleleri ve karasal yüzeyler üzerinde kalın örtüler oluşturarak çoğalan mikro alglerin baskıladığı ve diğer mikroorganizmaların da yer aldığı karmaşık topluluklarıdır (Kesaano ve Sims, 2014; Thapa vd., 2017). Özellikle insanlar tarafından yapılan drenaj boruları, bina

yapıları, gemi gövdeleri, su havuzları gibi yapılarda bulunur ve estetik, güvenlik ve ekonomik açıdan sorun oluşturuıcı olarak kabul edilmektedirler. Ancak son yıllarda atık suların remediasyonunda besin kontrolü ve etkili düşük maliyetli biyokütle hasat tekniklerinden dolayı alternatif biyo yakıt stoku oluşturma stratejileri için önemli bir materyal olarak görülmektedir (Kesaano ve Sims, 2014; Thapa vd., 2017). Algal biyofilmler bahsedildiği üzere farklı mikroorganizmaları içermesinden dolayı farklı nitelikteki bileşikleri içermektedirler. Bu bileşikler biyolojik sentez yolu ile nanopartikül oluşturmada etkilidir.

## **1.2. Algler**

Algler, sucul ekosistemlerde besin zincirinin ilk basamağında yer alan ve primer üretime önemli derecede katkı sağlayan ve aynı zamanda sucul ekosistemler haricinde nemli olarak nitelendirilen çevrelerde gelişim gösteren organizmalardır (Ullmann ve Grimm, 2021; Naselli-Flores ve Padişák, 2022). Algler morfolojik olarak yüksek bitkilerde bulunan gelişmiş yapıdaki iletim demetlerine ve üreme organlarını dış ortamdaki ayıran koruyucu hücre tabakalarına sahip olmayan, bununla beraber primer fotosentetik pigment olan klorofil *a*'yı yapılarında bulunduran, mikrometre boyutunda tek bir hücreli türler ile 60 metreye kadar uzanabilen dev su yosunlarını içeren, prokaryotik veya ökaryotik hücre yapılarına sahip organizmalardır (Brodie ve Lewis, 2007; Akar, 2012). Oldukça yüksek çeşitliliğe sahip olan algler AlgaeBase (Guiry ve Guiry, 2022) verilerine göre tanımlanmış 168.707 tane tür ve infraspesifik ismi içermektedir. Algleri 10 divizyo altında sınıflandırılmışlardır mikroskobik görünüme göre özellikleri Tablo 1'de (Bellinger ve Sigeo, 2010) ve biyokimyasal/sitolojik özellikleri Tablo 2'de (Bellinger ve Sigeo, 2010) gösterilmiştir.

Tablo 1. Alglerin başlıca divizyoları ve mikroskobik görünüm özellikleri (Bellinger ve Sige, 2010).

Divizyo	Tipik Renkleri	Tipik Morfolojileri	Hareketlilik (Bitkisel Hücreler/Koloniler)
<i>Cyanophyta</i> (Mavi-yeşil algler)	Mavi-yeşil	Mikroskobik veya görünür – genellikle koloniyal	Yüzdürme (batmayan) veya Kayma hareketi
<i>Chlorophyta</i> (Yeşil Algler)	Çimen yeşili	Mikroskobik veya görünür – tek hücreli veya iplikli koloniyal	Bazı tek hücreler ve koloniler kamçılı
<i>Euglenophyta</i> (Öglenoidler)	Çeşitli renkler	Mikroskobik tek hücreli	Çoğunlukla kamçılı
<i>Xanthophyta</i> (Sarı yeşil algler)	Sarı-yeşil	Mikroskobik - tek hücreli veya iplikli	Kamçılı zoosporlar ve gametler
<i>Dinophyta</i> (Dinoflagellatlar)	Kırmızı-kahverengi	Mikroskobik tek hücreli	Tümü kamçılı
<i>Cryptophyta</i> (Kriptomonadlar)	Çeşitli renkler	Mikroskobik tek hücreli	Çoğunlukla kamçılı
<i>Chrysophyta</i> (Krisofitler)	Altın sarısı-kahverengi	Mikroskobik - tek hücreli veya koloniyal	Bazıları kamçılı
<i>Bacillariophyta</i> (Diyatomeler)	Altın sarısı-kahverengi	Mikroskobik - tek hücreli veya iplikli koloniler	Substrat üzerinde kayma hareketi
<i>Rhodophyta</i> (Kırmızı Algler)	Kırmızı	Mikroskobik veya görünür – tek hücreli veya koloniyal.	Hareketsiz
<i>Phaeophyta</i> (Kahverengi Algler)	Kahverengi	Görünür talluslu yapılar	Hareketsiz

Tablo 2. Alglerin başlıca bölümleri: biyokimyasal ve sitolojik özellikler (Bellinger ve Sige, 2010).

Divizyo	Klorofil	Karatenoid	Niştasta benzeri depo ürünleri	Eksternal Tabaka	Flagella (Vejetatif hücreler ve
<i>Cyanophyta</i>	<i>a</i>	$\beta$	Siyanofisin niştasta	Peptidoglikan matrisler veya	0
<i>Chlorophyta</i>	<i>a,b</i>	$\alpha, \beta, \gamma$	Gerçek niştasta	Selüloz duvarlar	0 veya çok sayıda eşit (isokont)
<i>Euglenophyta</i>	<i>a,b</i>	$\beta, \gamma$	Paramilon	Protein pelikül	1-2
<i>Xanthophyta</i>	<i>a, c1, c2</i>	$\alpha, \beta$	Krizolaminarin	Pektin veya pektik asit duvarı	2 eşit olmayan (heterokont)
<i>Dinophyta</i>	<i>a, c2</i>	$\beta$	Gerçek niştasta	Selüloz teka (veya çıplak)	2 eşit olmayan (heterokont)
<i>Cryptophyta</i>	<i>a, c2</i>	$\alpha, \beta$	Gerçek niştasta	Selüloz periplast	2 eşit (isokont)
<i>Chrysophyta</i>	<i>a, c1, c2, c3</i>	$\alpha, \beta, \epsilon$	Krizolaminarin	Pektin plus mineraller ve silis	2 eşit olmayan (heterokont)
<i>Bacillariophyta</i>	<i>a, c1, c2, c3</i>	$\beta, \epsilon$	Krizolaminarin	Opalin silika frustule	1, yalnızca üreme hücrelerinde
<i>Rhodophyta</i>	<i>a</i>	$\alpha, \beta$	Floridean niştasta	Galaktoz polimer matrisli duvarlar	0
<i>Phaeophyta</i>	<i>a, c1, c2, c3</i>	$\beta, \epsilon$	Laminarin	Aljinat matrisli duvarlar	2 eşit olmayan (heterokont) yalnızca

### 1.2.1. Algal Biyofilm

Biyofilmler, hücre dışı polimerik maddelerden (EPS) oluşan bir matrisle çevrelenmiş katı yüzeylerde büyüyen karmaşık mikroorganizma topluluklarıdır (Donlan, 2002). Mikro algler planktonik biyokütleler oluşturabileceği gibi, biyofilm oluşturarak ta büyüebilirler. Bu nedenle “alg biyofilmleri” terimi, nem ve besinlerin varlığında aydınlatılmış yüzeyleri kolonize eden mikroalg baskın biyofilm

topluluklarını ifade eder (Kesaano ve Sims, 2014; Moreno Osorio vd., 2021). Bakteriyel biyofilmler gibi, alg biyofilmleri de ortamdaki değişikliklere uyum sağlama, bir yüzeyde kolonileri sürdürme ve bir yüzeyden tek bir koloni veya kümeler halinde ayrılma yeteneğine sahiptir (Kesaano ve Sims, 2014).

Biyofilm oluşumu, hiçbir kimyasalın gerekmediği veya eklenmediği doğal bir süreçtir. EPS, mikroalg hücrelerinin yüzeylere bağlanmasına yardımcı olan ve böylece çevreye karşı bir difüzyon bariyeri oluşturan çeşitli kimyasal maddelerden yapılıdır. Bu bariyer, hücre büyümesi için gerekli olan toksik maddelerin ve besinlerin hücrelerin içine ulaşmasını engelleyebilir. Bu nedenle, atık su arıtma maliyetini azaltmak için uygulanabilir çözümlerden biri, mikroalg yüksek yoğunluklu biyokütle üretim sistemini atık su arıtma ile birleştirmektir. Ayrıca, bir algal substrata biyofilm sisteminde, mikroalg hücreleri substratın yüzeyine bağlanır ve kolayca kazınarak hasat edilebilir, böylece hasat maliyetleri daha da azaltılır (Wang vd., 2022). Dolaysı ile alg biyofilmleri kullanılarak atık sudan besin maddelerinin uzaklaştırılması, geleneksel yöntemlerden potansiyel olarak daha sürdürülebilir. Daha az enerji ve kimyasala ihtiyaç duyulurken, mikroalgler CO<sub>2</sub>'yi karbon kaynağı olarak kullanır ve değerli bir biyokütle üretir. Bir biyofilmin biyokütle yoğunluğu, süspansiyon halindeki alglerden yüzlerce kat daha yüksektir. Sonuç olarak, hasat, enerji tüketen santrifüjleme adımı gerektirmez (URL 1).

Bununla birlikte doğada her yerde oluşmalarına rağmen, alg biyofilmleri çoğunlukla güvenlik ve ekonomik kaygılar nedeniyle büyümelerini kontrol etmek veya önlemek amacıyla yapılar üzerindeki zararlı etkileri için incelenmiştir (Kesaano ve Sims, 2014). Endüstriyel olarak yukarıda da belirtildiği gibi birçok durumda faydalı olmalarına rağmen biyofilmler birçok durumda da zararlıdır. Örneğin, doğal biyofilmler, ısı eşanjörleri ve soğutma kulelerindeki ve kirli ters ozmoz membranlarındaki ısı transferini azaltabilir (Qureshi vd., 2005).

### **1.3. Nanoteknoloji**

Nanoteknoloji, yeni uygulamalara olanak sağlayan 1 ile 100 nm arasındaki boyutlardaki maddenin anlaşılması ve kontrolü olarak tanımlanır. (Hulla vd., 2015). Diğer bir ifadeyle, nanoteknoloji, en az bir boyuttaki en küçük işlevsel organizasyonu nanometre ölçeğinde veya metrenin milyarda biri olan malzemelerin ve cihazların tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve uygulanması ile ilgili bilim ve mühendislik olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji ve nano mühendislik, tıp ve fizyoloji dahil olmak üzere çeşitli alanlarda önemli bilimsel ve teknolojik ilerlemeler üretebilme potansiyeline

sahiptir (Silva, 2004). 21. yüzyılın başında, gelişmekte olan nanobilim ve nanoteknoloji alanlarına ilgi giderek artmaktadır.

Nanoteknolojinin bir çok alanda uygulamaları mevcuttur. Tıp alanında şu anda geliştirilmekte olan bir uygulaması, ilaçları, ısıyı, ışığı veya diğer maddeleri belirli hücre türlerine (kanser hücreleri gibi) iletmek için nanoparçacıkların kullanılmasını içermektedir (URL 2; Suri vd., 2007; Dubey, 2022). Bunun yanı sıra nanoteknoloji hastalıkların teşhisinde (Yadav vd., 2022), antibakteriyel tedavi yöntemlerinde (Seil ve Webster, 2012; Weldick vd., 2022), yaraların tedavisinde (Jahromi vd., 2018) kullanılmaktadır. Tıp alanının yanı sıra, nanoteknolojinin elektronik alanında (Rae, 2006), gıda endüstrisinde (Sekhon, 2010), tekstil endüstrisinde (Wong vd., 2006; Sawhney vd., 2008), doku mühendisliğinde (Kingsley vd., 2013), temiz suyun elde edilmesi (McCuen, 2009), kozmetik (Mu ve Sprando, 2010), çevre (Pathakoti vd., 2018), zirai (Abobatta, 2018) ve petrol ve gaz arama ve üretiminde (Kapusta vd., 2021) gibi alanlar uygulamaları mevcuttur.

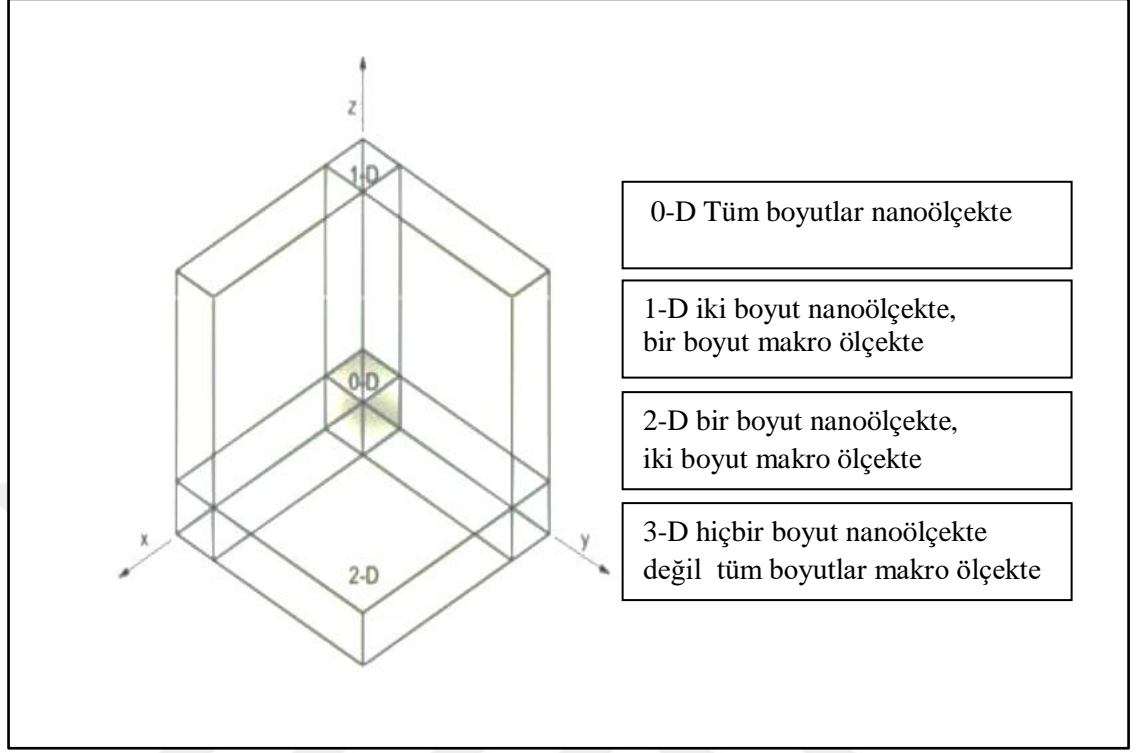
### **1.3.1. Nanopartiküller**

Nanopartiküller (NP'ler), boyutu en az 100 nm'den küçük olan parçacıklı maddeleri içeren geniş bir malzeme sınıfıdır NP'ler basit moleküller değildir ve bu nedenle üç katmandan oluşur:

1. Çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve polimerler ile işlevselleştirilebilen yüzey katmanı.
2. Her yönüyle çekirdekten kimyasal olarak farklı bir malzeme olan kabuk tabakası
3. Esas olarak NP'nin merkezi kısmı olan ve genellikle NP'nin kendisini ifade eden çekirdek (Khan vd., 2019).

Araştırmacılar, nanomalzemeleri, bir malzemenin nanoölçek (<100 nm) aralığının dışında kalan boyutlarının sayısına göre sınıflandırmışlardır. Buna göre, sıfır boyutlu (0D) nanomalzemelerde tüm boyutlar nano ölçekte ölçülür (hiçbir boyut 100 nm'den büyük değildir). En yaygın olarak, 0D nanomalzemeler nanopartiküllerdir. Tek boyutlu nanomalzemelerde (1D), bir boyut nano ölçeğin dışındadır. Bu sınıf nanotüpleri, nano çubukları ve nanotelleri içerir. İki boyutlu nanomalzemelerde (2D), iki boyut nano ölçeğin dışındadır. Bu sınıf plaka benzeri şekiller sergiler ve grafen, nano filmler, nano katmanlar ve nano kaplamaları içerir. Üç boyutlu nanomalzemeler (3D), herhangi bir boyutta nano ölçekle sınırlı olmayan malzemelerdir. Bu sınıf toplu tozlar, nanopartikül

dispersiyonları, nanotel demetleri ve nanotüplerin yanı sıra çoklu nano katmanları içerebilir (URL 3; Ameta, 2022) (Şekil 1).



Şekil 1. Nano ölçekli boyutların sınıflandırılması (URL-3)

### 1.3.1.1. Metal Nanopartiküller

Metalik nanopartiküller genellikle organik veya inorganik malzeme veya metal oksitten oluşan bir kabukla kaplanan inorganik metal veya metal oksitten oluşan bir metal çekirdeğe sahiptir (Khan, 2020). Metal nanopartiküller, metal nanopartiküllerin optik polarize edilebilirlik, antibakteriyel aktivite, elektriksel iletkenlik, kimyasal özellikler ve biyoyumluluk gibi özelliklerinden dolayı metal bazlı biyopolimer kompozitlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Wijesinghe vd., 2020). Çok sayıda nanopartikül olarak üretilmektedir. Tablo 3’de nanopartikül üretilen metaller ve uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 3. Bazı yaygın nanopartiküllerin uygulama alanları (Khan, 2020).

