

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI



**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAÇALI PULU
(*PALİURUS SPİNA-CHRİSTİ* MİLL.) ÖZÜTÜ İLE
BİYOSENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Esratur KÜSDÜL

Danışman

Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından BAP04-A-2024-4881 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Esranur KÜSDÜL tarafından, Prof. Dr. Müberra ANDAÇ danışmanlığında hazırlanan “GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAÇALI PULU (*PALİURUS SPİNA-CHRİSTİ* MİLL.) ÖZÜTÜ İLE BİYOSENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 31.7.2024 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Adem ASAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Serkan DEMİR Giresun Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Müberra ANDAÇ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

13 /06 /2024
Esranur KÜSDÜL

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAÇALI PULU (PALIURUS SPİNA-CHRİSTİ MİLL.) ÖZÜTÜ İLE BİYOSENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 13 /06 /2024 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 16

Tek kaynak oranı : % 4 çıkmıştır.

13 /06 /2024
Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

ÖZET

GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAÇALI PULU (*PALIURUS SPINA-CHRISTI* MİLL.) ÖZÜTÜ İLE BİYSENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Esranur KÜSDÜL

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Haziran/2024

Danışman: Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Yeşil sentez; nanopartiküllerin kolay bir şekilde elde edilmesi için kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha çok tercih edilen, çevre dostu ve maliyet açısından ucuz biyolojik bir yöntemdir. Bu yöntem ile gümüş nanopartikül (AgNP) sentezi son yıllarda çok yaygındır. Bu çalışmanın amacı, karaçalı pulu (*Paliurus spina-christi* mill.) (PSC) ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile oda koşullarında ve gün ışığı altında AgNP sentezlenmesidir. Reaksiyon sonucunda elde edilen AgNP'ler, UV görünür spektrofotometre (UV-Vis), Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile sentez süresi 160 dk olarak belirlenmiş, elde edilen nanopartiküllerin 24 saat sonrasında da kararlı kaldığı gözlenmiştir. UV-Vis Spektrofotometresinde AgNP'lerin 447 nm'de maksimum absorbanza sahip olduğu görülmüştür. SEM analizinde AgNP'lerin küresel formda oldukları ve boyutlarının yaklaşık olarak 35 nm olduğu ölçülmüştür. XRD analizinde AgNP'ler için 2θ değerleri $35,93^{\circ}$; $44,01^{\circ}$; $62,26^{\circ}$; $75,06^{\circ}$ civarlarında karakteristik pikler gözlenmiştir. AgNP'lerin indirgenmesinde rol olan fitokimyasalları analiz etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Karakterizasyonu yapılan PSC-AgNP'ler tekstil boyamada kullanılan metilen mavisi ve CI Reaktif kırmızı 194 boyalarının gideriminde kullanılmıştır. Metilen mevisi için bozunma yüzdesi 120 dk'nın sonunda %96,84 olarak; CI Reaktif kırmızı 194 boyası için bozunma yüzdesi 160 dk'nın sonunda %69, 73 olarak belirlenmiştir. Her iki boya için kinetik hesaplamalar yapılmıştır. PSC ekstraktının gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi yapılarak içinde bulunan antioksidan uçucu bileşenler tespit edilmiştir. PSC ekstraktının ve sentezlenen AgNP'lerin MiaPaca (insan pankreas kanseri hücreleri) hücredeki sitotoksik etkileri araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Yeşil sentez, Nanopartikül, Gümüş nanopartikül (AgNP), Karaçalı pulu (*Paliurus-spina christi* Mill.)(PSC), Sitotoksisite

ABSTRACT

BIOSYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND DETERMINATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES USING *PALIURUS* *SPINA-CHRISTI* MILL. EXTRACT

Esranur KÜSDÜL
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemistry

Master, June/2024
Supervisor: Prof. Dr. **Müberra ANDAÇ**

Green synthesis is a biological method that is preferred over chemical and physical approaches for the easy production of nanoparticles, being environmentally friendly and cost-effective. In recent years, the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using this method has become increasingly widespread. The aim of this study is to synthesize silver nanoparticles under room conditions and daylight using *paliurus spinachristi* mill. (PSC) extract through the green synthesis method. The AgNPs obtained from the reaction were characterized using UV-visible spectrophotometry (UV-Vis), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The synthesis time determined by UV-Vis spectrophotometer at 447 nm was 160 minutes, and it was observed that the nanoparticles remained stable over 24 hours. SEM analysis revealed that AgNPs were spherical in shape with an approximate size of 35 nm. XRD analysis showed characteristic peaks around 2θ values of 35.93° , 44.01° , 62.26° , and 75.06° for AgNPs. FTIR analysis was conducted to analyse the phytochemicals involved in the reduction of AgNPs. The characterized PSC-AgNPs were utilized for the removal of methylene blue and CI Reactive Red 194 dyes commonly used in textile dyeing. The degradation percentage for methylene blue was determined as 96.84% after 120 minutes, and for CI Reactive Red 194 dye was determined as 69.73% after 160 minutes. Kinetic calculations were performed for both dyes. GC-MS analysis of PSC extract was conducted to identify antioxidant volatile components. Also, the cytotoxic effects of the PSC extract and synthesized AgNPs on MiaPaca (human pancreatic cancer cells) cells were investigated.

Keywords: Green synthesis, Silver nanoparticles (AgNP), *Paliurus spina-Christi* mill. (PSC), Cytotoxicity

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda benden deneyimlerini ve bilgilerini esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında destekçim olan Sayın Prof. Dr. Müberra ANDAÇ'a; deneysel çalışmalarımda ve tüm süreçte tecrübeleriyle yanımda olan Sayın Ghassan H. MATAR, Sayın Çiğdem DİKBAŞ ve Sayın İbrahim PALAZ'a teşekkür bir borç bilirim. Çalışmamda kullandığım boyanın temini konusunda bana yardımcı olan Eksoy Kimya'ya teşekkürlerimi sunarım. Okul dışında beni destekleyen eşim Ufuk KÜSDÜL ve kızım Gülce KÜSDÜL'e de teşekkür ederim.