Metaller	Nanopartikül Uygulama Alanı
Alüminyum (Al)	Yakıt katkı maddesi/itici gaz, patlayıcı, kaplama katkı maddesi
Altın (Au)	Hücrel görüntüleme, fotodinamik terapi
Demir (Fe)	Manyetik görüntüleme, çevresel iyileştirme
Silis (Si)	Elektrik ve termal yalıtkanlar, katalizör destekleri, ilaç taşıyıcılar, gen teslimat, adsorbanlar, moleküler elekler ve dolgu malzemesi
Gümüş (Ag)	Antimikrobiyal, fotoğrafçılık, piller, elektrik

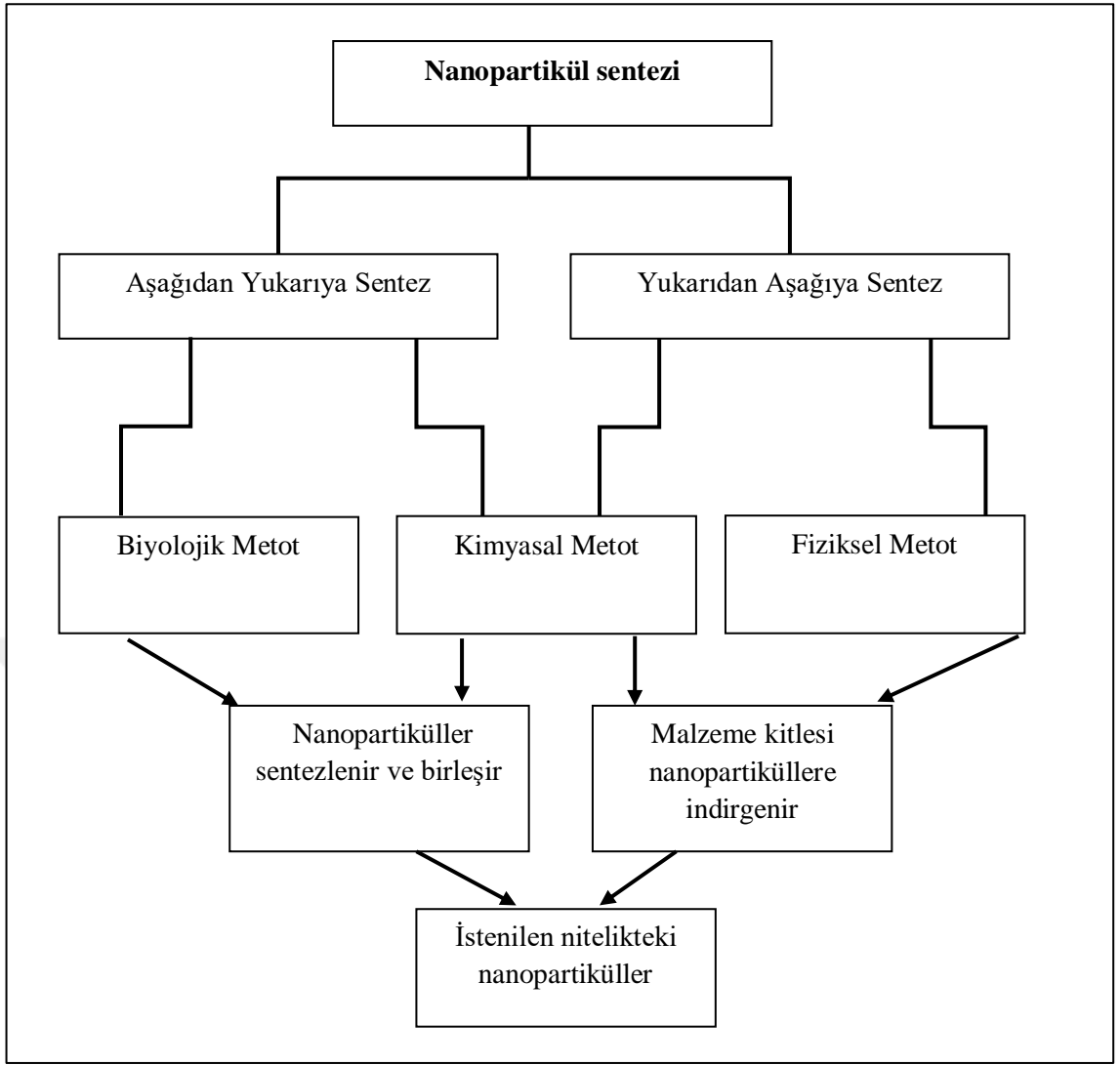
Tablo 3. (Devamı)

Metaller	Nanopartikül Uygulama Alanı
Bakır (Cu)	Antimikrobiyal (yani antiviral, antibakteriyel, antifouling, antifungal), antibiyotik tedavisi, alternatifler, nanokompozit kaplama, katalizör, yağlayıcılar, mürekkepler, arttırılmış iletkenlik ve aşınma direnci için dolgu malzemeleri
Seryum (Ce)	Parlatma ve bilgisayar çipi imalatında yakıt katkısının azalması emisyonlar
Manganez (Mn)	Piller, katalizör
Nikel (Ni)	İletim, manyetik özellikler, katalizör, pil üretimi, baskı mürekkepleri
Titanyum (Ti)	Fotokatalist, antibakteriyel kaplama, sterilizasyon, boya, kozmetik, güneş kremleri
Çinko (Zn)	Cilt koruması, güneş kremi

### 1.3.1.2. Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Parçacık boyutunun nano boyuta düşürülmesi, daha büyük hacimli malzeme parçacıkları tarafından gösterilmeyen parçacık boyutu dağılımı ve morfolojisi gibi kendine özgü ve geliştirilmiş özellikler gösterir (Jamkhande, 2019). Dolaysı ile metallerde nano ölçekte partiküllerin elde edilmesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Nanopartiküller organik, inorganik (metal nanopartiküller, metal oksit nanopartiküller), seramik nanopartiküller, biyo nanopartiküller olarak sınıflandırılabilirler (Iravani vd., 2014).

İstenen özelliklere sahip metalik nanoparçacıkların sentezi, Şekil 2'de gösterildiği gibi aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımları kullanılarak gerçekleştirilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşım, nanopartikülün sentezlendiğini ve istenen nihai bileşik ürüne birleştirildiğini ima eder. Bu yaklaşım, biyolojik veya kimyasal sentez yöntemleriyle elde edilebilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımın ayırt edici avantajı, metalik nanoparçacıkları kimyasal bileşimlerinde kusurlar ve homojenlik olmadan sentezlemedeki etkinliğinde yatmaktadır. Kimyasal veya fiziksel yaklaşımların aracılık ettiği "yukarıdan aşağıya" yaklaşımda başlangıç malzemesi boyutuna küçültülür. Bu yöntemin altında yatan dezavantaj, sentezlenen nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen morfolojinin düzensizliğidir (Sakhare vd., 2022). Diğer bir ifadeyle bu yaklaşım, parçacık boyutu ve yapısı üzerinde iyi bir kontrole sahip değildir. Aşağıdan yukarıya yöntemi, bilim adamları tarafından nanopartiküllerin sentezinde çoğunlukla kullanılan yaklaşımdır, çünkü bir malzemeyi aşağıdan oluşturmayı içerir; atom, molekül ve küme (Cele, 2020).



Şekil 2. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya nanopartikül sentezi (Sakhare vd., 2022).

#### 1.3.1.2.1. Kimyasal Yöntem

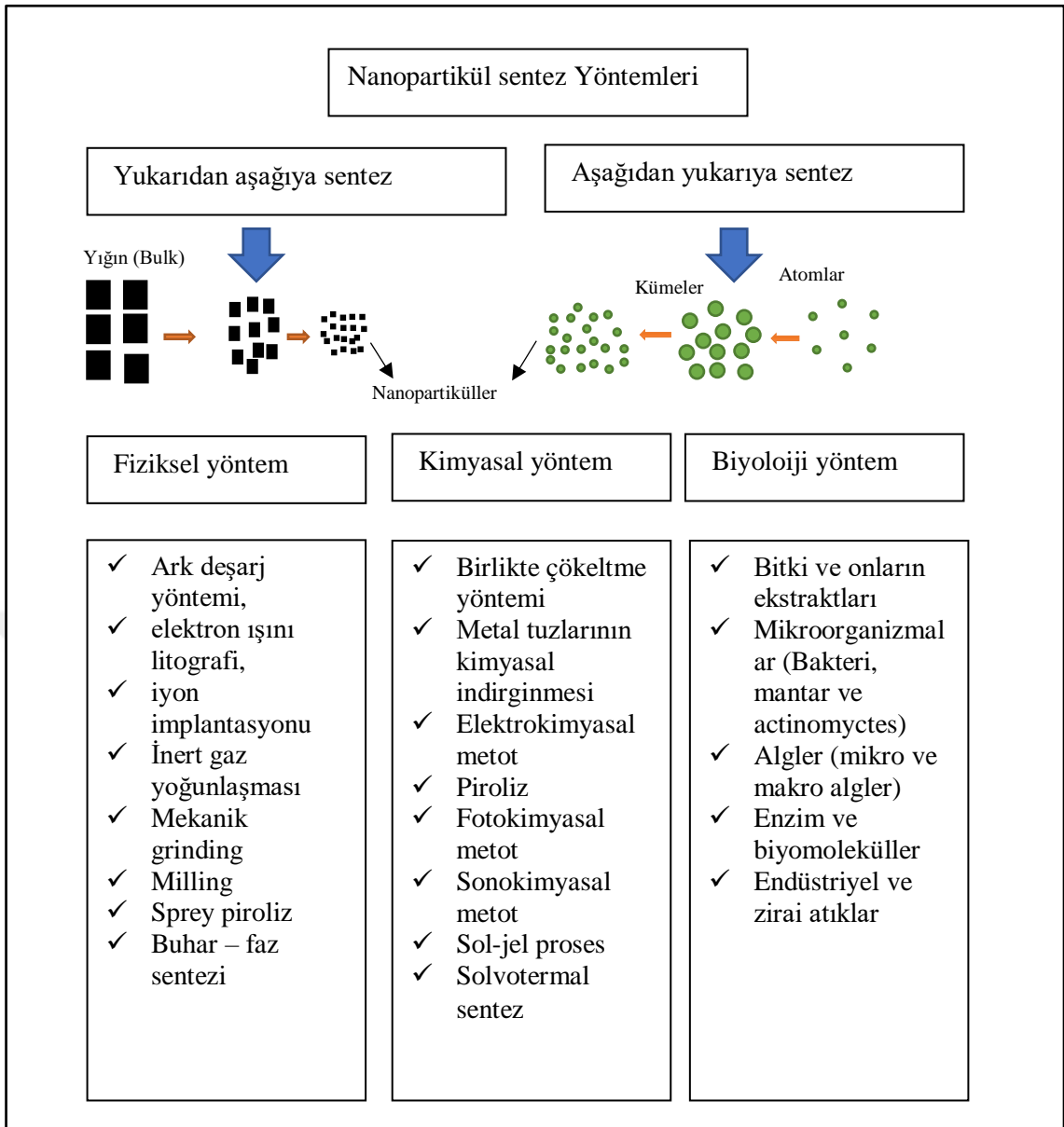
Çözücülerdeki (sulu ve susuz) kimyasal indirgeyicileri kullanarak farklı öncülerden koloidal metal nanoparçacıkları sentezlemek için birkaç kimyasal yol tanımlanmıştır. Çeşitli uygulamalar için çalışılan kimyasal yollar arasında elektrokimyasal yöntem, sono kimyasal yöntem, radyolitik, fotokimyasal yöntem, kimyasal buhar biriktirme (CVD) metot, sol-jel metot, mikro emülsiyon metot ve piroliz bulunmaktadır (Iravani vd., 2014; Cele, 2020). Kimyasal olarak nanopartiküllerin elde edilmesinde bazı avantajlı durumların olmasına rağmen, toksik nitelikteki kimyasalların kullanımı ve maliyetin yüksek olması ciddi dezavantajlar olarak nitelendirilmektedir (Modan ve Plăiaşu, 2020).

### **1.3.1.2.2. Fiziksel Yöntem**

NP sentezleme yöntemlerinden birisi de fiziksel yöntem kullanılarak üretilmektedir, NP üretiminde solvent kontaminasyonuna maruz kalmamasından dolayı avantajlara sahiptir. Ancak parçacıkların yoğunlaşması ve buharlaşması için büyük miktarda enerji tüketilmesi de göz ardı edilememelidir. Çünkü NP üretimi için daha uzun süre alan oldukça yüksek sıcaklık ve basınç modülasyonları, NP'lerin sentez maliyetini artırmaktadır (Ramanathan vd., 2021).

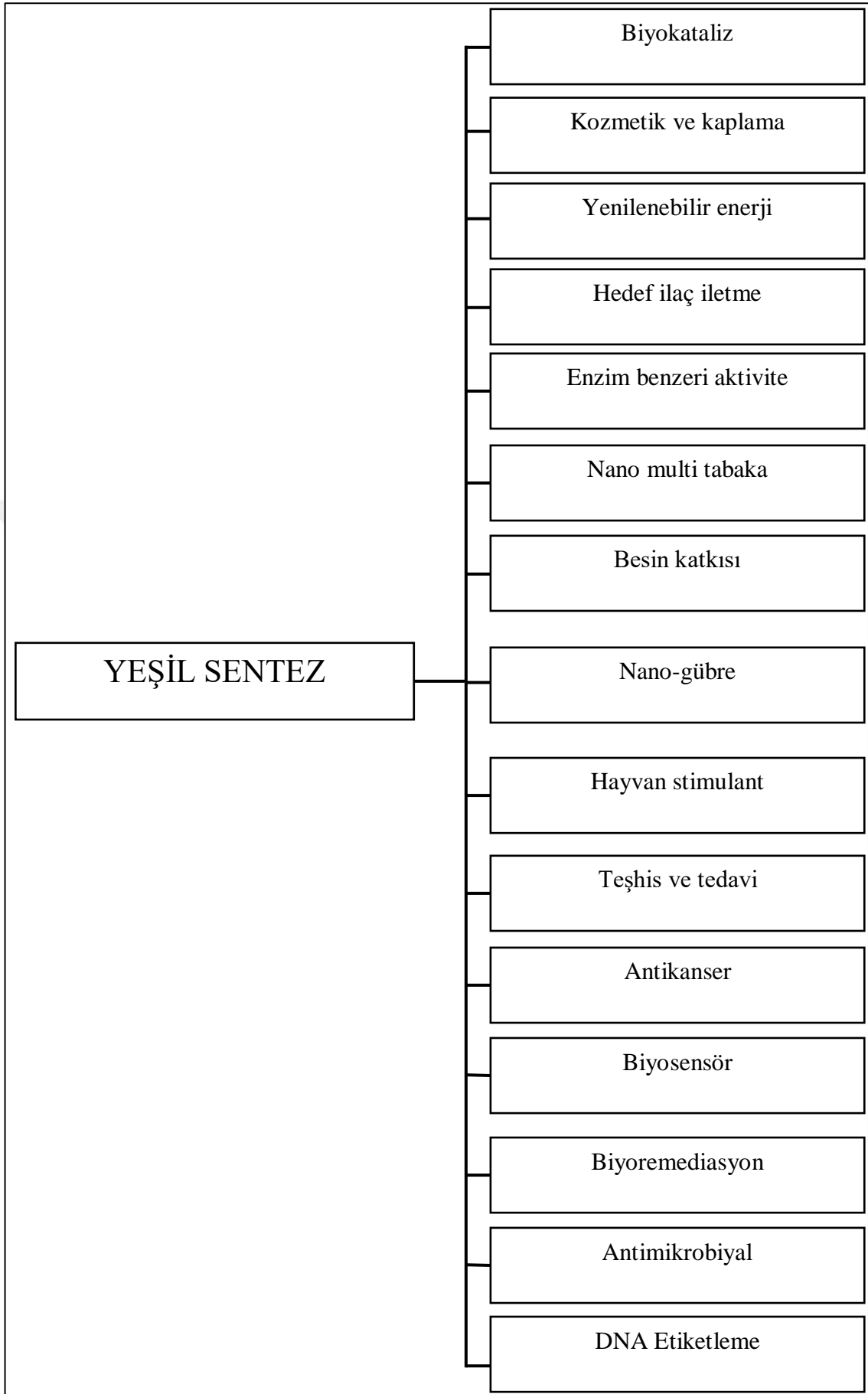
### **1.3.1.2.3. Biyosentez**

Nanopartikül sentez yöntemlerinden birisi de aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımını içeren biyolojik sentez diğer bir ismiyle yeşil sentez yöntemidir. Son zamanlarda nanopartiküllerin (NP'ler) sentezi için çok çeşitli fiziko-kimyasal yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, karşılık gelen NP'leri üretmek için metal öncülerinin biyolojik olarak indirgenmesi, NP'lerin saflığının önemli olduğu tıbbi ve biyolojik uygulamalar için çevre dostudur, daha ucuzdur ve kimyasal kirletici maddeler içermez (Hussain, 2016). organizmaların kullanıldığı bu nanopartikül sentez yöntemi, yeşil kimya ilkeleriyle uyumludur. Nanoparçacıkların "yeşil sentezi" çevre dostu, toksik olmayan ve güvenli reaktiflerden yararlanılmaktadır (Parveen vd., 2016). Genel olarak, yeşil nano-biyoteknoloji, çeşitli biyoteknolojik araçların yardımıyla, mikroorganizmalar, bitkiler ve virüsler veya bunların proteinler ve lipitler gibi yan ürünleri gibi biyolojik yolları kullanarak nanoparçacıkların veya nano materyallerin sentezlenmesi anlamına gelir. Yeşil teknikler, pahalı kimyasalların kullanımını ortadan kaldırır, daha az enerji tüketir ve çevreye zarar vermeyen ürünler ve yan ürünler üretmeleri ile fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilenlerden çok daha üstündür (Parveen vd., 2016). Salem ve Fouda (2021) yeşil sentezde daha çok çalışmalar her birinin kendine özgü karakterleri ve uygulamaları olan farklı metal, metal oksit ve dioksit NP formlarını sıralamışlardır ; Cu-NP'ler, ZnO-NP'ler, FeO-NP'ler, Ag-NP'ler, CuO-NP'ler, Au-NP'ler, Pt-, Pd-, Si- ve Ni-NP'ler, ZrO<sub>2</sub>-NP'ler ve TiO<sub>2</sub>-NP'ler. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler Şekil 3'de gösterilmiştir (Parveen vd., 2016).



Şekil 3. Nanopartikül sentezinde kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler (Parveen vd., 2016).

Genel bir değerlendirme yapıldığı takdirde yeşil sentez günümüzde bir çok alanda yaygın bir kullanım ağına sahiptir (Şekil 4).



Şekil 4. Yeşil sentezle üretilen nanopartiküllerin kullanım alanları

### 1.3.1.2.3.1. Bakteriler İle Nanopartiküllerin Sentezi

Bakteriler, ağır metal iyonlarını azaltmak için dikkate değer bir yeteneğe sahiptir ve nanoparçacık sentezi için en iyi adaylardan birisidir (Iravani vd., 2014; Atalah 2022). "Yeşil" sentez yöntemleri arasında bakteriler, özellikle de çeşitlilikleri ve aşırı koşullara yüksek uyum sağlama yetenekleri nedeniyle NP elde etmek için önemli organizma grubudurlar (Tsekhmistrenko vd, 2020). Dolaysı ile bakterilerden nanopartiküllerin sentez edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Hulkoti ve Taranath, 2014; Zhang vd., 2020). Tablo 4'te nanopartiküller eldesinde kullanılan bazı bakteriler gösterilmiştir.

Tablo 4. Bakteri kullanılarak sentez edilen nanopartiküller (Hulkoti ve Taranath, 2014).

Bakteri	Kullanılan metal	Nanopartikülün boyut ve şekli
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Altın	15–30 nm
<i>Escherichia coli</i>	Altın	20–25 nm
<i>Stenotrophomonas malophilia</i>	Altın	40 nm, spherical
<i>Arthrobacter kerguelensis</i> DSM 15797	Gümüş	4.2–26.1 nm, küresel
<i>Bacillus cereus</i>	Gümüş	20–40 nm, küresel
<i>Klebsiella aerogenes</i>	Kadmiyum sülfid	20–200 nm, küresel
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> NCIMB8307	Palladyum	~50 nm
<i>Streptomyces</i> sp. HBUM171191	MnSO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub> ,	10–20 nm, polimorfik

### 1.3.1.2.3.2. Mantarlar İle Nanopartikül Sentezi

Mantarlar, metal nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılan diğer bir organizma grubudur ve salgıladıkları indirgeyici ajanlar olan enzimler ve proteinler vasıtasıyla metal tuzlarından metal nanopartiküller sentezlerler (Boroumand Moghaddam vd., 2015; Siddiqi ve Husen, 2016). Özellikle de mantarlar ve mayalar, hücre dışı enzimlerin çok etkili salgılayıcıları olduklarından ve tür sayısı hızla çoğaldığından, bunların kültürlenmesi ve laboratuvarında saklanması çok basit olması nedeniyle nanopartikül üretiminde önemli bir potansiyele sahip organizmalar olarak değerlendirilmektedirler (Boroumand Moghaddam vd., 2015). Metal/metal oksit nanoparçacıklarının biyosentezi için kullanılan potansiyel mantar izolatları Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. Metal/metal oksit nanoparçacıklarının biyosentezi için kullanılan potansiyel mantar izolatları (Boroumand Moghaddam vd., 2015).

Mantar Türü	NP	Boyut (nm)	Sagılanma durumu	Şekil	Uygulama alanı
<i>Aspergillus oryzae</i>	FeCl <sub>3</sub>	10–24.6	-	Küresel	Tarım, biyomedikal ve mühendislik sektörleri
<i>Aspergillus tubingensis</i>	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	28.2	Hücre dışı	Küresel	Tarım, biyomedikal ve mühendislik sektörleri
<i>Rhizopus oryzae</i>	Au	10	Hücre yüzeyi	Nanokristal	Pestisit
<i>Fusarium oxysporum</i>	Ag	5-15	Hücre dışı	Çeşitli	-
<i>Candida albicans</i>	Au	20-40	-	Küresel	Karaciğer kanser teşhisi
<i>Fusarium oxysporum</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-50	Hücre dışı	Düzensiz, Küresel	-
<i>Aspergillus flavus</i>	TiO <sub>2</sub>	62-74	-	Küresel	Antimikrobiyal
<i>Fusarium oxysporum</i>	Pt	70-180		Dikdörtgen, üçgen, küresel ve agregalar	-
Fusarium spp.	Zn	100–200	Hücre içi	Düzensiz, bazıları küresel	-
<i>Aspergillus versicolor mycelia</i>	Hg	20.5	Miselyum yüzeyi	Farklı şekiller	

### 1.3.1.2.3.3. Bitkiler İle Nanopartikül Sentezi

Bakteri, mantar ve alglerin yanı sıra bitkiler ekstraktlarında çok çeşitli fitokimyasalların varlığı, NP üretimi için doğal dengeleyici ve/veya indirgeyici maddelere sahip olmalarından kaynaklı olarak tanımlanmış boyut, şekil ve bileşime sahip NP'ler üretme yeteneğine sahiptir. Bitki kaynaklı NP'lerin kimyasal olarak sentezlenen NP'lere kıyasla insanlarda zararlı yan etkilere neden olma ihtimalinin daha düşük olduğu ve tarım, gıda bilimi ve teknolojisi, biyomühendislik, kozmetik veya nano tıp ve insan uygulamaları ile yüksek biyolojik potansiyel gösterdiği kabul edilmektedir. (Hano ve Abbasi, 2021). Bitkiler, nanopartiküllerin sentezinde iyonik maddenin toplu metalik nanopartikül oluşumuna indirgenmesinden esas olarak sorumlu olan flavonoidler, terpenoidler, fenolik asit, ve alkaloidler gibi sekonder metabolitleri içermektedir (Kupusammy vd., 2016). Bununla birlikte nanopartikülleri bir bitkinin yaprak, gövde, kök, çiçek, tohum ve meyve gibi çeşitli kısımlarından hazırlanabilir (Bukhari vd., 2021). Nanopartiküllerin farklı bitki türlerinden farklı metaller kullanılarak elde edilmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Nanoparçacık biyosentezi kullanılan bitkiler(Kiranmai, 2017).

Bitki	Metal	Boyut (nm)	Şekil
<i>Allium sativum</i>	Gümüş	4-22	Küresel
<i>Aloe vera</i>	Altın, Gümüş	50–100	Küresel, üçgen
<i>Azadirachta indica</i>	Altın/Gümüş	50–100	-
<i>Camelia sinensis</i>	Ag, Au	30–40	-
<i>Citrus sinensis</i>	Gümüş	10-35	Küresel
<i>Diospyros kaki</i>	Platin	15–19 nm	-
<i>Euphorbiaceae latex</i>	Bakır/Gümüş	18 (Ag), 10.5 nm (Cu)	-
<i>Geranium</i> (yaprak)	Altın	16-40	-
<i>Vitex negundo</i>	Altın	10–30	Merkezi kübik

#### 1.3.1.2.3.4. Algler İle Nanopartikül Sentezi

Algler, ökaryotik suda yaşayan oksijenli foto ototroflardır ve bazıları çeşitli ağır metalleri hiper akümülatörleridir ve metalleri NP'lere dönüştürme yeteneğine sahiptir, bu da onları yeşil sentez için en iyi seçim haline getirmektedir (Castro vd., 2013; Chaudhary vd., 2020). Bunun yanı sıra, hücre ekstraktlarında pigmentler ve antioksidanlar gibi biyoaktif bileşikleri içermeleri algler çeşitli metallere nanopartiküllerin üretiminde önemli hale getirmektedir (Khanna vd., 2019). Kırmızı algler (Rodophyta), kahverengi algler (Phaeophyta), Makro ve mikro yeşil algler (Chlorophyta), mavi-yeşil algler (Cyanophyta) bölümlerine ait türler kullanılarak metal nanopartiküller sentez edilmiştir (Chaudhary vd., 2020). Alg türleri ve onlardan elde edilen nanopartiküllere ait özellikler Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Alg türleri ve onlardan elde edilen nanopartiküllere ait özellikler (LewisOscar vd., 2016)

Alg türü	Nanopartikül	Boyut (nm)	Şekil
<i>Bifurcaria bifurcate</i>	CuO	5–45 nm	Küresel ve uzamış
<i>Galaxaura elongata</i>	Au	3.85–77.13	Küresel
<i>Spirulina platensis</i>	Au	5	-
<i>Ulva fasciata</i>	Ag	28–41	Küresel
<i>Sargassum plagiophyllum</i>	AgCl	18–42	Küresel
<i>Chlorococcum humicola</i>	Ag	4-6	Küresel
<i>Caulerpa racemose</i>	Ag	5–25	Küresel ve üçgen
<i>Ulva fasciata</i>	Ag	28–41	Küresel
<i>Amphora</i>	Ag	5–70	Küresel

### 1.3.1.3. Nanopartiküllerin Kirleticilerin Gideriminde Kullanımları

Hızlı endüstriyel ve ekonomik gelişme, artan enerji tüketiminin yanı sıra zehirli gaz emisyonlarının ve tehlikeli atıkların çevreye salınmaları nedeni ile oluşan çevre kirliliği, şu anda dünyanın en önemli sorunları arasında yer almaktadır (Thangavelu vd., 2022). Toprakta, suda ve havada biriken kirleticilerin uzaklaştırılmasında bir çok yöntem kullanılmaktadır. Atık suda biriken kirletici maddelerin giderimi çeşitli teknolojiler kullanılarak gerçekleştirilir; bununla birlikte asimilasyon, biyolojik bozulma, metabolizma, adsorpsiyon, flokülasyon, çökeltme ve iyon değişimini içeren biyolojik arıtma süreçleri örnek olarak verilebilir (Al-Isawi vd., 2017). Çeşitli endüstriyel ve evsel amaçlar için kullanılan nanopartiküllerin, üretim hacimleri sürekli olarak artmaktadır. Tabi ki öte yandan çevresel etkileri açısından düşünüldüklerinde ise metal iyonlarının toksisiteleri de irdelenmesi gereken ayrı bir boyut olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak çevresel kirleticiler kirletici maddeler nanopartiküller ile etkileşime girer ve nanopartiküllerin organik ve inorganik kontaminantlar için bir toplayıcı olduğunu öne süren çok sayıda çalışmada mevcuttur ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Bundschuh, vd., 2018). Çevre, organometalik bileşikler, inorganik metal iyonları, organik kirleticiler ve ağır metaller gibi farklı kirleticiler tarafından kirlenir (Thangavelu vd., 2022). Bu kirleticiler içerisinde yer alan organik kirleticiler çoğunlukla zirai uygulamalarda kullanılan herbisit ve pestisit kaynaklıdır. Örneğin Sivrisinek kontrolünde oldukça etkili bir pestisit olan ve ABD'de 1972'de kullanımı yasaklanan diklorodifeniltrikloroetan (DDT), ve onun kalıcı olan metaboliti (DDE) birçok popülasyonun kanlarında tespit edilmiştir. Bu kirleticilerin yanı sıra çeşitli endüstriyel kullanımları mevcut olan başta poliklorlu bifeniller olmak üzere çok sayıda organik kirleticiler mevcuttur (Cameron ve Schell, 2021). Bu organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında çeşitli metotlar uygulanmakla birlikte özellikle endüstriyel olarak yaygın kullanım olan boyaların gideriminde adsorpsiyon yöntemi, maliyet etkinliği ve kullanım kolaylığı nedeniyle muadillerine göre yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemlerden birisidir (Chong ve Tam, 2020). Boya moleküllerini atık sudan uzaklaştırmak için aktif karbonlar, kil, metal oksitler ve metal hidroksitler gibi çeşitli adsorbanlar araştırılmıştır (Chong ve Tam, 2020). Çeşitli atıkların adsorban olarak kullanılması neticesinde kirli sudaki kirleticilerin %80 ila %99.9'unu gidermiştir. Büyük taneli muadillerine kıyasla adsorban olarak metal nanopartiküller suyu kirletici maddeleri uzaklaştırmada ve organik kirleticileri parçalamada yedi kat daha yüksek kapasiteye sahiptir (Ul-Islam vd., 2017).

#### **1.4. Çalışmanın Amacı**

Bu çalışmada Gümüşhane Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisindeki arıtımı yapılmış suyun bulunduğu çökeltme havuzlarında doğal ve sürekli olarak oluşan herhangi bir kullanım amacı olmayan algal biyofilmlerden elde edilen demir nanopartiküllerinin bazı organik kirleticilerini sudan uzaklaştırılmasındaki potansiyellerinin ortaya konulması amaçlanmıştır.



## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Algal Biyofilm Örneklerinin Toplanması

Bu çalışma kapsamında Gümüşhane Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisindeki arıtımı yapılmış suyun bulunduğu çökeltme havuzlarında metal plakalar üzerinde oluşan algal biyofilm örnekleri spatül kullanılarak buldukları yüzeyden kazınarak toplanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Algal biyofilm örnekleri

Sucul ortamdaki toplanılan bitkiler saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve kuruma işlemi tamamlandıktan sonra alg örnekleri toz haline getirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Blenderden geçirilerek toz haline getirilmiş algal biyofilm örnekleri

## **2.2. Ekstraktların Hazırlanması**

### **2.2.1. Algal Biyofilm Ekstraktının Hazırlanması**

Kurutulmuş algal biyofilm örnekleri blenderden geçirilerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen numunedan 200 gram alınarak 2000 ml'lik şilifli balona aktarıldı. Saf su (2000 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında 60 dakika boyunca kaynatıldı. Daha sonra bu örnekler soğutularak ve adi süzgeç kağıdı ile süzülerek alg ekstraktı elde edilmiştir. Ekstrakt oluşumu gerçekleştirildikten sonra soğumaya bırakılarak sırası ile 2.00 mm, 1.00 mm ve 0.25 mm gözenek çaaına sahip eleklerden geçirilerek süzme işlemi gerçekleştirildi. Ardından elekten geçirilen ekstraktın kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna HI96801) ile tespit edildi. Yapılan analiz neticesinde alg ekstraktının kuru madde miktarı içeriği  $\%4.00 \pm 0.25$  olarak tespit edildi. Alg ekstraktının kuru maddesi daha sonra vakum evaporatör kullanılarak  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 150 mbar basınç altında  $\%10$ 'a çıkartıldı (Gedikli, 2022).

### **2.3. Algal Biyofilm Demir Nano Partiküllerin (DNP) Hazırlanması**

Öncelikle 0.2 M  $\text{Fe}^{+3}$  çözeltisi  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  /1.9 g  $\text{FeSO}_4$  çözeltisi ve alg ekstraktları hacimce 1:1 oranında eklenerek oda sıcaklığında mekanik bir karıştırıcı yardım ile 1 saat süresince karıştırıldı.  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının indirgendiğinin bir göstergesi olarak siyah çökeltinin hemen ortaya çıkması durumuna dikkat edildi. Bunu takiben çökelti 10 dakikalık bir periyot süresince 10.000 rpm'de santrifüj edildi.

Bağlanmayan biyolojik molekülleri ortamdan uzaklaştırmak için üç kez bidistile saf su ile yıkanma işlemi gerçekleştirildi. Son olarak, demir nanopartiküller 65 °C sıcaklığa ayarlanmış vakumlu bir fırında 3 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Alg demir nano partikülleri sentezlenmiştir (Gedikli, 2022). Algal biyofilmden sentezlenmiş Fe-NP'lerin genel görünüşleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Algal biyofilmden sentezlenmiş Fe-NP'ler

#### **2.4. Demir Nanopartikülleri Karakterizasyonu**

FTIR, SEM ve XRD analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) yaptırılmıştır.

##### **2.4.1. Fourier-Transform İnfrared (FTIR) Spektrofotometre Analizi**

FT-IR spektrofotometresi ölçümleri Bruker VERTEX 70v cihazında Opus programı kullanılarak 400-4000 aralığında 32 defa 4 cm<sup>-1</sup> hassasiyetinde absorpsiyon olarak tarandı.

##### **2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi**

Sentezi yapılmış olan algal biyofilm nanopartiküllerin görüntüleri ve element analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- Zeiss Sigma 300) kullanılarak elde edildi SEM cihazında in-lens dedektör kullanılarak ölçüm alındı.

### 2.4.3. X-Işınları Kırınım Kristalografisi (XRD) Analizleri

XRD cihazında (PANalytical Empyrean XRD) 45kV 40mA de tarama hızı 0.05 derece\ saniye çalışılarak kristal boyut analizi yapıldı.