Esranur KÜSDÜL

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Nanopartikül ve Nanoteknoloji	2
2.1.1. Karbon Bazlı Nanopartiküller	3
2.1.2. Metal Nanopartiküller (MNP)	3
2.1.3. Seramik Nanopartiküller	5
2.1.4. Yarı İletken Nanopartiküller	5
2.1.5. Polimerik Nanopartiküller	5
2.1.6. Lipit Bazlı Nanopartiküller	5
2.2. Gümüş Nanopartikül (AgNP) ile İlgili Literatür Araştırmaları	6
2.3. Yeşil Kimya	8
2.3.1. Yeşil Sentez Ve Yeşil Sentez Yaklaşımıyla Metal Nanopartikül Sentezi ..	9
2.4. Paliurus Spina-Christi Mill (Kara Çalı Pulu) Bitkisine Ait Literatür Araştırmaları	10
2.5. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddeler	14
2.5.1. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevreye Zararları	15
2.5.2. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddelerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri	16
2.6. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Teknikleri	19
2.6.1. UV-Vis Spektroskopisi	20
2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	20
2.6.3. X- Işını Difraksiyonu (XRD)	21
2.6.4. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	21
2.7. GS-MS Analizi	22
2.8. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler	22
2.8.1. Metilen Mavisi (MM)	22
2.8.2. CI Reaktif Kırmızı 194 (RR194)	23
2.9. AgNP'lerin Toksisitesi ve Etkileri	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26

3.1. Bitki Ekstraktının Hazırlanması	26
3.2. Gümüş Nanopartiküllerin (AgNP) Sentezi.....	27
3.3. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu	28
3.3.1. UV-Vis Analizi	28
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	29
3.3.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	29
3.3.4. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi	29
3.4. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Analizi.....	29
3.5. Sitotoksik testler	30
3.5.1. MTT Deney Aşamaları Özet.....	30
3.6. Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi çalışmaları	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. UV-Vis Ölçümü ve Sonuçları	32
4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi.....	33
4.3. XRD Analizi.....	35
4.4. FT-IR Analizi	36
4.5. Boya giderimi sonuçları	37
4.6. PSC Ekstraktı ve PSC-AgNP'lerin Miapaca (P:27) Hücrelerinde Sitotoksik Etkileri	40
4.7. PSC GC-MS Analizi	44
5. SONUÇLAR.....	45
6. KAYNAKÇA.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

AgNP	: Gümüş Nanopartikül
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
MNP	: Metal Nanopartiküller
MM	: Metilen Mavisi
NP	: Nanoparçacık
PSC	: Paliurus Spina-Christi Mill.
RR194	: CI Reaktif Kırmızı 194
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	: X-Işını Difraksiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.4.1. <i>Paliurus spina- christi</i> Mill.....	10
Şekil 2.6.2.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	21
Şekil 2.8.1. Metilen mavisi boyasının kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.8.2. CI Reaktif Kırmızı 194 boyasının kimyasal yapısı.....	23
Şekil 3.2.1. PSC-AgNP sentezinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.3.1.1. UV-Vis spektrofotometresi.....	28
Şekil 3.3.1.2. Sentezin farklı oranlardaki başlangıç ve son görünümü	29
Şekil 3.5.1. Sitotoksikite MTT yöntemi şeması	31
Şekil 4.1.1. Farklı oranlarda AgNO ₃ ve ekstrakt karışımı 160 dk.....	32
Şekil 4.1.2. 0-160 dk. arası 1:6 oranında karışımın UV-Vis sonuçları.....	33
Şekil 4.2.1. PSC-AgNP'lerin SEM görüntüleri	34
Şekil 4.2.2. PSC-AgNP'lerin imageJ programı ile ölçümü ve sonuçları	34
Şekil 4.3.1. PSC-AgNP XRD kırınımı deseni	35
Şekil 4.4.1. PSC ekstrakt ve PSC-AgNP'lerin FT-IR spektrumları.	36
Şekil 4.5.1.1 Metilen mavisi boyasının giderimi UV-Vis sonuçları	38
Şekil 4.5.1.2. PSC-AgNP'lerin farklı zamanlarda MM boyası etkileşiminin bozunma yüzdesi.....	38
Şekil 4.5.1.3. RR 194 boya giderimi UV-Vis sonuçları.....	39
Şekil 4.5.1.4. PSC-AgNP'lerin farklı zamanlarda RR194 boyası etkileşiminin bozunma yüzdesi.....	39
Şekil 4.6.1. PSC-AgNP'lerin MiaPaca hücreleri üzerinde 24 saat sonundaki sitotoksik etkileri.....	42
Şekil 4.6.2. PSC ekstraktının MiaPaca hücreleri üzerinde 24 saat sonundaki sitotoksik etkileri.....	43
Şekil 4.6.3. PSC ekstraktı ve PSC-AgNP'lerin % hücre canlılığı karşılaştırması.....	43
Şekil 4.7.1. PSC ekstraktının GC-MS kromatogramı	44

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.6.1 Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	19
Tablo 4.6.1 Farklı konsantrasyonlarda PSC-AgNP'lerin MiaPaca hücreleri üzerinde sitotoksik etkilerinin yüzde değerleri	41
Tablo 4.6.2 Farklı konsantrasyonlarda PSC ekstraktlarının MiaPaca hücreleri üzerinde sitotoksik etkilerinin yüzde değerleri	41
Tablo 4.6.3 PSC ekstrakt ve PSC-AgNP'lerin farklı konsantrasyonlarda hücre canlılığı yüzdelерinin karşılaştırılması.....	42
Tablo 4.7.1 PSC ekstraktına ait piklerin alıkonma zamanı ve kimyasal bileşimleri.....	44



1. GİRİŞ

Gün geçtikçe teknolojiyle birlikte gelişen endüstri çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Çevresel kirlilik ekosistemdeki dengesizliklerin kaynağıdır. Ekosistemin bozulmasının sonucu olarak insanların yaşam dengesinin bozulması ve temiz kaynaklara ulaşmasını zorlaştırmasıdır. Artan nüfus, çarpık kentleşme, tüketimin artması, teknolojinin ve teknolojik araçların aktif kullanımı, tarımsal ilaçların yaygın kullanımı gibi sayılabilecek bir çok faktör çevresel kirliliğin hem nedeni hem sonucudur. Çevresel kirlilikten en çok etkilenen ise yeryüzündeki tüm canlılar için gerekli olan su kirliliğinin de beraberinde gelmesidir. Suyun kirlenmesi temiz suya ulaşmayı zorlaştırmakta ve gün geçtikçe su kıtlığı sorunları gündemde yer almaktadır (Ayrıncı, 2023; Kallawar, 2024; Namal, 2017; Singh, vd. 2023).