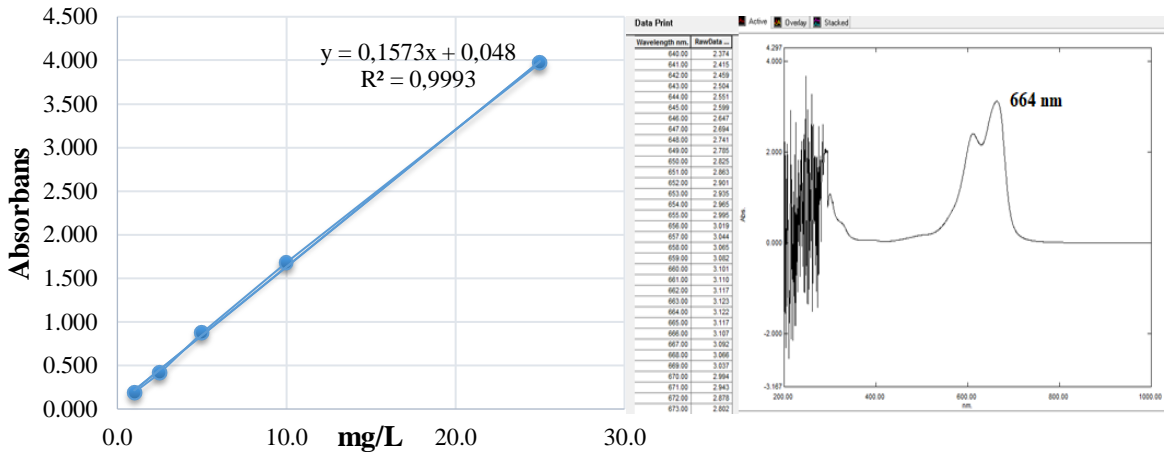
## 2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 2.5.1. Boyaların Adsorpsiyon Çalışmaları

Boyar maddelerin üretilen demir nanopartiküller (Fe-NP) üzerinde adsorpsiyon denemeleri için önce her bir boyar maddenin (Metilen mavisi (MM), Malaşit yeşili (MY)) 2500.0 mg/L değişiminde stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu stoklardan uygun oranlarda seyreltmeler yapılarak 1.0–250.0 mg/L arasında 6 ardışık boya çözeltisi hazırlandı (1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ve 250.0 mg/L). Sonra, bu çözeltilerin orijinal pH değerleri belirlendi (Bozbeyoğlu, 2020).

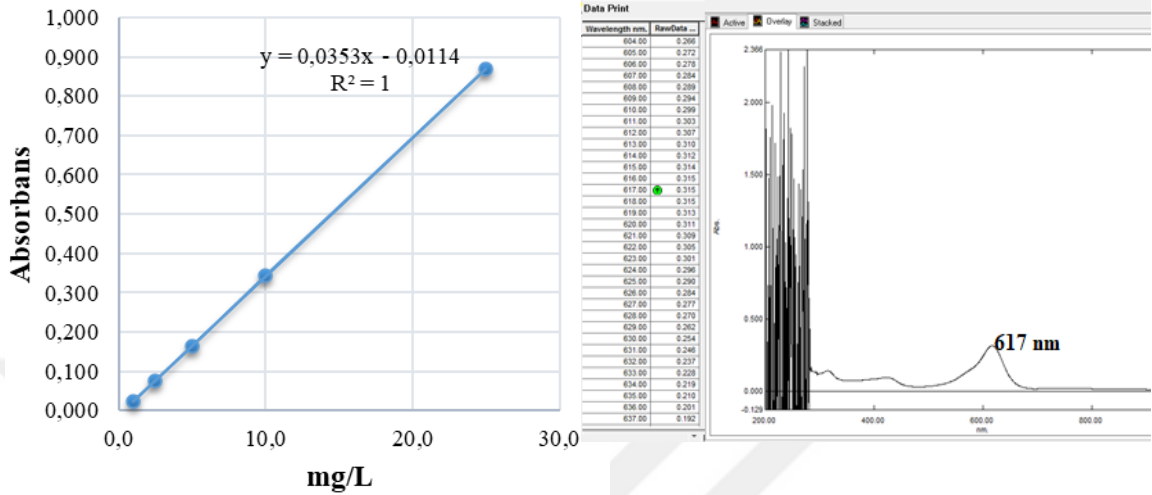
Fe-NP'den PP tüplere 0.05, 0.100 ve 0.200 g tartılarak üzerlerine 1.0–250.0 mg/L aralığındaki boya çözeltilerinden 10'ar mL ayrı ayrı ilave edildi (5.0, 10.0 ve 20.0 g/L adsorban süspansiyonlarında). Bir adet PP tüpe 0.050 ve 0.100 g Fe-NP spektrofotometrede kör okuma için 10 mL saf su ilave edildi. Ardından 12 saat süre ile sallamalı çalkalayıcı ile 50 rpm işleminden sonra süspansiyonlar 0.45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri UV-VIS spektrometri ile tayin edildi (Bozbeyoğlu, 2020).

Metilen mavisi için Shimadzu UV-1800 Uv-Vis spektrofotometre ile 5.0 mg/L çözelti kullanılarak 200-1000 nm dalga boylarında spektrum taraması yapıldı. 664 nm maksimum absorbands verdiği tespit edildi. 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0 mg/L aralığında 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 8).



Şekil 8. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands.

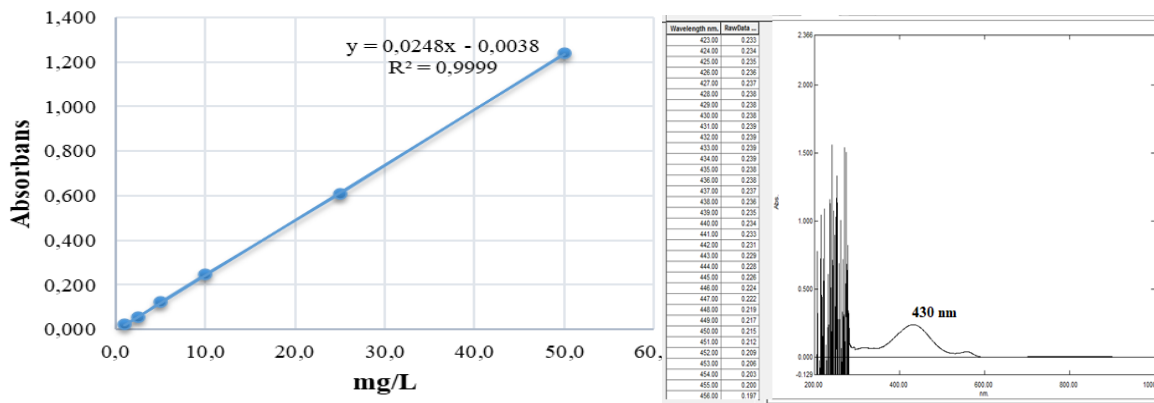
Malaşit yeşili için Uv-Vis spektrofotometre ile 5.0 mg/L çözelti kullanılarak 200-1000 nm dalga boylarında spektrum taraması yapıldı. 617 nm maksimum absorbands verdiği tespit edildi. 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0 mg/L aralığında 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 9).



Şekil 9. Malaşit yeşili kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands

Metilen mavisi için kalibrasyon grafiğinden denklem  $y = 0.1573x + 0.048$  ve  $R^2 = 0.999$  olarak, Malaşit yeşili içinde denklem  $y = 0.353x - 0.0114$  ve  $R^2 = 1.0$  olarak bulundu. Söz konusu grafiklere ait denklemler kullanılarak çözelti içinde kalan boyaların derişimleri hesaplandı (Eşitlik 1).

Fenol kırmızısı için kalibrasyon grafiğinden (Şekil 10) denklem  $y = 0.1573x + 0.048$  ve  $R^2 = 0.999$  olarak, Malaşit yeşili içinde denklem  $y = 0.353x - 0.0114$  ve  $R^2 = 1.0$  olarak bulundu. Söz konusu grafiklere ait denklemler kullanılarak çözelti içinde kalan boyaların derişimleri hesaplandı (Eşitlik 1).



Şekil 10. Fenol kırmızısı kalibrasyon grafiği ve verdiği maksimum absorbands

$$Kalan\ boya = \left(\frac{mg}{L}\right) = (A - b)/E \quad (\text{Eşitlik 1})$$

A: absorbans

b: y kesen

E: eğim

Adsorpsiyon % miktarı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Eşitlik 2).

$$Adsorpsiyon\ (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

$C_0$  : Başlangıç adsorbant konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbant miktarı (mg/L)

Her bir çalışma en az üç paralel olacak biçimde gerçekleştirildi. Sonuçların ortalamaları ve standart sapmalar verilmiştir. Çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan adsorbant konsantrasyonu ( $C_e$ ) yardımı ile 1 g Fe-NP' nin adsorpladığı boya miktarı mg/g cinsinden Eşitlik 3' de verilen formül yardımıyla hesaplandı.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eşitlik 3})$$

$C_0$  : Başlangıç adsorbant konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbant miktarı (mg/L)

$Q_e$  : 1 g Fe-NP' nin tuttuğu boya miktarı (mg/g)

$m$  : Adsorbant miktarı (g)

$V$  : Adsorbant hacmi (mL)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Algal Biyofilmden Sentezlenen Demir Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Algal biyofilm ekstraksiyonu ve bunu takiben uygulanan nanopartikül elde etme çalışmaları neticesinde özellikle gözleme dayalı olarak renk değişimi ile (siyaha yakın bir renk oluşumu) demir nanopartiküllerin oluştuğu kanısına varılmıştır.

##### 3.1.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR); alg biyofilm ekstraktı ile sentezlenen demir oksit nanopartiküllerini konjugasyonundan ve azaltılmasından sorumlu olası fenolik bileşikleri tanımlamak için kullanılmıştır. Alg biyofilm ekstraktı ve Fe-NP'lerin FTIR spektrumu Şekil 11-13'te gösterilmiştir.

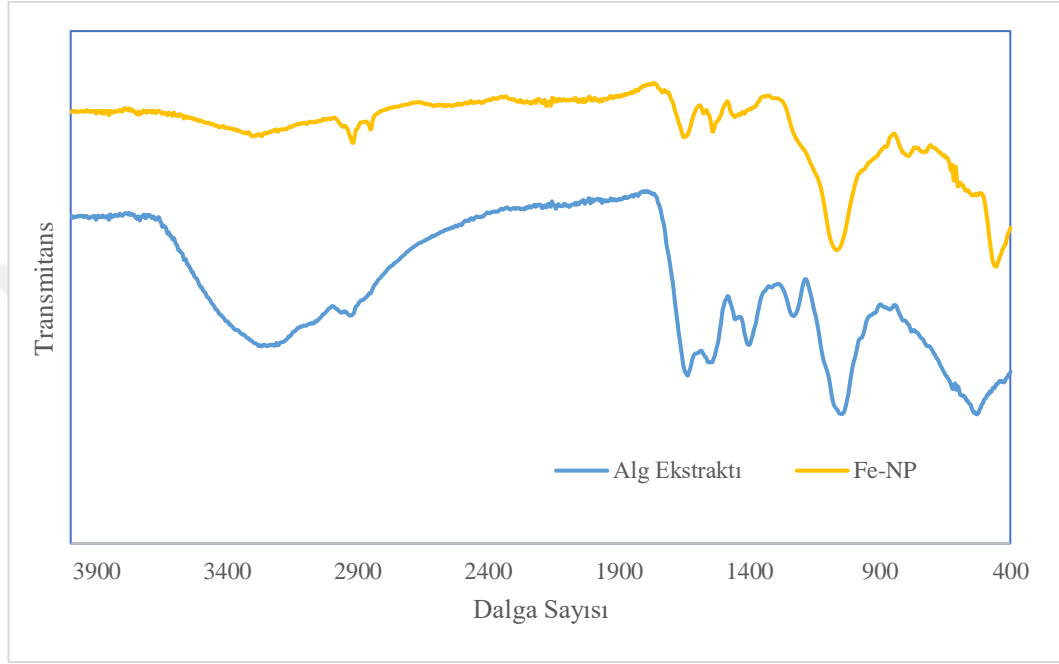
Kullanmış olduğumuz alg biyofilm örneğinin su ekstraktının ve bundan üretilen metal nanopartiküllerin (Fe-NP) FTIR analizlerine ait görseller Şekil 11-13'te verilmiştir. Oluşumunda kapaklanma ve indirgeyici özellik gösteren biyomolekülleri tanımlayabilmek amacıyla 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen çeşitli titreşim bantları, demirin indirgenmesinden fonksiyonel grupların sorumlu olduğunu göstermektedir.

FTIR analizinin sonuçları 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'deki adsorpsiyon C-OH ve H<sub>2</sub>O gruplarının O-H germe titreşimleri göstermektedir. 2920-2950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, metil ve metilen gruplarının C-H germe titreşimine karşılık gelen piklerdir. 1635 ve 1035  $\text{cm}^{-1}$  bulunan pikler sırasıyla karbonil gruplarının (C=O) ve C-O tekli bağlarının varlığına işaret etmektedir. Aynı zamanda 1635  $\text{cm}^{-1}$  pik bağlı konjuge ketonların, kinonların, karboksilik asitlerin ve esterlerin C=O titreşimi ile ilişkilidir (Carballo vd., 2008). 1635  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik beraberinde C=C gerilimini de göstermektedir. Buna ilaveten 1635, 1542, 1421, 1392,  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünen bantlar alkenleri ve aromatik yapıların varlığına işaret etmektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik, aromatik yapıya işaret ederek polifenolik O-H bükülmesini göstermektedir (hidroksil gruplarının karakteristiği, fenolik hidroksil).

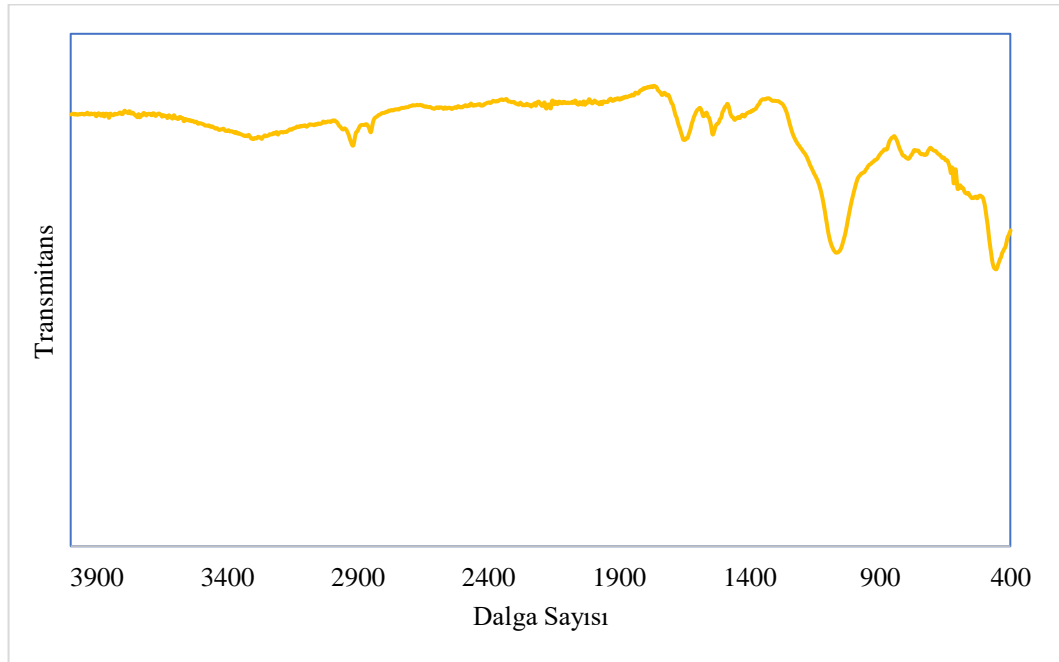
Spektrumdaki, 870  $\text{cm}^{-1}$  ve 668  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar, CH bükülmesine atfedilir. Üst kısımda da anlatıldığı gibi bitki özütünde bulunan flavonoidlerin ve alkaloidlerin heterosiklik bileşiklerinin tipik bir örneğidir (Alsammarraie vd., 2018).

Dolayısıyla hem alg ekstraktına ait, hem de yeşil sentezle üretilen Fe-NP' nin FTIR spektrumları birbirine benzer özellik göstermektedir. Bu da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısına algal biyofilm ekstraktında bulunan organik yapıların kapaklandığını işaret etmektedir.

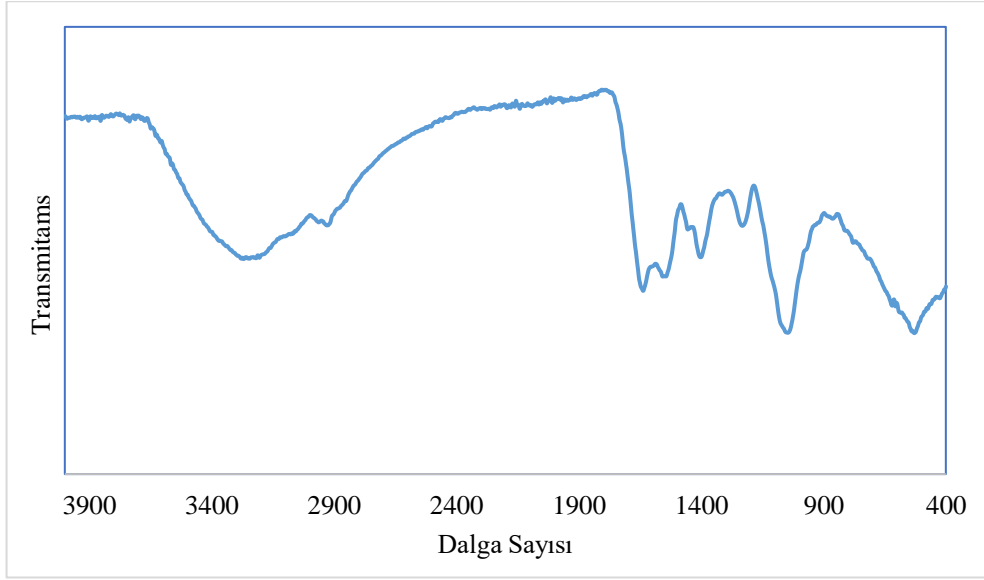
Bu çalışmada kullanılan alg özütü göz önüne alındığında suda çözünür biyomoleküllerin hem indirgeyici hem de stabilize edici ajanlar olarak işlev görerek Fe-NP'leri üretilmiştir.