Endüstride yaygın olarak kullanılan sentetik boyaların kullanım alanları kumaştan gıdaya, temizleyiciler ve birçok benzerine kadar geniş bir yelpaze sunmaktadır. Son yıllarda sanayileşme ve küreselleşmenin hızlı gelişimiyle birlikte artan miktarda tekstil boyası atık suyu ve farmasötik atık su çevreye salınmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin sağlığa olası riskleri; alerjik reaksiyonlar, hiperaktivite ve özellikler artan kanser oranları, konusunda genellikle yeterli farkındalık yoktur. Boyaların çevreye verdiği zarar da olumsuz olarak nitelendirilebilir, çünkü düşük konsantrasyonlarda bile su kütlelerine verdikleri yoğun renk, suyun yüzeyinden güneş ışığının geçişini engelleyerek bazı organizmaların fotosentetik süreçlerinde aksaklıklara ve yüksek kimyasal talep nedeniyle oksijen çözünürlüğünde azalmaya yol açarak ekosistemin dengesizliğine neden olabilir (de Lima Barizão vd., 2020).

Boya gibi kirleticileri atık sulardan giderebilmek için endüstriyel atık su arıtma, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için bir zorunluluk olmaya devam etmektedir. Bu boyaların düşük konsantrasyonlarda bile çevreye atılması büyük problemler yarattığı bir gerçektir. Tekstil atık sularından boya giderim yöntemleri; kimyasal oksidasyon, köpük yüzdürme, adsorpsiyon, pıhtılaşma, elektrodializ şeklinde sıralanabilir (Hamzezadeh, 2022; Yagup, 2014). Ancak bu yöntemlerin uygulanması sonucu arıtım maliyetli, düşük verimli ve toksik üretimine neden olmaktadır (Katata-Seru vd., 2018). Kirleticilerin uzaklaştırılması için biyolojik arıtma, flokülasyon-pıhtılaşma, membran filtreleme ve adsorpsiyon gibi bazı geleneksel yöntemler yetersiz kalmasından dolayı genellikle atık sudan

boyaların uzaklaştırılması için yeni teknikler ile boya uzaklaştırma stratejileri geliştirilmiştir (Ahmad vd., 2015).

Nanoteknoloji, kanser dahil birçok biyolojik zorluğu ele alabilme kapasitesi ile büyük bir büyüme sergileyen bir alan olarak dikkat çekmektedir. Son yıllarda düşük maliyetli, toksik olmayan bitki özleri kullanılarak yeşil sentez metodu ile sentezlenen Ag nanopartiküller büyük bir ilgi görmüştür. Gümüş nanopartiküller (AgNP); gümüş iyonlarının indirgenmesi işlemiyle üretilir. Biyolojik ve doğal kaynaklarla birlikte, çeşitli laboratuvar tabanlı gümüş iyonu indirgeme teknikleri, yüksek kaliteli ön maddelerin üretiminde etkinlik ve yetenek göstermiştir (Ratan vd., 2020; Woodman vd., 2021).

Bu çalışmada; yeşil sentez yöntemiyle *Paliurus spina-christi* mill (karaçalı pulu) ekstraktı kullanılarak Ag nanopartiküller sentezlenerek, nanopartiküllerin metilen mavisi ve CI Reaktif kırmızı 194 boyalarının gideriminde etkisi test edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanopartikül ve Nanoteknoloji

Nanoteknoloji ve nanobilim son yıllarda öne çıkan önemli bir çalışma alanıdır. Nano boyut 1 ila 100 nano-metre arasındaki malzemeleri kapsamaktadır (Yap vd., 2020).

Nanoteknoloji, tarım, çevre ve farmakoloji alanlarında evrensel dikkat çeken ve önemli bir rol oynayan çok disiplinli bir alan haline gelmiştir. Lazer ablasyonu, mekanik öğütme, döndürme ve kimyasal biriktirme gibi nanoparçacık sentezi için kullanılan çeşitli tekniklere rağmen, tehlikeli kimyasalların kullanımı ve sürecin pahalı olması, sürekli üretim için uygun değildir. Bu nedenle, son yıllarda sürdürülebilir, ekonomik ve çevre dostu yaklaşımların geliştirilmesi gerekliliği artmıştır. Mikrobiyoloji ve nanoteknolojiyi birleştiren mikroorganizma ile nanoparçacık sentezi, sürdürülebilir üretim için kullanılan yeşil tekniklerden biridir. Nanoparçacıklar, kirletici maddelerin giderilmesi ve tespiti gibi çevresel iyileştirme süreçlerinde de kullanılmaktadır. Biyosentez sürecinin sınırlamaları olan tekdüzellik eksikliği ve uzun sentez süresi, mikrobiyal yetiştirme yöntemlerinin ve çıkarma tekniklerinin optimize edilmesiyle aşılabılır (Saravanan, 2021).

Nano boyutlu malzemeler, elektronik, tarım ve tıp dahil hemen hemen her sektörde uygulama alanına sahiptir. Nanoteknoloji ile birlikte nanobilim; kimya,

fizik, mühendislik, tıp, ilaç sanayi ve daha bir çok çalışmaların odak noktası olmuştur (Hu ., vd 2022; Materón, 2021).

Nanoparçacıklar (NP'ler), polimerler, lipidler veya altın gibi metallerden yapılan <100 nm sentetik parçacıklardır. NP'ler, teşhislerden kanser tedavisine kadar geniş bir tıbbi uygulama yelpazesinde son derece faydalı olduğu gösterilmiştir (Mitchell M., vd. 2021). Nanoparçacıklar (NP'ler), mikro ve makro boyuttaki parçacıklara kıyasla daha büyük bir yüzey alanı hacmi oranına sahiptir. Bu özellik, çoklu ligandları, aynı anda barındırma yetenekleri nedeniyle geliştirilmiş ilaç yükleme kapasitesine yol açar. Ayrıca, bu özellik potansiyel olarak hedef hücrelerin yüzeyinde bulunan reseptörler de dahil olmak üzere çeşitli moleküllerle etkileşimi kolaylaştırabilir (Carrasco-Esteban vd. 2021).

Yeşil teknoloji, çevre dostu bilimsel uygulamalar üzerine odaklanan bir alan olarak, ekolojik dengeyi koruma amacı güder. Bu teknolojinin temel amacı, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen ham maddeler kullanarak nanomateriyaller üretmektir. Bir diğer hedef ise, çevreye doğrudan veya dolaylı olarak fayda sağlayacak uygulama alanlarının geliştirilmesidir. Örneğin, yeşil teknolojiyle su kaynaklarından kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanabilir. Ayrıca, düşük enerji tüketen LED lambalar gibi yenilikler, enerji tasarrufu yaparak çevreye dolaylı olarak pozitif katkıda bulunur (Geçim, 2020).

Nanopartiküller fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırken farklı şekillerde adlandırılmaktadırlar. Bunlar; karbon bazlı nanopartiküller, metal nanopartiküller, seramik nanopartiküller, yarı iletken nanopartiküller, polimerik nanopartiküller ve lipid bazlı nanopartiküllerdir.

2.1.1. Karbon Bazlı Nanopartiküller

Bu sınıfa karbon nanotüpler ve fullerenler girmektedir. Karbon nanotüp ve fulleren karbonun yapay iki allotropudur. Fulleren elektrik iletkenliği ve mukavemeti yüksek bir karbon nanopartikül allotropudur. Bunlar 5'li ya da 6'lı karbon ünitelerine sahiptir. Karbonların her biri sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır (Astefanei vd., 2015; Şekil 1.2). Karbon nanotüpler ise 1-2 nm uzun çap ve uzun boru tipi şeklinde yapıya sahiptir (İbrahim, 2013). Çapa bağlı olarak metalik ya da yarı iletken özellik göstermektedirler (Aqel vd., 2012).

2.1.2. Metal Nanopartiküller (MNP)

Metal nanopartiküllerin (MNP) varlığı Michael Faraday' ın, 1857 yılında yayınlanan makalesinde, boyutları küçülen altının farklı özellikler gösterdiğinden

bahsetmiştir. Bu o yıllarda yıllarda nano boyutta malzemelerin araştırıldığını göstermektedir (Pareek V, vd 2007). Metalik nanopartiküller (MNP'ler), genişlik, kalınlık ve uzunluk açısından nano boyutlarda yer alır. Bu partiküllerin fizikokimyasal özellikleri, şekil, boyut, bileşim ve kristal yapısına bağlı olarak farklılık gösterir. Alkali nanopartiküller ile gümüş (Ag), altın (Au) ve bakır (Cu) gibi soy metaller, görünür elektromanyetik spektrumda geniş bir absorpsiyon bandı sergilerler. Günümüzde, MNP'lerin üretim yöntemleri ile bu partiküllerin boyutları ve şekilleri, modern malzemelerde büyük bir öneme sahiptir. Gelişmiş optik özellikleri sayesinde, metalik nanopartiküller çeşitli araştırma ve uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Kumar, vd 2021) Nanopartiküller (NP'ler), gümüş (Ag), alüminyum (Al), altın (Au), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), cerium (Ce), Mangan (Mn), Platin (Pt), Titanyum (Ti) gibi geniş bir element çeşitliliğinden yapılmıştır. Bu nanopartiküller, biyomedikal ve farmakolojik uygulamalarda önemli bir yer tutarken, aynı zamanda günlük yaşamda sıkça kullandığımız ürünlerde de yaygın olarak bulunur. Örneğin, deterjanlar, sabunlar, şampuanlar, diş macunları ve kozmetik ürünler gibi ticari ürünlerde bu metallerin nanopartikülleri sıkça kullanılır. (Behzad, vd 2021; Correia, vd 2021) .

Nanopartiküllerin (NP'lerin) sentezinde hem üstten aşağıya hem de alttan yukarıya metotları kullanılabilir. (Singh vd. 2021). Üstten aşağı yaklaşımıyla nanoparçacıkların üretimi, litografik işlemler, lazer ablasyonu, bilye öğütme, sputterleme, elektro-patlama ve etsen gibi çeşitli tekniklerin kullanımını içerir. Aşağıdan yukarıya yaklaşım, nanopartiküllerin (NP'lerin) daha küçük moleküler bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulduğu oldukça verimli bir yöntemdir (Fu vd. 2001).

Metal nanopartiküller genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sentezlenmektedir. Düşük maliyetli ve çevre dostu olması nedeniyle en iyi sentez yönteminin biyolojik yöntemler olduğu bilinmektedir (Saravanan vd., 2021). Yeşil sentez yöntemi, tüm NP sentez metodolojileri arasında en az maliyetli, çevre dostu, güvenilir ve ekolojik olarak duyarlı yaklaşım olarak geniş bir şekilde kabul edilmektedir. NP sentezi için mevcut yaklaşım, tehlikeli kimyasalların, yüksek sıcaklıkların ve yüksek basıncın olmamasıyla karakterize edilir, böylece hem insan sağlığını hem de çevresel güvenliği sağlar (Mariotti, N. vd. 2020). Ekonomik olarak uygun ve ekolojik açıdan sürdürülebilir maddelerin kullanımı, mikroorganizmalar, mantarlar, algler, bakteriler, bitkisel ekstraktlar, organik polimerler ve proteinler gibi,

bu metodolojiyi nanoparçacıkların (NP'lerin) sentezi için yaygın olarak tercih edilen bir yol olarak sağlamlaştırmıştır (Taha, 2022).