Şekil 11. Alg biyofilm ekstraktı ve Fe-NP'lerin FTIR spektrumu



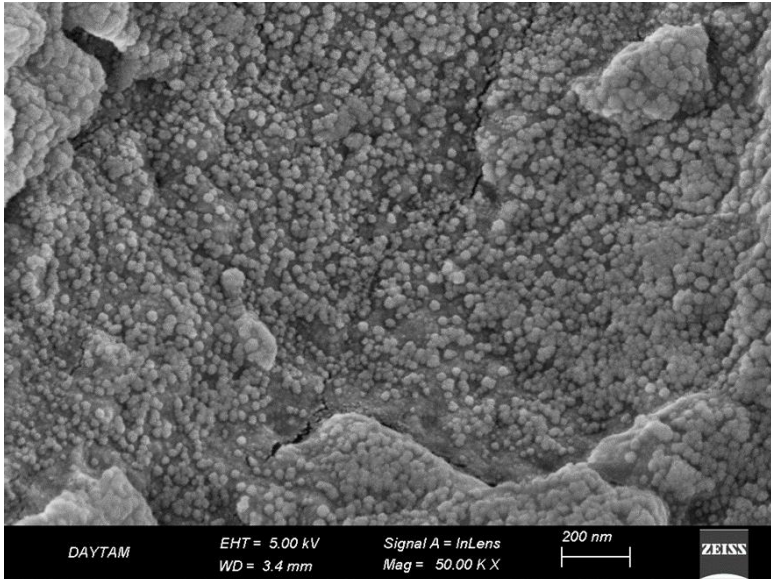
Şekil 12. Algal biyofilm Fe-NP'lerinin FTIR spektrumu



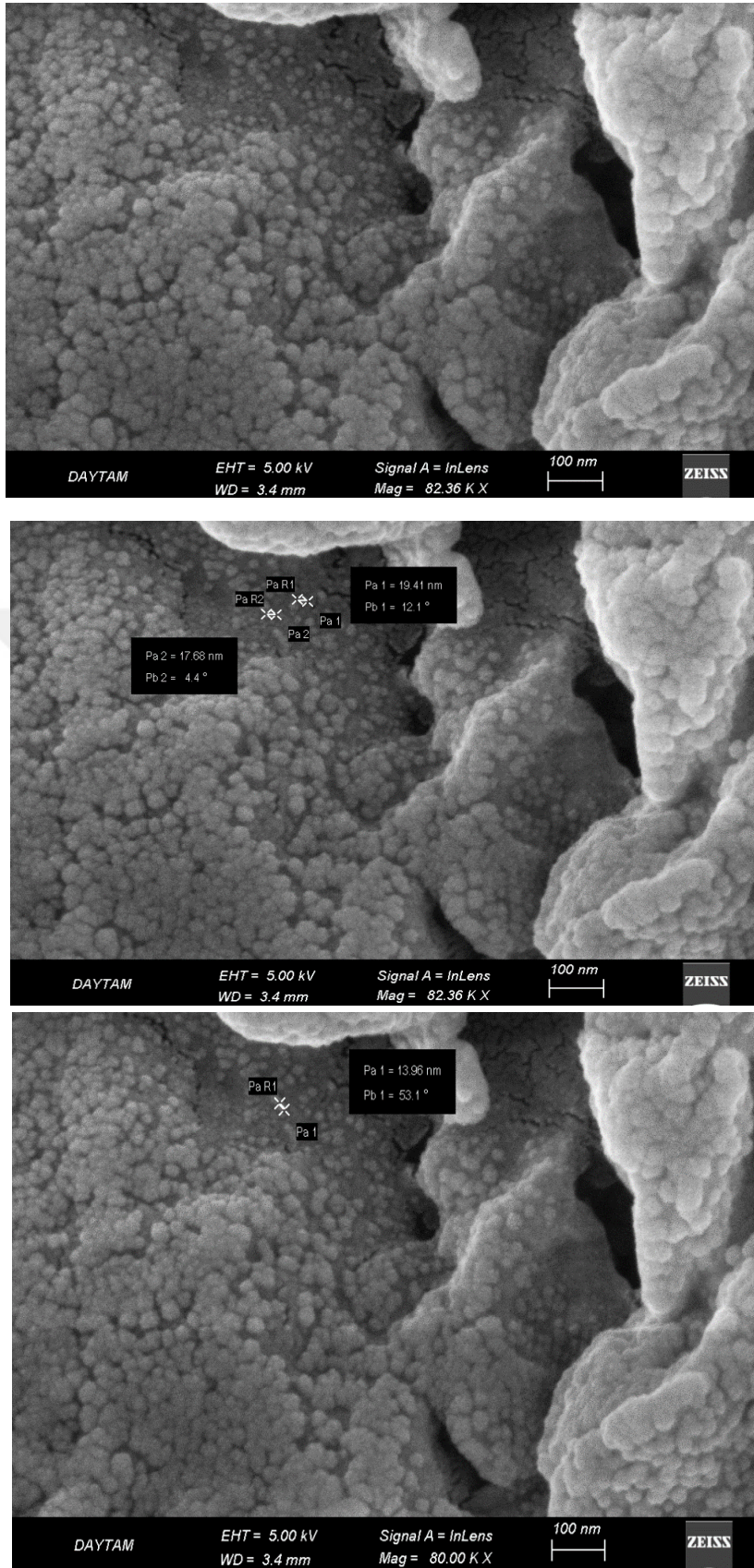
Şekil 13. Algal biyofilm ekstraktı FTIR spektrumu

### 3.1.2. Demir Nanopartiküllerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizi

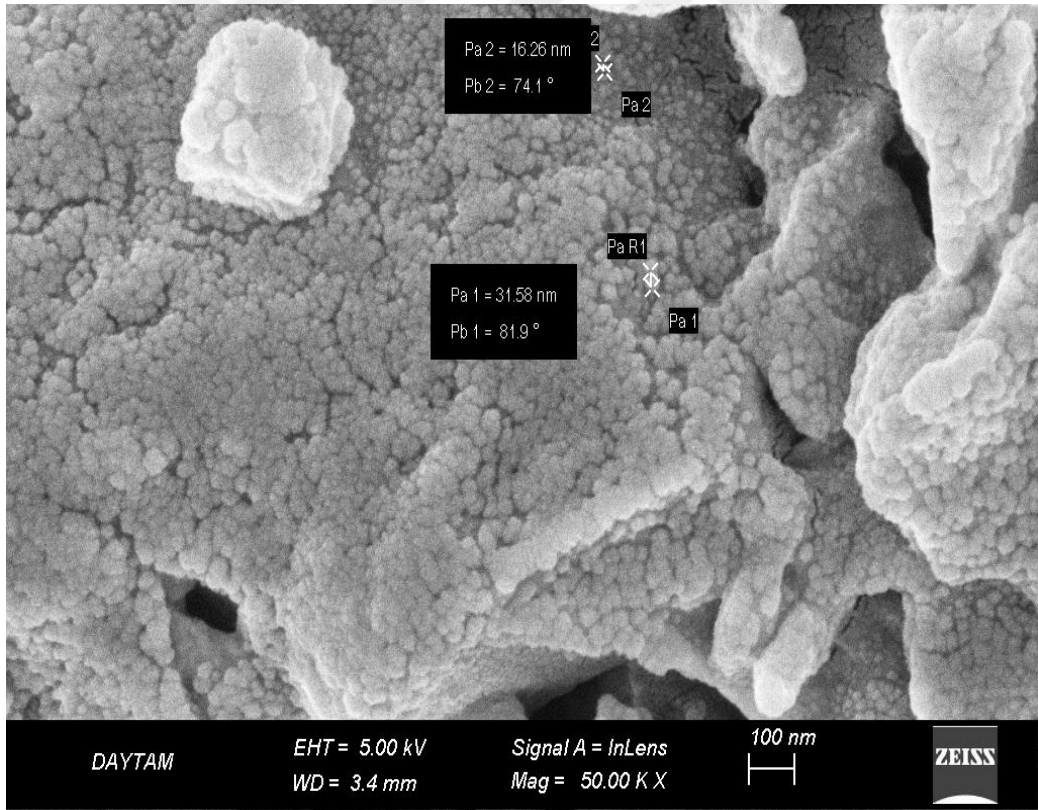
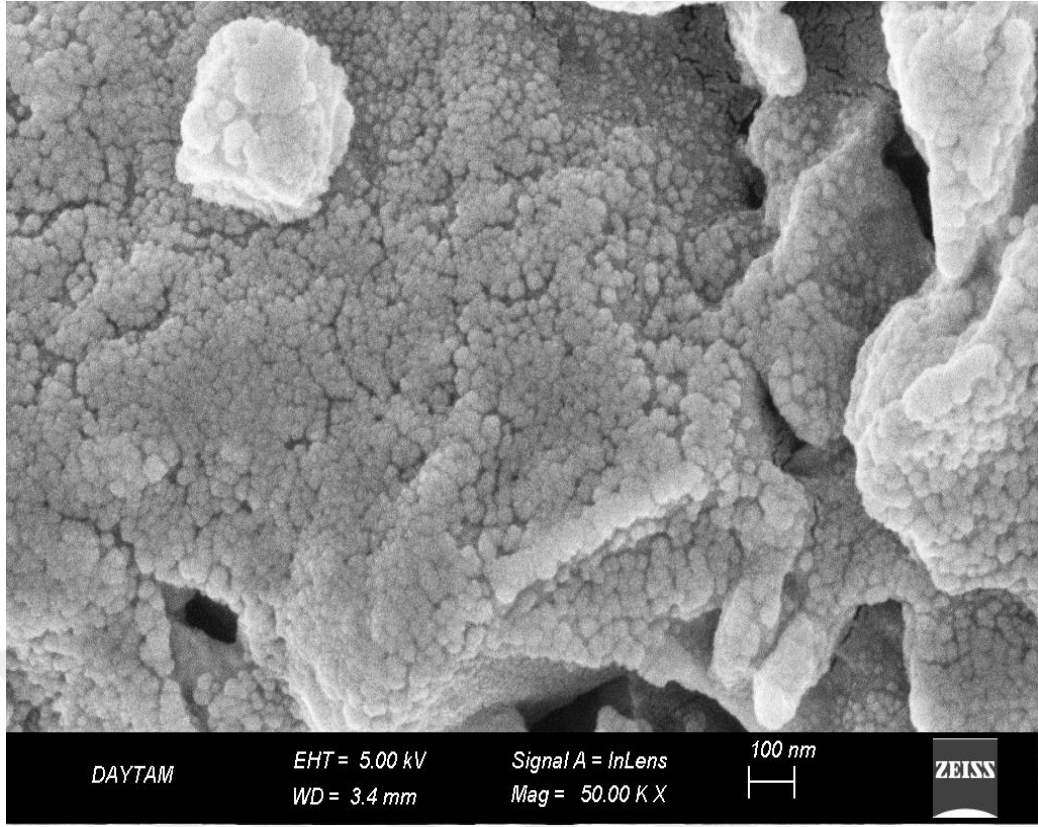
Algal biyofilm kullanılarak elde edilen Fe-NP'lerin 50000X, 80000X ve 82360X büyütmede çekilen taramalı elektron mikroskobu çekimlerinde elde edilen görüntüler Şekil 14-17'de verilmiştir. Fe-NP'lerin görüntülerinde partiküller küresel yapıda ve nano boyutlarda görüntülenmiştir. Şekil 15'te 82360X büyütmede işaretlenmiş nanopartiküllerin en küçük boyutu 13.96, 17.68 ve 19.41 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 16'da ise bu değerler 50000X büyütmedeki SEM görüntülerinde 16.26 ve 31.58 olarak ölçülmüş iken, Şekil 17'de 80000X deki SEM görüntülerinde 22.89, 27.10, 29.67 ve 29.84 nm boyutlarında ölçülmüştür.



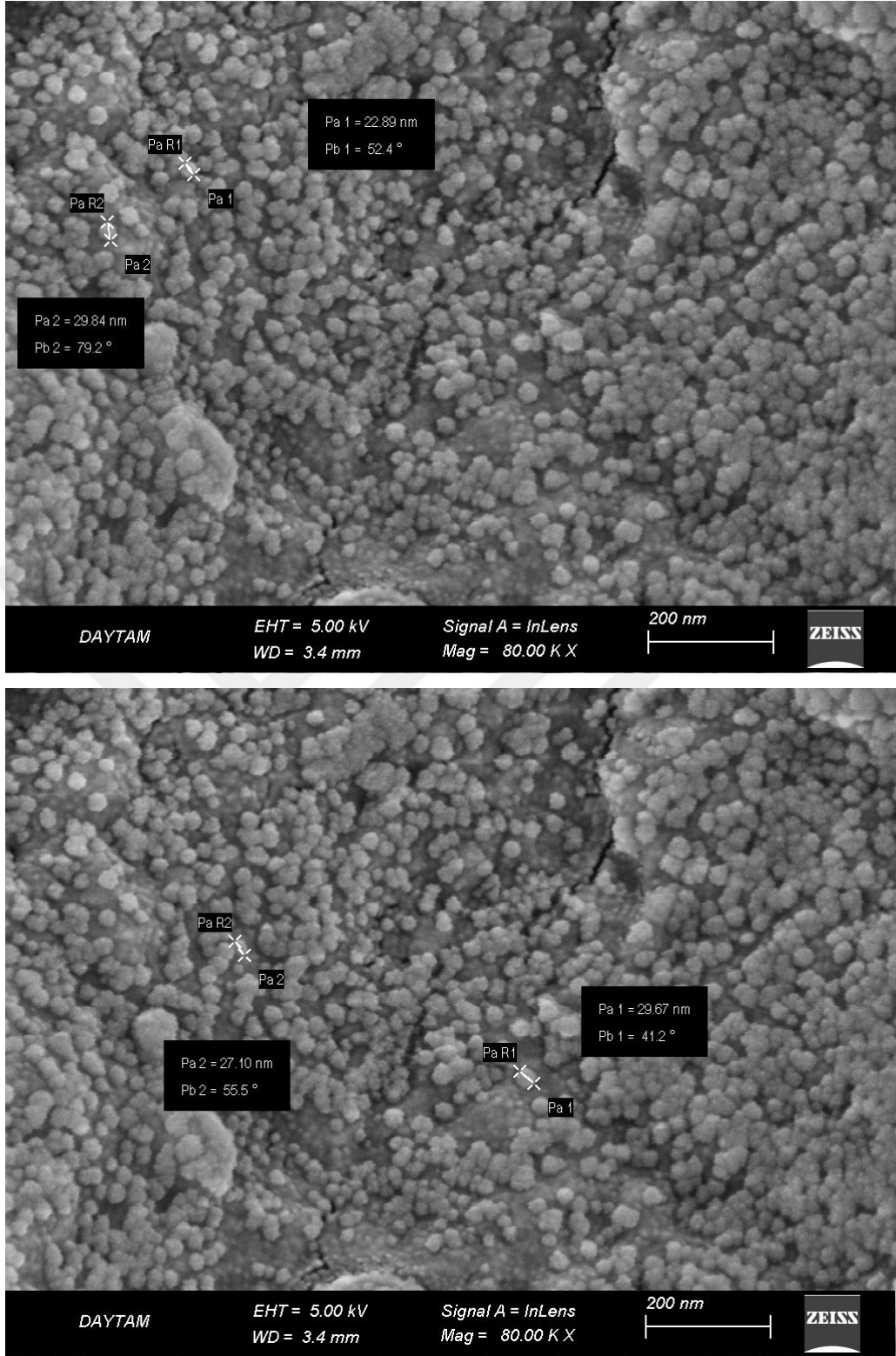
Şekil 14. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 50000X büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 15. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 80000X ve 82360X büyütmedeki ölçüklendirilmiş SEM görüntüleri



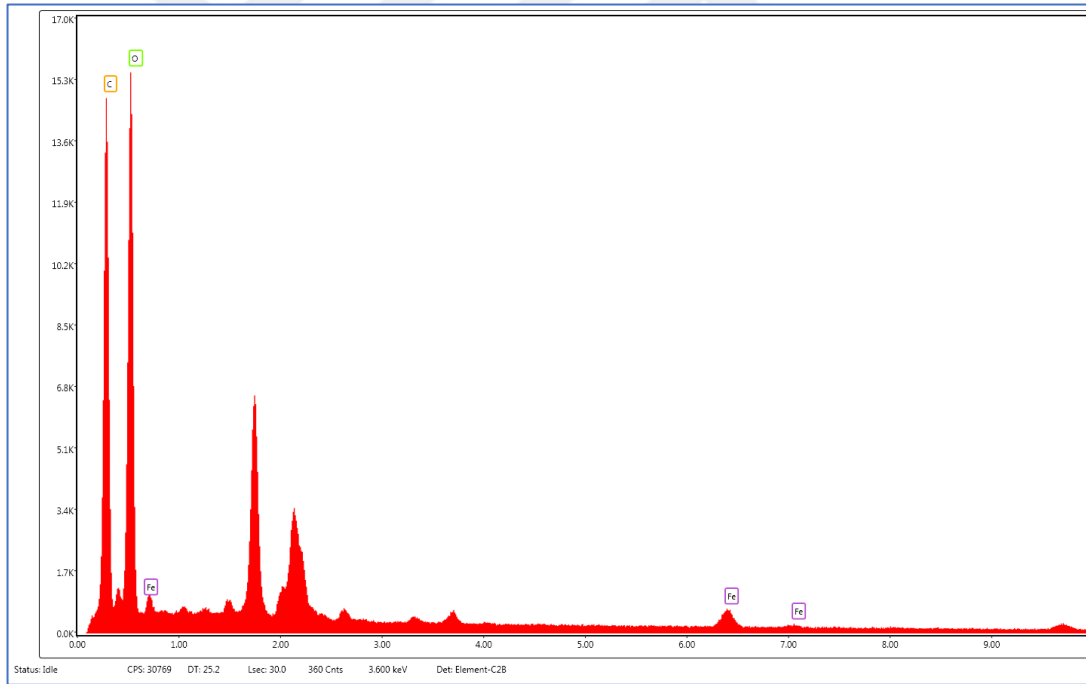
Şekil 16. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 50000X büyütmedeki ölçeklendirilmiş SEM görüntüleri



Şekil 17. Algal biyofilm Fe-NP'lerin 80000 KX büyütmedeki ölçeklendirilmiş SEM görüntüleri

Bir numunenin elementel analizi, elektron ışınları numuneyi tararken üretilen karakteristik X-ışınlarının toplanmasıyla elde edilir. Genel olarak, EDX, elementlerin hızlı analizini elde etmek için kullanılır. Algal biyofilmden elde edilen Fe-NP'lerinin EDX analizlerinde elde edilen spektrumlar Şekil 18'de ve kantitatif sonuçlar Tablo 8'de

gösterilmiştir. Burada değerlendirilen elementler karbon, oksijen ve demir elementleri. Piklerin konumu, elementlerin tanımlanmasında kullanılmış ve piklerin yüksekliği, her bir elementin konsantrasyonunun miktarının belirlenmesine sağlamaktadır. Demir elementinin yanı sıra karbon elementlerinin bulunması organik bileşiklerin mevcudiyetinin bir göstergesidir. Oksijenin yüksek yüzdesi nanopartiküllerin demir oksit formunda olduğunun bir işareti olarak değerlendirilebilir (Demirezen vd., 2019). Yüzde ağırlık olarak oksijen % 50.55, karbon 40.79 ve demir 8.65 oranlarında belirlenmiştir. Gedikli (2022) siyah çay kullanarak elde ettiği demir nanopartiküllerinin EDX analizlerinde oksijen, karbon ve demir oranlarını sırası ile % 46.85, 40.15 ve 8.62 olarak rapor etmişlerdir. Yine aynı çalışmada yeşil çay ekstraktlarının EDX analizlerinde ise oksijen, karbon ve demir oranlarını sırası ile %49.31, 41.97 ve 7.41. Jain vd. (2021) jak meyvesi (*Artocarpus heterophyllus* Lam., Encycl.) kabuğundan elde ettikleri demir nanopartiküllerinin EDX analizlerinde elementlerin ağırlık yüzdeslerini %54.23 C, %29.27 O, %1.25 Cl ve %15.25 Fe olarak rapor etmişlerdir.