Metal nanopartiküllerin en popüler özelliği elektronik alanlardaki uygulamaları mümkün kılmasıdır. Alkali ya da soy metal (Cu, Ag, Au) olan nanopartiküller güneş ışınlarının spektrumunun görünür ışık bölgesinde geniş absorpsiyon yeteneği sunmaktadır. Metal nanopartiküllerde boyutları, şekilleri kontrol edilen sentezler için günümüzde yeni malzeme üretiminde büyük öneme sahiptirler (Dreaden vd., 2012). Metal nanopartiküller, iyon salınımı, oksidatif ve nitrozatif stres, zar ve hücre duvarı hasarı, enzimatik aktivite inhibisyonu, gen ekspresyonunun düzenlenmesi, ATP seviyelerinin azalması, DNA, protein ve mitokondriyal disfonksiyon gibi mekanizmalar aracılığıyla antifungal aktivite sergiler (Carmo vd., 2023).

2.1.3. Seramik Nanopartiküller

Isısal etki ve peşi sıra soğutma işlemiyle sentez yoluyla elde edilen inorganik formda metalik olmayan katı nanopartiküllerdir. Bu partiküller amorf, polikristal, yoğunluklu, gözenekleri bulunan ya da iç kısmı boş şekilde formda bulunmaktadırlar (Sigmund vd., 2006). Seramik nanopartiküller fotokatalizleme reaksiyonlarında, boyaların çözünmesinde, görüntüleme işlemlerinde kullanımı yaygındır (Thomas vd., 2015).

2.1.4. Yarı İletken Nanopartiküller

Metal ve ametal arası özelliklere sahip olan yarı iletken nanopartiküller temel özellikleri gereğince sıkça kullanımları mevcuttur (Ali veAhmad 2020).

2.1.5. Polimerik Nanopartiküller

Organik özellikli polimer nanopartiküller polimer nanoparçacık olarak adlandırılmaktadır. Bu parçacıklar nanokapsüller ve nanoküreler şeklindedirler. İşlevsel özellikleri kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Polimerik nanopartiküller, doğal veya sentetik polimerlerden oluşan nanoboyutlu katı partiküllerdir (Mohsen vd, 2022).

2.1.6. Lipit Bazlı Nanopartiküller

Lipit yapıları içeren nanopartiküllerdir. Biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirtaş vd.,2022). Aktif maddeler ya da emülgatörler nanopartikülün dış yüzeyini sabitlemektedir. Bunun yanı sıra bunların uygulamaları lipidlerin tasarımı, üretilmesi ve sentezi üzerine çalışmalar yürütülmesini olanaklı hale getirmektedir (Mashaghi vd., 2016).

2.2. Gümüş Nanopartikül (AgNP) ile İlgili Literatür Araştırmaları

MNP'ler arasında gümüş nanopartiküller (AgNP) önemlidir. Sentez sırasında çözelti bileşimi optimize edilerek AgNP'lerin boyutu kontrol edilebilir. Böylece çözelti derişimlerine bağılı olarak farklı boyut ve şekillerde AgNP'ler üretilebilmektedir. 20. yüzyılın başında yaralar ve enfeksiyonlar çoğunlukla kolloidal gümüş ile tedavi edildi, ancak 1940'larda antibiyotiklerin keşfi ve geliştirilmesi gümüş kullanımını büyük ölçüde azalttı (Reidy vd, 2013). Bakterilerin antibiyotiklere karşı artan direnci, gümüş nanopartiküllerin (AgNP) tıbbi dezenfektanlar olarak tekrar ilgi görmesine neden olmuştur. Gümüş nanopartiküller, gram-negatif ve gram-pozitif bakteriler, virüsler ve mantarlar gibi 650'den fazla mikroorganizma türüne karşı etkili bir antibakteriyel ajan olarak görev yapar. Bu nedenle, AgNP'ler, giderek artan bakteri direncini aşmak için umut verici bir çözüm olarak görülmektedir. Gümüş iyonlarının geniş bir yelpazede patojenik mikroplar için toksik olduğu bilinmektedir, bu nedenle nanogümüş, klinik bakımda ve tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. AgNP'ler, esas olarak antimikrobiyal özellikleri ile tanınırlar da, optik, elektronik, kataliz reaksiyonları ve biyosensörler gibi diğler alanlarda da geniş bir kullanım alanına sahiptir (Kakakhel vd., 2021).

Son yıllarda zararlı kimyasalların kullanımını ortadan kaldırmak için çevre dostu yeşil sentez tekniğı geliştirilmiştir. Bitkilerde bulunan proteinler/enzimler, amino asitler, polisakkaritler, alkaloidler, alkolik bileşikler ve vitaminler gibi doğal biyomoleküllerin AgNP sentezinde kullanılması üzerine çalışmalar yürütölmektedir (Mustapha vd., 2022). Antimikrobiyal özelliklere sahip gümüş nanopartiküller, yüksek stabilite ve çevre dostu bitki özlerinden kolayca sentezlenebilir (Sofi vd., 2022).

Gümüş nanopartiküller için kullanılan yeşil sentez yöntemi, gümüş nitrat çözeltisinin bitki ekstraktları ile karıştırılmasını içermektedir (Jafarizad vd., 2015; Kumar vd., 2009; Priya vd., 2014; Smitha vd., 2009,). Ekstrakt hazırlandığında altın nanopartikül eldesinden farklı olarak gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi ile karıştırılmaktadır. Sonrasında Gümüş nanopartiküllerin oluşumu, çözeltinin kahverengimsi renge dönüşmesiyle gerçekleşmektedir (Guan vd. 2022; Hemmati vd., 2019; Khatami vd., 2018; Yu vd., 2021).