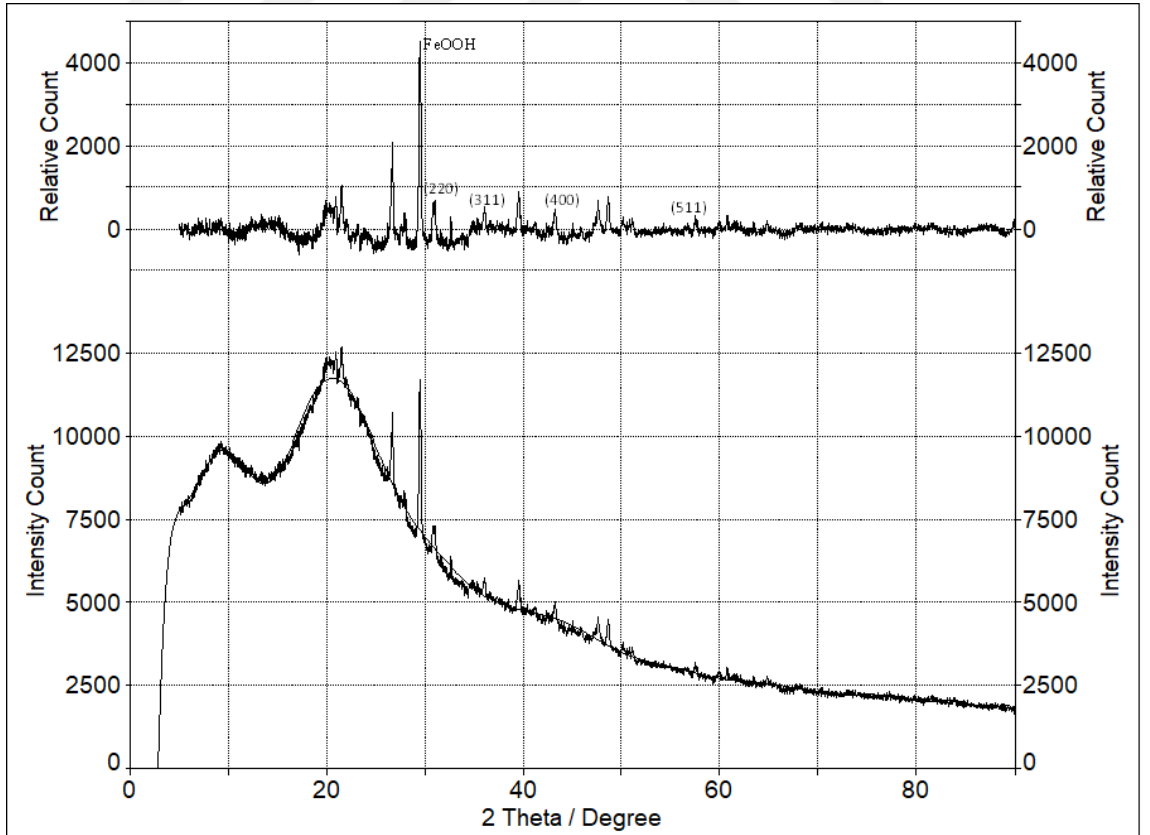
Şekil 18. Algal biyofilmlerden sentezlenen Fe-NP'leri EDX spektrumu

Tablo 6. EDX analizinin kantitatif değerleri

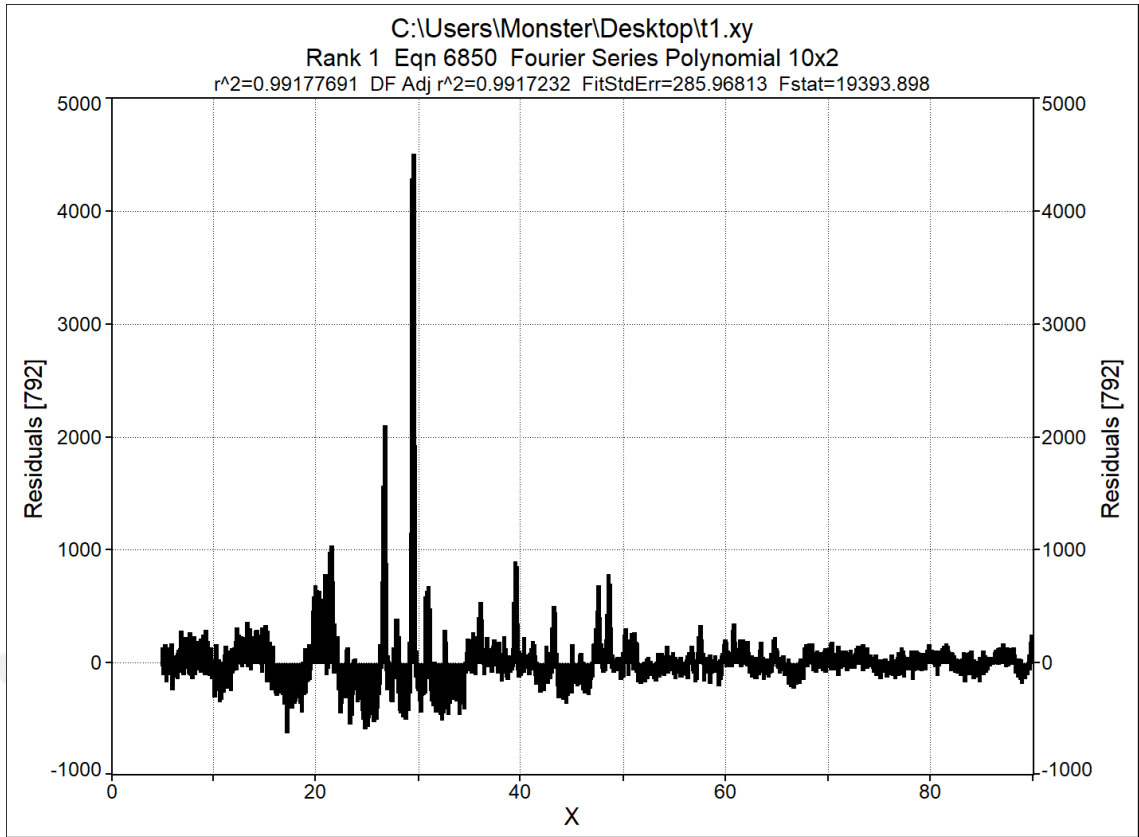
Element	% Ağırlık	% Atom
C	40.79	50.61
O	50.55	47.08
Fe	8.65	2.31

### 3.1.3. X-Işınları Kırınım Kristalografisi (XRD) Analizleri

Yeşil sentezlenmiş  $Fe_3O_4$  -NP'lerin XRD spektrumu Şekil 19'-20'de sunulmaktadır. 20–70°'lik  $2\theta$  aralığında, beş pik pozisyonu gözlemlendi ve piklerin düzlemleri 30.75 (220), 36.05 (311), 43.90 (400) ve 57.7 (511) olarak belirlendi. Nanopartiküllerin karakteristik pik değeri, Miller indisleri değerinin 311'i olarak bilinen kristal yapı düzlemine ait 35.05°'lik  $2\theta$  değerinde görülmüştür. X-Işını Kırınım sonuçları, manyetit saf kübik spinel yapısına uymaktadır (JCPDS Kart Numarası: 19-629) (Berger vd., 1999; Wang vd., 2002; Jingming ve Lin, 2003) Yeşil çay atıkları ile ilgili bir çalışmaya benzer olarak 22° ve 26°'de bulunan  $Fe_3O_4$  -NP'lerin pikleri  $Fe_3O_4$  -NP'ler aracılığıyla bir dengeleyici madde olarak alg özlerinden elde edilen amorf organik bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Fan vd., 2017). Çoğunlukla  $\gamma$ -FeOOH fazına karşılık gelen bazı safsızlıkları gösteren 29.49 pikleri de tespit edilmiştir (Golshahi vd., 2018). Kübik spinel yapı hem manyetit hem de maghemit fazları içerebilen ve aynı XRD modellerini sergileyebilmekle birlikte, NP'lerin siyah rengi ayrıca nanopartiküllerin manyetit fazını içerdiğini ve maghemit fazını (kahverengi renk) içermediğini göstermiştir (Abbas, 2017).



Şekil 19. Algal biyofilm Fe-NP'lerin XRD spektrumları



Şekil 20. Algal biyofilm Fe-NP'lerin XRD spektrumları

### 3.2. Kirleticilerin Adsorpsiyonu

Havada kurutulmuş 100 g bitki örneğinden elde edilen Fe-NP'ler vakum altında kurutuldu.  $7.25 \pm 0.50$  g Fe-NP elde edildi. Ortalama verim % 7.25 civarında bulundu.

Üç adet boya çözeltisinin kendi pH'larında MM 4.87, MY 3.01, FR 3.75 olmak üzere 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ve 250.0 mg/L'lik bir seri boya çözeltisi hazırlandı ve 5.0 g/L 10.0 g/L ve 20 g/L Fe-NP ile 12 saat süre ile muamele edildi. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan boya derişimleri UV-VIS spektrofotometre ile belirlendi. Tablo 9-11'de farklı konsantrasyonlarda kalan boya ve % adsorplama miktarları verilmiştir. Buradan ilgili formüller yardımı ile gram adsorban başına adsorplama boya miktarları  $Q_e$  (mg/g) hesaplandı. Bununla ilgili olarak 1.0 mg/L boya çözeltilerine ait grafikler Şekil 21-23'de verilmiştir.

Çözeltide adsorplanmadan kalan metilen mavisi (MM) derişimlerinden yola çıkılarak 1.0 g Fe-NP'nin absorpladığı MM miktarları mg/g cinsinden hesaplandı. Üretilen NP'nin MM adsorplama yeteneği farklı konsantrasyonlarda karşılaştırma olması açısından test edilmiştir

Tablo 7. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP'lerin metilen mavisini adsorplama oranı

5.0 g/L		10.0 g/L		20.0 g/L		
C <sub>0</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	% Ads.	% Ads.	% Ads.
1.0	0.52±0.03	0.34±0.07	0.11±0.04	48.12±3.30	65.70±4.75	88.64±3.71
2.5	1.57±0.08	1.10±0.03	0.70±0.06	37.06±3.27	55.84±1.32	71.96±2.32
5.0	3.26±0.21	2.54±0.02	1.84±0.08	34.83±4.18	49.24±0.39	63.17±1.59
10.0	6.90±0.05	6.33±0.20	4.38±0.05	30.95±0.52	36.74±1.96	56.21±0.50
25.0	18.06±0.64	16.87±0.01	11.88±0.33	27.77±2.57	32.50±0.30	52.50±1.32
50.0	39.58±0.20	35.46±0.02	24.89±0.73	20.85±0.41	29.08±0.02	50.22±1.45
100.0	79.41±0.39	75.09±0.10	62.19±0.59	20.59±0.39	24.91±0.10	37.81±0.59
250.0	209.24±0.77	195.61±0.81	166.71±0.47	16.30±0.31	21.76±0.33	33.32±0.19

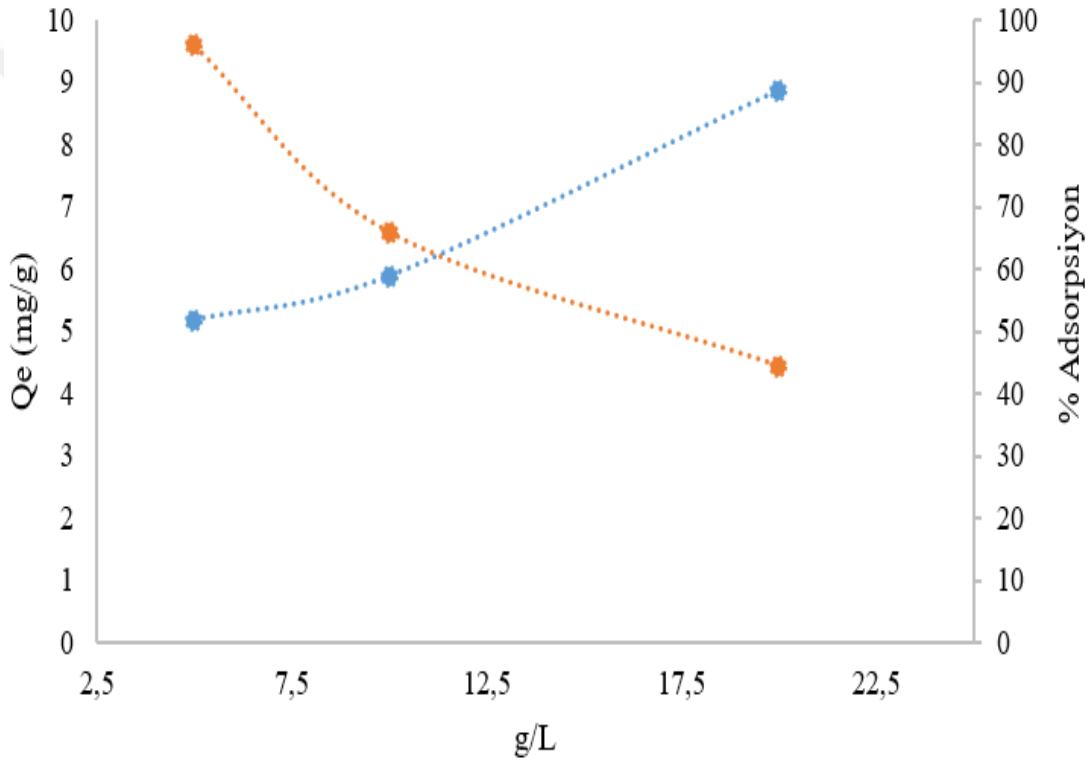
Ads. : Adsorplama

Bu çalışmada sentezlenen Fe-NP'lerin aktivitesinin metilen mavisinin konsantrasyonuna bağlı olarak etkisine bakıldı. Boya çözeltisinin pH'sı, adsorpsiyon işleminde çok önemli bir rol oynar. Adsorbanın yüzey yükünü, adsorbe edilen malzeme iyonlaşma derecesini ve aktif grupların adsorban üzerindeki ayrışmasını etkiler. Çözünmüş inorganik iyonlar, endüstriyel atık su içeren boyanın yaygın parçalarıdır. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için rekabet ederek veya adsorbanına etkisizleştirilmesiyle boya adsorpsiyonunu etkileyebilirler ve bu nedenle boya adsorpsiyon verimliliğini azaltabilirler (Mahdavinia vd., 2013). MM ile yapılan çalışmada pH 4.87 idi.

Çalışmamızda sadece adsorban konsantrasyonunda değişiklik yapılmıştır. Üç farklı konsantrasyonda çalışma yapılmıştır. Tablo 9'da görüldüğü üzere adsorban konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Örneğin 1 mg/L MM'nin adsorban konsantrasyonuna bağlı olarak sırasıyla % 48.12, 65.70 ve 88.64 oranında olmuştur. Nanopartiküllerin kullanılan dozajı, adsorpsiyon sırasında boyanın uzaklaştırılmasıyla doğrudan ilişkilidir, çünkü nanopartiküllerin dozajındaki artışla, adsorban yüzey alanında bir artış ve ek boş aktif bağlanma bölgelerinin erişilebilirliği ortaya çıkmaktadır.