Yapılan çalışmalarda gümüş nanopartiküllerin sentezi kimyasal ve yeşil sentez yoluyla yeşilçay ve kahve ekstraktlarından elde edilmiş olup antioksidan ve antibakteriyel özellikleri karşılaştırılmıştır. Yeşil sentezle elde edilen gümüş

nanopartiküllerin diğerlerinden çok daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Ruttkay-Nedecky vd., 2019).

Gümüş nanopartiküllerin yeşil sentezini etkileyen birkaç faktör vardır. Bunlar; bitki özü, pH ve sıcaklıktır. Edison, TNJI. vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada pH 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde ve farklı konsantrasyonlarda gümüş nitrat çözeltisi ile gümüş nanopartikülleri sentezlemek için *Acacia nilotica* bitkisinin özütü kullanılmış yüzey plazmon rezonansı Uv-Vis ile 409 nm ile 430 nm aralığında bulunmuştur. Elde edilen AgNP'ler 20-30 nm çapında ve küre şeklinde elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkisi de birkaç çalışmada incelenmiştir. (Ping vd., 2018) tarafından yapılan çalışmada üzüm çekirdeği özütü kullanarak sentezi gibi farklı sıcaklıklarda (20-40-60-80 °C) yapmışlardır. Sıcaklığın yükselmesiyle Uv-Vis de gözlenen absorbans değerleri 440, 436, 432, and 423 nm şeklinde bir azalma olmuştur. Sentezin oda koşullarında yapılması ispat edilmiştir. Ayrıca direk turuncu 26 adlı boyar maddeye karşı katalitik etkisi incelenmiştir. Yüksek sıcaklıkta elde edilen nanopartiküllerin bu katalitik giderimde çok da etkili olmadığı belirlenmiştir.

Vimala vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada *Couroupita guianensis* bitkisinden yedi farklı reaksiyon sıcaklığı (37, 50, 60, 70, 80 ve 90°C), 4-10 pH aralığında ve AgNO₃'ün 0.5-1-1.5 -2 ve 3 mM konsantrasyonlarında AgNP sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller sivrisineklerin bertaraf edilmesi için test edilerek nanobiokontrol ajanı olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.

Yeşil sentezlenen gümüş nanopartiküller şekil ve boyut bakımından farklılık göstermekte ve en yaygın biçimleri küresel, üçgen ve altıgen olduğu bildirilmiştir (Ping vd., 2018).

Vijayaraghavan, K. vd. (2012) *Trachyspermum ammi* ve *Papaver somniferum* bitki ekstraktlarının kullanıldığı çalışmada nano/mikro ölçekli gümüş nanopartiküller elde etmişlerdir. Aynı koşullarda yapılan çalışmada ana bileşeni terpenler olan *T. Ammi* bitkisinden nanopartikül elde edilirken ana bileşeni morfin ve kodein olan *P. somniferum* bitkisinden makropartiküller sentezlenmiştir.

Ana bileşeni morfin ve kodein olan *Psidium guajava* yapraklarının özütünden sentezlenen AgNP'ler karakterize edilmiş ve kristal yapıda gümüş nanopartiküller, XRD analizindeki dört pike göre belirlenen yüzey merkezli kübik bir yapıya sahip olup, 38.1° (1 1 1), 44.3° (2 0 0), 64.4° (2 2 0) ve 78,2° (3 1 1) konumlarında yer aldığı belirlenmiştir. Yeşil sentezlenmiş gümüş nanopartiküllerin stabilitesi, genellikle farklı reaksiyon süreleriyle deneyler yapılarak test edilmiştir. Buna bağlı

olarak sentez süresinin de dikkate alınması gereken bir diğer önemli faktör olduğu sonucuna varılmıştır (Ahmed, S. vd., 2016; Nayak vd., 2021; Vimala, vd., 2015).

Palaniappan P. vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada gümüş nanopartikülleri sentezlemek için *Cymodocea serrulata* kullanılmış ve sentez için 60°C, oda şartlarında ve 4°C de sentez gerçekleştirilmiştir. Çalışmaları, önceki çalışmalarında olduğu gibi AgNP'lerin oluşumu 60 dakika gibi kısa zaman aralığında meydana gelmiş ve sıcaklıktan bağımsız bulunmuştur. Ayrıca UV-Vis spektrometresi ile absorbans değerleri ölçüldüğünde dalga boyu 420 nm de fakat 10 ile 60 dakika arasındaki absorbans değeri giderek artmıştır. Sentezlenen AgNP'lerin biyolojik aktivitelerini insan akciğer kanser hücrelerine karşı test etmişler ve sonuçlarını insan kanser tedavileri için bir alternatif olarak bildirmişlerdir.

2.3. Yeşil Kimya

Yeşil Kimya “tehlikeli maddelerin kullanımını ve oluşumunu azaltmak veya ortadan kaldırmak için kimyasal ürün ve süreçlerin tasarımı” olarak tanımlanmaktadır. 1990’ların başlarında geliştirilen bu tanımlama günümüzde özellikle ABD, Birleşik Krallık ve İtalya’da gelişmeye başlamış ve Avrupa Birliği ve diğer gelişmiş ülkelerde uluslararası bir kabul oluşturarak 21. yüzyılın kalkınma sürecinde sürdürülebilir tasarımın en temelinde önemli rol oynamaktadır.

Yeşil kimya, diğer bir deyişle sürdürülebilir kimya olarak da bilinir. IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından düzenlenen "Yeşil Kimya Terimi" çalıştayında yeşil kimya, çevreye ve insan sağlığına zarar veren bileşiklerin üretim ve kullanımını azaltmayı veya tamamen ortadan kaldırmayı hedefleyen kimyasal süreçlerin ve ürünlerin keşfi, tasarımı, geliştirilmesi ve uygulanması olarak tanımlanmıştır. Bu çerçevede, yeşil kimyanın temel ilkelerini belirlemek amacıyla 12 prensip ortaya konmuştur:

- I. Atık oluşumunu azaltmak için tasarım ve üretim süreçlerini optimize etmek,
- II. Hammaddelerin ve enerjinin daha etkili kullanılmasını teşvik etmek için atom seviyesinde verimliliği artırmak,
- III. Üretim ve işleme süreçlerinde enerji kullanımını en aza indirmek
- IV. Ürünlerin ve süreçlerin insan sağlığına ve çevreye zarar verme olasılığını en aza indirmek için tasarım ve üretim süreçlerinde güvenliği sağlamak,
- V. Daha sürdürülebilir hammaddeler ve enerji kaynakları kullanarak kaynakların tükenmesini azaltmak,

VI. Çevresel performansı artırmak için tasarım ve üretim süreçlerinde maliyet etkin çözümleri benimsemek,

VII. Kimyasal ürünlerin sentezlenmesinde daha az toksik ve çevresel olarak zararlı bileşenler kullanmak,

VIII. Ürünlerin kullanım ömrü sona erdikten sonra çevreye zarar vermeden parçalanmasını sağlamak,

IX. Üretim süreçlerini kontrol etmek ve çevresel etkileri izlemek için gerçek zamanlı analiz tekniklerini kullanmak.

X. Kimyasal ürünlerin ve süreçlerin doğal olarak daha güvenli olmasını sağlamak için tasarımı iyileştirmek,

XI. Daha az toksik kimyasal ürünlerin tasarımını ve kullanımını teşvik etmek.

Bu kurallar ışığında yeşil kimya çevresel ve sağlık açısından olumsuz sonuçlanan olayları azaltmak için kimyasal sentez ve moleküler tasarımın dikkatli bir şekilde planlanmasıyla oluşmuştur. Temelde yeşil kimya yaklaşımı, moleküler düzeyde sürdürülebilirliği sağlamaya çalışmaktadır. Bu amacından dolayı havacılık, otomobil, kozmetik, elektronik, enerji, ev ürünleri, ilaç ve tarım gibi tüm endüstri sektörlerine uygulanmakta ve ekonomik açıdan rekabetçi teknolojilerin başarılı uygulamalarının yüzlerce örneği bulunmaktadır. (US EPA)

Yeşil kimya tüm yaşam döngüsü içinde tehlikeleri azaltma amacıyla birlikte ekonomik olarak da kullanılabilir bir alandır. Bir kimyasal maddenin veya bir kimyasal işlemin tehlikesi, toksisite, fiziksel tehlikelere dayalı riskler, kimyasal dönüşümlerde kullanılan işlenmemiş madde ve hammaddelerin yanı sıra yapılan nihai ürünlerin yapısından da kaynaklanmaktadır. Dikkatlice hazırlanmış tasarım yoluyla, kimyasallarla etkileşim altındaki süreçlerde tehlikeleri azaltarak, daha tehlikesiz ortamlarda çalışılmasını sağlamak mümkündür (Zimmerman, vd., 2020).

2.3.1. Yeşil Sentez Ve Yeşil Sentez Yaklaşımıyla Metal Nanopartikül Sentezi

Yeşil Sentez, nano parçacık üretimi alanında önemli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Yeşil sentez, geleneksel yöntemlere göre daha ucuz, kolay, maliyeti düşük ve çevreci bir yaklaşım olarak nanobilim alanında önemli bir yaklaşım olmuştur. Yeşil çay, siyah çay, zencefil, zerdeçal, gelincik, gül suyu, ıspanak, karanfil, tarçın gibi bitkilerin ve ayva, elma, nar, limon gibi meyvelerin özütlerini kullanarak, demir, kalay, bakır, çinko, palladyum, mangan, gümüş ve altın gibi pek

çok metalin ve oksitli formlarının nanopartikül sentezi ile elde edilmesi ve uygulamalarını içeren pek çok çalışma bulunmaktadır (Kütük ve Çetinkaya, 2019).

Yeşil sentezde bitkilerin köklerinde, yapraklarında, gövdelerinde bulunan flavonoidler, fenolik asitler, tanin, kumarin, terpenler, likopen, vitamin, karotenoid, antosiyanin gibi maddeler indirgeyici birer ajan görevi görmektedirler. Bitkilerin yapısındaki bu maddeleri açığa çıkarmak için su önemli bir çözücü görevi görmektedir. Bu da yeşil sentez yönteminin kolay, sürdürülebilir, çevreci ve ucuz olmasının nedenlerinden biridir (Sarma vd., 2023).

2.4. *Paliurus Spina-Christi* Mill (Kara Çalı Pulu) Bitkisine Ait Literatür Araştırmaları



Şekil 2.4.1: *Paliurus spina-christi* Mill.

Paliurus spina-christi Mill. (PSC), *Rhamnaceae* familyasında yer alan bir çalı bitkisidir (Şekil 2.4.1). Halk arasında karaçalı, kudüs dikenli, mesih dikenli, draga dikenli, öküzgözü, ilme, çaltı dikenli, sarı çalı, sarıdiken, gibi yerel isimlerle de adlandırılmaktadır. Bu familyada beş türü olup, bunlardan sadece *Paliurus spina-christi* Mill. türü Türkiye’de bulunmaktadır. PSC, Türkiye, Kafkaslar, Güney Avrupa ve Balkanlarda yetişen bir bitkidir (Güner, 2005). Türkiye’de Anadolu’nun her tarafında yetişen, iki-üç metre yüksekliğinde, zikzak dallı ve dikenli bir çalı şeklinde ağaç türüdür (Kırca ve Arslan, 2008) Yaprakları oval, stipulaları diken şeklinde, çiçekleri sarı, meyveleri daire şeklinde; üç tohumlu, kanatlı, yassı ve kurudur (Takım, 2018). PSC, geleneksel tıpta ishal önleyici, idrar söktürücü, anti-romatizmal, anti-diyabetik, anti-enflamatuar, kolesterol düşürücü, göz enfeksiyonlarına karşı iltihap önleyici olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bitkinin yapraklarının da apse tedavisinde haricen kullanılabildiği belirtilmektedir. (Çakılcıoğlu, vd. 2011; Şen,

2018). Ayrıca, yapılan çalışmalarda meyve özütlerinin antidiyabetik etkisinin yüksek olduğu gösterilmiştir (Takım ve Işık, 2020; Takım, 2021).