Bununla birlikte, dozajdaki belirli bir artıştan sonra, nanopartiküllerin aglomerasyonu ve doyunluktan kaynaklanan adsorban bölgelerinin bulunmaması

nedeniyle adsorpsiyonda önemli bir artış yoktur. Bazı araştırmacılar ayrıca denge adsorpsiyon durumunun moleküller arası rekabet nedeniyle yüksek nanopartikül dozajında artabileceğini öne sürmüşlerdir (Arabi ve Sohrabi, 2014). Literatürde dozaj artışının etkilerinin nanopartiküllerin dozu 2'den 10 g/L'ye yükseltildiğinde Metilen Mavisi giderme verimliliğinde % 85.4'ten % 97.5'e bir artış olduğu gösterilmiştir (Hamdy vd. 2018). Başlangıç boya konsantrasyonunda artışla, genellikle daha az boya giderimi gözlenir. Bunun nedeni, nanopartiküllerin yüzeyinde daha düşük boya konsantrasyonunda adsorpsiyon için çok sayıda aktif bölgenin mevcut olmasıdır. Tablo 9'a bakıldığında 20.0 g/L dozajda 1.0 mg/L ile 250.0 mg/L sırasıyla % adsorpsiyon 88.64'den 33.32 düşmüştür.



Şekil 21. 1 mg/L sulu çözeltide MM'sinin Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi

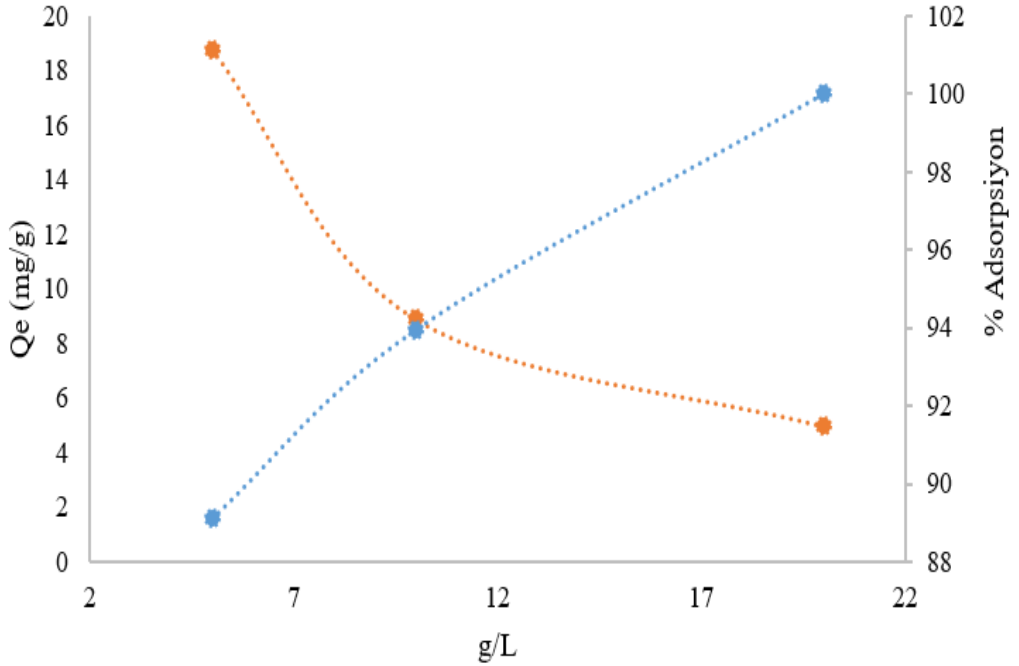
Şekil 21 ve 22'de görüldüğü gibi, artan adsorban miktarıyla % MM ve MY adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MM ve MY miktarında düştüğü görülmektedir. Çünkü şekilden de görüleceği üzere % artış miktarı doğrusal olmadığı görülmektedir. Bu durum temel olarak iki sebebe bağlanabilir. Birincisi sabit MM konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış adsorpsiyon için çok sayıda aktif bölgenin olması. İkincisi yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topraklanması toplam yüzey alanında

azalmaya yol açacağından absorbanların adsorpsiyon kapasitesi küçülmesidir. Farklı konsantrasyonlardaki malaşit yeşilinin farklı dozajlarda Fe-NP'ler tarafından adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 8. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP' lerin malaşit yeşili adsorplama oranı

	5.0 g/L	10.0 g/L	20.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	20.0 g/L
$C_0$ mg/L	$C_e$ mg/L	$C_e$ mg/L	$C_e$ mg/L	% Ads.	% Ads.	% Ads.
1.0	0.11±0.03	0.06±0.02	0.00±0.00	89.13±0.23	93.96±2.09	100.00±0.00
2.5	0.64±0.02	0.58±0.18	0.00±0.00	74.40±0.84	76.81±7.25	100.00±0.00
5.0	1.97±0.09	1.65±0.08	1.16±0.03	60.63±1.82	66.91±1.51	76.81±0.65
10.0	4.57± 0.19	4.44±0.21	3.09±0.04	54.35±1.92	55.56±2.09	69.08±0.42
25.0	14.99±0.24	14.84±0.18	9.09±0.78	40.05±0.96	40.63±0.71	63.62±0.54
50.0	34.67±0.12	33.01±0.36	19.78±0.67	30.65±0.03	33.99±0.72	60.43±0.87
100.0	73.93±0.02	68.01±0.04	40.72±0.36	26.07±0.02	31.99±0.04	59.28±0.36
250.0	191.81±0.50	175.40±2.51	108.51±0.34	23.28±0.20	29.84±1.00	56.59±0.43

Ads. : Adsorplama



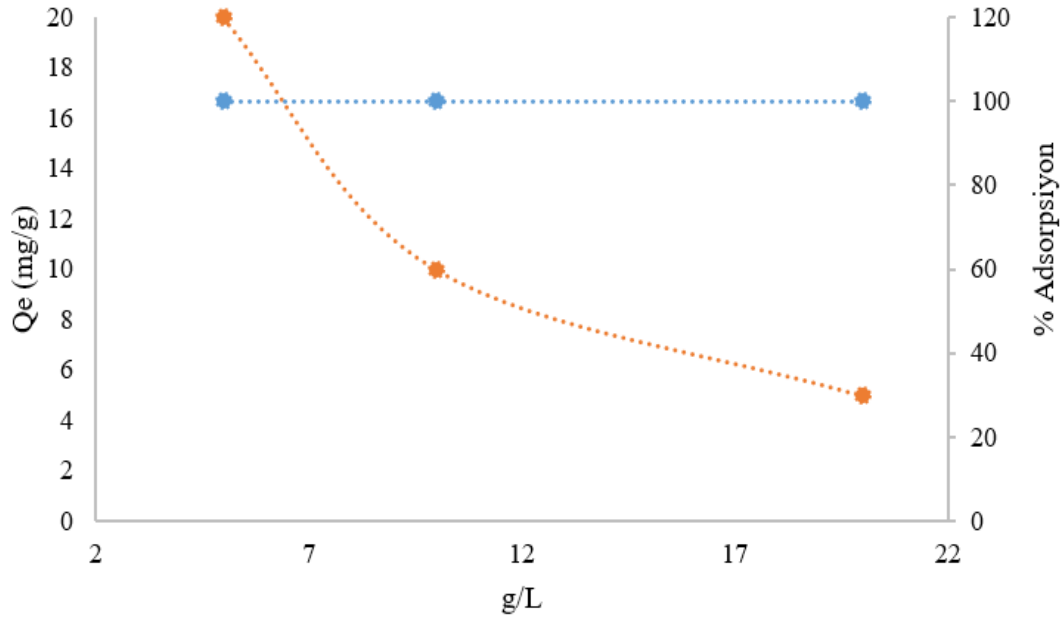
Şekil 22. 1 mg/L sulu çözeltide MY'nin Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi

Tablo 10’da görüldüğü üzere adsorban konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon oranının artışı görülmektedir. Örneğin 20.0 g/L dozajda 1.0 mg/L ile 250.0 mg/L sırasıyla % adsorpsiyon 100.00 ile 56.59 olarak bulunmuştur. Joshi vd (2019) 50 mL çözeltide Fe-NP’lerin miktarı 0.01’den 0.04 g’a yükseltildiğinde MY ve MM boyaalarının (50 mg/L) çıkarılmasının sırasıyla % 73.8’den % 100’e ve % 94.3’ten % 100’e yükseldiği belirtilmiştir (Joshi vd., 2019). Farklı konsantrasyonlardaki fenol kırmızısının farklı dozajlarda Fe-NP’ler tarafından adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar Tablo 11’ de verilmiştir.

Tablo 9. Farklı konsantrasyonlardaki Fe-NP’lerin fenol kırmızısı adsorplama oranı

	5.0 g/L	10.0 g/L	20.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	20.0 g/L
C <sub>0</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	C <sub>e</sub> mg/L	% Ads.	% Ads.	% Ads.
1.0	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00	100.00±0.00
2.5	0.01±0.01	0.33±0.04	0.00±0.00	94.30±9.31	86.77±1.61	100.00±0.00
5.0	1.34±0.45	0.98±0.14	0.00±0.00	71.34±3.26	80.48±2.79	100.00±0.00
10.0	3.56±0.78	2.72±0.21	0.83±0.04	66.05±1.45	72.77±2.07	91.67±0.36
25.0	9.97±0.89	7.02±0.04	3.07±0.08	60.34±0.67	71.90±0.16	87.73±0.33
50.0	23.11±0.65	16.97±0.08	8.65±0.08	54.02±0.42	66.06±0.17	82.71±0.17
100.0	49.36±0.34	35.17±0.12	19.35±0.19	50.50±0.23	64.83±0.12	80.65±0.19
250.0	125.65±0.45	92.58±0.05	54.01±0.02	49.79±0.09	62.97±0.02	78.40±0.01

Ads. : Adsorplama



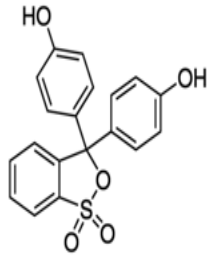
Şekil 23. 1 mg/L sulu çözeltide fenol kırmızısı (FR) Fe-NP ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi

Tablo 11’de görüldüğü gibi adsorban konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon oranının arttığı görülmektedir. Örneğin 20.0 g/L dozajda 1.0 mg/L ile 250.0 mg/L sırasıyla % adsorpsiyon 100.00 ile 78.40 olarak bulunmuştur.

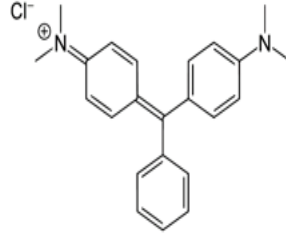
Şekil 23’te görüldüğü gibi, artan adsorban miktarıyla % FR adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MB miktarının da düştüğü görülmektedir. Çünkü şekilden de görüleceği gibi % artış miktarı doğrusal olarak görülmektedir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada boya örneklerinin adsorplanma oranları FR>MY>MM şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Fenol kırmızısı en fazla adsorplanan madde olmuştur. Bu durum hazırlanan çözeltilerin pH durumu ile ve maddelerin üzerindeki fonksiyonel gruplara göre açıklanabilir. Üç adet boya çözeltisinin kendi pH’larında MM 4.87, MY 3.01, FR 3.75 biçiminde olmuştur. MY ve FR sırasıyla 3.01 ve 3.75 pH ile daha asidik özellik göstermektedir. Maddelerin molekül şekiller Şekil 24’de verilmiştir.

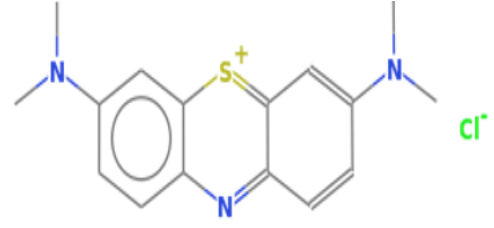
Molekül yapılarına baktığımızda fenol kırmızısı üzerinde 5 adet oksijen bulunduğu görülmektedir. Fenol kırmızısının adsorpsiyonun fazla olması S ve N atomlarına göre daha elektronegatif olan O atomundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca söz konusu moleküllerin üç boyutlu uzaysal yapıları da adsorplanma kapasitesine etki yapabilir.



Fenol red



Malaşit yeşili



Metilen mavisi

Şekil 24. Çalışmada kullanılan maddelerin molekül şekilleri

Boyalar, çeşitli endüstrilerden gelen atık sularda yüksek organik yük ve renk için sorumlu olan önemli bir kirletici sınıftır. Doğal su kütlelerine boşaltılmadan önce arıtılması ve uzaklaştırılması şarttır. Boyayı çıkarmak için geleneksel yöntemler ekonomik değildir ve çok zaman alıcıdır. Nanoteknoloji, nanopartiküllerin hızlı ve etkili boya çıkarma yetenekleri nedeniyle son birkaç on yılda büyük ilgi görmüştür.

Boya yüklü atık suyun arıtılması için kullanılan demir nanopartikülleri, arıtmadan sonra sistemden kolayca geri kazanılmasına ve uzaklaştırılmasına yardımcı olan manyetik ayırma ile ayırma avantajına sahiptir. İyileştikten sonra, demir nanopartikülleri birden fazla işlem döngüsü için kullanılabilirler.

#### 4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada alg biyofilmi kullanılarak FeNP'lerin yeşil sentezi ve çeşitli boyaların uzaklaştırılmasında bu nanopartiküllerin kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Algal biyofilm ekstraktlarının taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerinde 100 nm'nin altında nano ölçekteki partiküllerin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Ayrıca EDX görüntülerinde demir (Fe) ve oksijenin varlığı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kaynaklıdır ve karbon mevcudiyeti organik bileşiklere işaret etmektedir. Algal biyofilm ekstraktının ve Fe-NP'lerin FTIR spektrum analizleri ile polifenollerin Fe-NP'lerin toplanmasını azaltan ve Fe-NP'lerin stabilitesini ve dolayısıyla reaktivitesini iyileştiren hem indirgeyici hem de kapatıcı ajanlar olarak hareket ettiklerini göstermektedir. Fe-NP'lerin XRD analizleri Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> varlığına işaret etmektedir.

Boyaların uzaklaştırılmasında metal nanopartiküller, çok düşük konsantrasyonlarda bile, boyaların atık sulardan etkili ve verimli bir şekilde uzaklaştırılması için potansiyel ajanlardır. Farklı metal nanopartikül türleri arasında, demir nanopartikülleri, minimum maliyetleri, yüksek katalitik aktiviteleri, kolay sentezleri ve yüksek içsel reaktiviteleri nedeniyle boya giderimi için etkili bir çözüm olarak büyük ilgi görmektedir. Ayrıca, manyetik özellikler nedeniyle, bunları yenilemek ve yeniden kullanmak mümkündür, bu da işlem sürecinin yüksek verim ve maliyet etkinliğine yol açar.

Demir nanopartikülleri, zararlı boyaların sulu fazdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için bir adsorban ve parçalayıcı olarak etkili bir şekilde hareket edebilir. Algal biyofilmlerde elde edilen Fe-NP'ler metilen mavisi, malaşit yeşili ve fenol kırmızısının uzaklaştırılmasında etkinlik göstermiş olmakla birlikte en yüksek etkinliği fenol kırmızısı için gösterimlerdir.

## KAYNAKÇA

- Abobatta, W. F. (2018). Nanotechnology application in agriculture. *Acta Scientific Agriculture*, 2(6), 99-102.
- Akar, B. (2012). *Karagöl-Sahara Milli Parkı (Şavşat, Artvin) içerisindeki Karagöl'ün kıyı bölgesi bentik alg florası*. Yayınlanmamış doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Akar, B., Akar, Z. ve Sahin, B. (2019). Identification of antioxidant activity by different methods of a freshwater alga (*Microspora* sp.) collected from a high mountain lake. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 6(1), 25-29. <https://doi.org/10.17350/HJSE19030000129>
- Al-Isawi, R., Ray, S. ve Scholz, M. (2017). Comparative study of domestic wastewater treatment by mature vertical-flow constructed wetlands and artificial ponds. *Ecological Engineering*, 100, 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.12.017>
- Alsammarraie, F.K., Wang, W., Zhou, P., Mustapha, A. ve Lin, M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using turmeric extracts and investigation of their antibacterial activities. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 171, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.059>.
- Ameta, S. C. (2022). *Nanomaterials: An Introduction*. S. C. Ameta, R. Ameta (Der.), The Science of Nanomaterials içinde (ss. 1-18). Apple Academic Press.
- Andersen, R. A. (1992). Diversity of eukaryotic algae. *Biodiversity and Conservation*, 1(4), 267-292.
- Arabi, S. ve Sohrabi, M. (2014). Removal of methylene blue, a basic dye, from aqueous solutions using nano-zerovalent iron, *Water Science & Technology*. 70, 24–31. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.189>
- Atalah, J., Espina, G., Blamey, L., Muñoz-Ibacache, S. A. ve Blamey, J. M. (2022). Advantages of using extremophilic bacteria for the biosynthesis of metallic nanoparticles and its potential for rare earth element recovery. *Frontiers in Microbiology*, 13, 1-6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.855077>
- Bellinger, E. G., ve Sigeo, D. C. (2010). *Freshwater algae: identification, enumeration and use as bioindicators*. UK: John Wiley & Sons.

- Berger, P., Adelman, N. B., Beckman, K. J., Campbell, D. J., Ellis, A. B. ve Lisensky, G. C. (1999) Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. *Journal of Chemical Education*, 76(7), 943-948. <https://doi.org/10.1021/ed076p943>
- Boroumand Moghaddam, A., Namvar, F., Moniri, M., Md. Tahir, P., Azizi, S. ve Mohamad, R. (2015). Nanoparticles biosynthesized by fungi and yeast: a review of their preparation, properties, and medical applications. *Molecules*, 20(9), 16540-16565. <https://doi.org/10.3390/molecules200916540>
- Bozbeyoğlu, P. (2020). *Karadeniz Bölgesinde yetişen mısırların (zea mays l.) koçanından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanımının incelenmesi*. Yayımlanmamış doktora Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane.
- Brodie, J., ve Lewis, J. (2007). Unravelling the algae: the past, present, and future of algal systematics. London, New York: Crc Press.
- Bukhari, A., Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., Zain, H., Saeed, R. ve ... Naseer, Y. (2021). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using different plants' parts for antimicrobial activity and anticancer activity: a review article. *Coatings*, 11(11), 1-56. <https://doi.org/10.3390/coatings11111374>
- Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M. S., Metreveli, G., Schaumann, G. E. ve ... Wagner, S. (2018). Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1-17. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>
- Cameron, N., ve Schell, L. (2021). *Human growth and development*. United Kingdom: Academic Press.
- Carballo, T. G., Gómez, M.V., González-Andrés, F. ve Morán, A. (2008). Characterization of different compost extracts using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis, *Biodegradation*. 19, 815-830. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9184-4>.
- Castro, L., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A., González, F. ve Ballester, A. (2013). Biological synthesis of metallic nanoparticles using algae. *IET nanobiotechnology*, 7(3), 109-116. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2012.0041>
- Cele, T. (2020). *Preparation of nanoparticles*. S. M. Avramescu, I. Fierascu, K. Akhtar, S. B. Khan, F. Ali, A. Asiri (Der.), Engineered Nanomaterials-Health and Safety içinde (ss. 15-28). United Kingdom: IntechOpen

- Chapman, R. L. (2013). Algae: the World's Most Important "Plants"—an Introduction. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 18(1), 5-12. <https://doi.org/10.1007/s11027-010-9255-9>
- Chaudhary, R., Nawaz, K., Khan, A. K., Hano, C., Abbasi, B. H. ve Anjum, S. (2020). An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications. *Biomolecules*, 10(11), 1-36. <https://doi.org/10.3390/biom10111498>
- Chong, M. Y. ve Tam, Y. J. (2020). Bioremediation of dyes using coconut parts via adsorption: a review. *SN Applied Sciences*, 2(2), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1978-y>
- Demirezen, D. A., Yıldız, Y. Ş., Yılmaz, Ş. ve Yılmaz, D. D. (2019). Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Ficus carica (common fig) dried fruit extract. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127(2), 241-245. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.024>
- Donlan, R. M. (2002). Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging Infectious Diseases*, 8(9), 881-890. <https://doi.org/10.3201/eid0809.020063>
- Dubey, S. K., Parab, S., Achalla, V. P. K., Narwaria, A., Sharma, S., Jaswanth Gowda, B. H. ve Kesharwani, P. (2022). Microparticulate and nanotechnology mediated drug delivery system for the delivery of herbal extracts. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 33(12), 1-24. <https://doi.org/10.1080/09205063.2022.2065408>
- Ebrahiminezhad, A., Zare-Hoseinabadi, A., Sarmah, A. K., Taghizadeh, S., Ghasemi, Y. ve Berenjian, A. (2018). Plant-mediated synthesis and applications of iron nanoparticles. *Molecular Biotechnology*, 60(2), 154-168. <https://doi.org/10.1007/s12033-017-0053-4>
- Fan, S., Wang, Y., Li, Y., Tang, J., Wang, Z., Tang, J., Li, X. ve ... (2017). Facile synthesis of tea waste/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite for hexavalent chromium removal from aqueous solution. *RSC Advances*, 7(13), 7576–7590. <https://doi.org/10.1039/c6ra27781k>
- Gedikli, H. (2022). *Türk siyah ve yeşil çayı ekstraktlarının ve bu ekstraktardan yeşil sentez yoluyla üretilen demir nano parçacıklarının bazı gıdalarda aflatoksinlerin azaltılması üzerine bir araştırma*, Yayınlanmamış yüksek lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane.
- Golshahi, S., Ahangar, A. G., Mir, N. ve Ghorbani, M. (2018). A comparison of the use of different sources of nanoscale iron particles on the concentration of

- micronutrients and plasma membrane stability in sorghum. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 18(1), 236-252. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162018005000902>.
- Guiry, M. D., ve Guiry, G. (2022). AlgaeBase. AlgaeBase. 08 Aralık 2022 tarihinde, <https://www.algaebase.org/> adresinden erişildi.
- Hamdy, A., Mostafa, M.K. ve Nasr, M. (2018). Zero-valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation *Water Science & Technology*. 78 (2), 367–378. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.306>
- Hano, C., ve Abbasi, B. H. (2021). Plant-based green synthesis of nanoparticles: Production, characterization and applications. *Biomolecules*, 12(1), 31. <https://doi.org/10.3390/biom12010031>
- Hulkoti, N. I., ve Taranath, T. C. (2014). Biosynthesis of nanoparticles using microbes—a review. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 121(1), 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.05.027>
- Hulla, J. E., Sahu, S. C. ve Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human & Experimental Toxicology*, 34(12), 1318-1321. <https://doi.org/10.1177/09603271155603588>
- Hussain, I., Singh, N. B., Singh, A., Singh, H. ve Singh, S. C. (2016). Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*, 38(4), 545-560. <https://doi.org/10.1007/s10529-015-2026-7>
- Iravani, S. (2014). Bacteria in nanoparticle synthesis: current status and future prospects. *International Scholarly Research Notices*, 1-18. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/359316>
- Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V. ve Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research In Pharmaceutical Sciences*, 9(6), 385-406. 2 Aralık 2022 tarihinde <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4326978/> adresinden erişildi.
- Jahromi, M. A. M., Zangabad, P. S., Basri, S. M. M., Zangabad, K. S., Ghamarypour, A., Aref, A. R. ve ... Hamblin, M. R. (2018). Nanomedicine and advanced technologies for burns: Preventing infection and facilitating wound healing. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 123, 33-64. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.08.001>
- Jain, R., Mendiratta, S., Kumar, L. ve Srivastava, A. (2021). Green synthesis of iron nanoparticles using *Artocarpus heterophyllus* peel extract and their application as

- a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100086>
- Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N. K. ve Meena, R. K. (2021). Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 355-374. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x>
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. ve Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal Of Drug Delivery Science And Technology*, 53, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Joshi, S. Garg, V. K. Kataria, N. ve Kadirvelu, K. (2019). Applications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater, *Chemosphere*, 236, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.011>
- Kapusta, S., Balzano, L. ve Te Riele, P. M. (2011). Nanotechnology applications in oil and gas exploration and production. In International Petroleum Technology Conference. *OnePetro*, <https://doi.org/10.2523/IPTC-15152-MS>
- Kesaano, M. ve Sims, R. C. (2014). Algal biofilm based technology for wastewater treatment. *Algal Research*, 5, 231-240. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.02.003>
- Khan, A. U., Malik, N., Khan, M., Cho, M. H. ve Khan, M. M. (2018). Fungi-assisted silver nanoparticle synthesis and their applications. *Bioprocess And Biosystems Engineering*, 41(1), 1-20. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1846-3>
- Khan, I., Saeed, K. ve Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal Of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Khan, S. A. (2020). Metal nanoparticles toxicity: Role of physicochemical aspects. In: *Metal Nanoparticles for Drug Delivery and Diagnostic Applications*. Elsevier, 1-11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816960-5.00001-X>
- Khanna, P., Kaur, A. ve Goyal, D. (2019). Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Journal of Microbiological Methods*, 163, 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.105656>
- Kingsley, J. D., Ranjan, S., Dasgupta, N. ve Saha, P. (2013). Nanotechnology for tissue engineering: need, techniques and applications. *Journal Of Pharmacy Research*, 7(2), 200-204. <https://doi.org/10.1016/j.jopr.2013.02.021>
- Kiranmai, M. (2017). Biological and non-biological synthesis of metallic nanoparticles: Scope for current pharmaceutical research. *Indian Journal of Pharmaceutical*

*Sciences*, 79(4), 501-512. <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000256>

- Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P. ve Govindan, N. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications—An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24(4), 473-484. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>
- LewisOscar, F., Vismaya, S., Arunkumar, M., Thajuddin, N., Dhanasekaran, D. ve Nithya, C. (2016). Algal nanoparticles: synthesis and biotechnological potentials. *Algae-Organisms for Imminent Biotechnology*, 7, 157-182.
- Mahdavinia, G.R., Aghaie, H., Sheykhloie, H., Vardini, M.T. ve Etemadi, H. (2013). Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet, *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.096>
- McCuen, R. H. (2009). Nanotechnology applications for clean water. *Journal of the American Water Resources Association*, 45(4), 1067.
- Modan, E. M. ve Plăiașu, A. G. (2020). Advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials. *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 43(1), 53-60. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.08>
- Moreno Osorio, J. H., Pollio, A., Frunzo, L., Lens, P. N. L. ve Esposito, G. (2021). A review of microalgal biofilm technologies: definition, applications, settings and analysis. *Frontiers in Chemical Engineering*, 3, 1-23. <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.737710>
- Mu, L. ve Sprando, R. L. (2010). Application of nanotechnology in cosmetics. *Pharmaceutical Research*, 27(8), 1746-1749. <https://doi.org/10.1007/s11095-010-0139-1>
- Naselli-Flores, L. ve Padisák, J. (2022). Ecosystem services provided by marine and freshwater phytoplankton. *Hydrobiologia*, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10750-022-04795-y>
- Parveen, K., Banse, V. ve Ledwani, L. (2016). Green synthesis of nanoparticles: their advantages and disadvantages. *In AIP Conference Proceedings* 1724(1), 1-7. <https://doi.org/10.1063/1.4945168>
- Pathakoti, K., Manubolu, M. ve Hwang, H. M. (2018). Nanotechnology applications for environmental industry. *Handbook Of Nanomaterials For Industrial Applications*. 894-907. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00050-X>

- Plaza, M., Santoyo, S., Jaime, L., Reina, G. G. B., Herrero, M., Señoráns, F. J. ve Ibáñez, E. (2010). Screening for bioactive compounds from algae. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51(2), 450-455. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.03.016>
- Qureshi, N., Annous, B. A., Ezeji, T. C., Karcher, P. ve Maddox, I. S. (2005). Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates. *Microbial cell factories*, 4(1), 1-21. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-4-24>
- Rae, A. (2006). Real life applications of nanotechnology in electronics. *OnBoard Technol*, 2006, 28.
- Ramanathan, S., Gopinath, S. C., Arshad, M. M., Poopalan, P. ve Perumal, V. (2021). Nanoparticle synthetic methods: strength and limitations. *Nanoparticles in Analytical and Medical Devices*, 31-43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821163-2.00002-9>
- Sakhare, K., Prasasvi, K. R. ve Palani, S. G. (2022). Plant and bacteria mediated green synthesis of silver nanoparticles. *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications* 155-178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823137-1.00006-3>
- Salem, S. S., ve Fouda, A. (2021). Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview. *Biological Trace Element Research*, 199(1), 344-370. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3>.
- Sarakar, S., Enamala, M. K., Chavali, M., Sarma, G. V. S. S. ve Mannam, K. M. (2021). Nanophytoremediation: An Overview of Novel and Sustainable Biological Advancement. *Importance and Applications of Nanotechnology*, 6(5), 47-61.
- Sawhney, A. P. S., Condon, B., Singh, K. V., Pang, S. S., Li, G. ve Hui, D. (2008). Modern applications of nanotechnology in textiles. *Textile Research Journal*, 78(8), 731-739. <https://doi.org/10.1177/0040517508091066>
- Ścieszka, S., ve Klewicka, E. (2019). Algae in food: A general review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(21), 3538-3547. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1496319>
- Seil, J. T., ve Webster, T. J. (2012). Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *International Journal Of Nanomedicine*, 7, 2767. <https://doi.org/10.2147/IJN.S24805>
- Sekhon, B. S. (2010). Food nanotechnology—an overview. *Nanotechnology, Science And Applications*, 3, 1. <https://doi.org/10.2147/NSA.S8677>

- Siddiqi, K. S., ve Husen, A. (2016). Fabrication of metal nanoparticles from fungi and metal salts: scope and application. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1-15. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1311-2>
- Silva, G. A. (2004). Introduction to nanotechnology and its applications to medicine. *Surgical Neurology*, 61(3), 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.surneu.2003.09.036>
- Singh, B., Bhat, T.K. ve Singh, B. (2003). Potential therapeutic applications of some antinutritional plant secondary metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(19), 5579-5597. <https://doi.org/10.1021/jf021150r>
- Suri, S. S., Fenniri, H. ve Singh, B. (2007). Nanotechnology-based drug delivery systems. *Journal Of Occupational Medicine And Toxicology*, 2(1), 1-6. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-2-16>
- Thangavelu, L., Veeraragavan, G. R., Mallineni, S. K., Devaraj, E., Parameswari, R. P., Syed, N. H. ve ... Bhawal, U. K. (2022). Role of Nanoparticles in Environmental Remediation: An Insight into Heavy Metal Pollution from Dentistry. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 13. <https://doi.org/10.1155/2022/1946724>
- Thapa, S., Bharti, A. ve Prasanna, R. (2017). Algal biofilms and their biotechnological significance. *Algal Green Chemistry*, 285-303. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63784-0.00014-X>
- Tripathi, S., Sanjeevi, R., Anuradha, J., Chauhan, D. S. ve Rathoure, A. K. (2022). Nano-bioremediation: nanotechnology and bioremediation. *In Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation* 135-149. <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-3714-8.ch007>
- Tsekhmistrenko, S. I., Bityutskyy, V. S., Tsekhmistrenko, O. S., Horalskyi, L. P. Tymoshok, N. O. ve Spivak, M. Y. (2020). Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach. *Biosystems Diversity*, 28(1), 9-17.
- Ul-Islam, M., Ullah, M. W., Khan, S., Manan, S., Khattak, W. A., Ahmad, W. ... ve Park, J. K. (2017). Current advancements of magnetic nanoparticles in adsorption and degradation of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12713-12722. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8765-3>
- Ullmann, J., ve Grimm, D. (2021). Algae and their potential for a future bioeconomy, landless food production, and the socio-economic impact of an algae industry. *Organic Agriculture*, 11(2), 261-267. <https://doi.org/10.1007/s13165-020-00337-9>
- URL-1, <https://www.wur.nl/nl/artikel/Wastewater-cleaning-using-microalgae-biofilms.htm>. 15.12.2022
- URL-2, <https://www.understandingnano.com/medicine.html>. 15.12.2022

- URL-3, [https://www.nanowerk.com/what\\_are\\_synthetic\\_nanoparticles.php](https://www.nanowerk.com/what_are_synthetic_nanoparticles.php). 16 Aralık 2022
- Vázquez-Núñez, E., Molina-Guerrero, C. E., Peña-Castro, J. M., Fernández-Luqueño, F. ve de la Rosa-Álvarez, M. (2020). Use of nanotechnology for the bioremediation of contaminants: A review. *Processes*, 8(7), 826. <https://doi.org/10.3390/pr8070826>.
- Wang, C.Y., Zhu, G.M., Chen, Z.Y. ve Lin, Z.G. (2002). The preparation of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and its morphology control by a novel arc-electrodeposition method. *Materials Research Bulletin*, 37(15), 2525-2529. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00787-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00787-5).
- Weldick, P. J., Wang, A., Halbus, A. F. ve Paunov, V. N. (2022). Emerging nanotechnologies for targeting antimicrobial resistance. *Nanoscale*, 14(11), 4018-4041. <https://doi.org/10.1039/D1NR08157H>.
- Wijesinghe, W. P. S. L., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Ruparathna, K. A. A., Rajapakshe, R. B. S. D., Sameera, S. A. L. ve Thilakarathna, M. G. G. S. N. (2020). Filler matrix interfaces of inorganic/biopolymer composites and their applications. *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*, 95-112. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102665-6.00004-2>.
- Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A. ve Lam, H. L. I. (2006). Selected applications of nanotechnology in textiles. *AUTEX research Journal*, 6(1), 1-8.
- Yadav, N., Dahiya, T., Chhillar, A. K., Rana, J. S. ve Saini, H. M. (2022). Nanotechnology in Cancer Diagnostics and Therapeutics: A Review. *Current Pharmaceutical Biotechnology*. 23(13), 1556-1568. <https://doi.org/10.2174/1389201023666211222165508>.
- Zhang, D., Ma, X. L., Gu, Y., Huang, H. ve Zhang, G. W. (2020). Green synthesis of metallic nanoparticles and their potential applications to treat cancer. *Frontiers in Chemistry*, 8, 1-18. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00>.

## ÖZGEÇMİŞ

İlyas Taner DEMİREL, Lise eğitimine 2002 yılında Gümüşhane Lisesinde başlayıp, 2005 yılında tamamlamıştır. Üniversite eğitimine 2008 yılında başlayıp, 2012 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Su Ürünleri Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2013 yılında vatani görevini tamamlamış ve aynı yıl İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmıştır. Ardından 2015 yılında Gümüşhane Belediye Başkanlığı, Sıfır Atık Müdürlüğü bünyesinde bulunan Atıksu Arıtma Tesisinde tesis yetkilisi olarak çalışmaya başlamış ve halen bu görevine devam etmektedir. 2019 yılında başladığı Gümüşhane Üniversitesi, Biyoteknoloji Ana Bilim Dalı'ndaki Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir. İlyas Taner Demirel evli ve iki kız çocuğu babasıdır.