PSC'nin olgun meyveleri ve yaprakları üzerinde yapılmış araştırmalarda polifenolik maddelerce zengin, antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin olduğu bildirilmiştir (Kırca, 2008; Takım, 2018; Zor vd. 2017; Brantner, 1996). Ayrıca PSC'nin tüketiminin karaciğerde herhangi bir hasara neden olmadığı ve kan parametrelerinde olumsuz bir etki oluşturmadığı bildirilmiştir (Takım, 2018).

Paliurus spina-christi Mill. bitkisinin yoğun ekstrelerinden kromatografik yöntemlerle elde edilen bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle yapı tayini yapılmıştır. Sonuç olarak bitkiden, Kersetin, kersetin-3-O- α -ramnozil(1 $\rightarrow$ 6)- β -galaktozit, kersetin-3-O- α -ramnozil(1 $\rightarrow$ 6)- β -galaktozit-7-O- α -ramnozit ve kersetin-3-O-[β -ksilozil (1 $\rightarrow$ 2)- α -ramnozil(1 $\rightarrow$ 6)]- β -glukozit bilinen bileşikleri tayin edilmiştir (Güner, 2005).

Karaçalı türleri genel olarak, insanlardaki sindirim sistemi rahatsızlıkları, şeker hastalığı, karaciğer hastalığı, sedef, şişmanlık, idrar sorunları, deri enfeksiyonu, anoreksi, yüksek ateş, soğuk algınlığı, bronşit, anemi, dizanteri ve uykusuzluk gibi pek çok hastalığın tedavi edilmesi amacıyla halk bilminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda hipoglisemi, hipotansiyon, hipolipidemik, anti-inflamasyon, antimikrobik, anti-tümör gibi tıbbi özelliklerinin olduğu ve bağışıklık sistemini destekleyen etkilerinin olduğu bilinmektedir (Singh vd., 2012). Aynı zamanda, sakinleştirici, hazmı kolaylaştırıcı, diş ağrısı giderici, kanamayı durdurucu için ve ağzın yıkanması için de kullanıldığı bilinmektedir (Motamedi vd., 2009).

PSC ekstraktı, yüksek kolesterolü diyet ile beslenen erkek fareler üzerinde denenmiş ve kolesterol ve trigliserit seviyelerinde anlamlı bir düşüş gözlemlenmiştir (Mossadegh vd., 2004).

Paliurus spina-christi Mill. (PSC), Akdeniz bölgesinde ve Asya'da yetişen ve antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal ve antioksidan özelliklere sahip bir bitkidir (Farmani, 2016; Şen, 2018). PSC, bu özellikleri nedeniyle son yıllarda bilim insanlarının dikkatini çekmiştir.

Takım vd. (2020) PSC meyvesinin diyabetik sıçanlar üzerinde in vivo olarak oksidatif stresin neden olduğu diyabetle uyarılmış enflamasyona karşı inhibitör etkisini incelemiştir. Araştırmacılar PSC meyve ekstraktının zengin fenolik içeriğe sahip olduğunu ve PSC meyve ekstraktlarının standart antioksidanlardan daha etkili bir antioksidan aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada Takım vd. (2021), PSC meyvelerinin streptozotosin ile diyabet oluşturulan sıçanların kan glikozu, insülin ve glikolize hemoglobin seviyeleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. İnsülin ve PSC meyve ekstresi alan grupların, diyabetik kontrol grubuna kıyasla istatistiksel olarak daha düşük kan şekeri ve glikozile hemoglobin seviyelerine sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, araştırma sonuçları PSC meyve özütünün fenolik ve mineral içeriği bakımından zengin olduğunu bildirmiştir.

PSC yaprak ve çiçek etanolik ekstraktlarının uçucu bileşen bileşimi GC-MS analizi ile tanımlanmış ve her bileşenin nispi yüzde miktarı, ortalama pik alanı ile toplam alanlar karşılaştırılarak ölçülmüştür. PSC yaprak ekstraktının uçucu bileşenlerinin analizinde toplam 27 tanımlanmış bileşen ve çiçek ekstraktında toplam 19 bileşik tespit edilmiştir (Oğuz vd., 2022).

PSC meyvesinde yapılan başka bir çalışmada toplam 46 adet uçucu bileşik saptanmıştır. En yüksek oranda sırasıyla hidrokarbonlar (%83,21), diğer bileşikler (%5,97), asitler (%4,56) ve terpenoidler (%3,87) olduğu tespit edildi. Hidrokarbonlardan; heksakozan (%19,23), dokozan (%11,22), eikosametsikloheksiloksan (%10,83) ve heneikozan (%9,57), diğer bileşiklerden; fenol, 2,4-Bis(1,1-Dimetiletil)- (%4,02), asitlerden; asetik asit (%4,56) ve terpenoidlerden; fitan (%2,61) en yüksek oranda saptanmıştır. PSC meyvesinin metanol ekstresinde 28, hidrolize edilmiş ekstre içerisinde ise 20 fenolik bileşik tespit edilmiştir. Fenolik bileşiklerden PSC meyvesinde yapılan LC/MS analizi sonucunda en fazla sırasıyla µg Analit/g olarak, rutin (28812±14,039), hesperidin (24758±14,013), kateşin (24271±10,446), kinik asit (23059±8,869), izokersitrin (14921±4,382), epigallokateşin (10161±2,789), kuersetin (6444±1,127), tannik asit (3196±0,607), epikateşin (3147±1,137), vanilik asit (3004±0,435), klorojenik asit (2863±0,609), protokateşik aldehit (2492±0,986), nikotiflorin (1979±0,213) ve vanilin (1035±0,126) tespit edilmiştir (Aydemir, 2022).

Fitokimyasal taramada, PSC'nin yaprak ekstresinin pirolidin, 2-Dekanal, 2-Undecenal, fitol, oleik asit, oleamid, skualan, E vitamini ve gammasitosterol içerdiği ve çiçek ekstresinin pirolidin, 2-Dekanal, 2-Undecenal, oleik asit, lupeol ve gamma-sitosterol içerdiği gösterilmiştir. GC-MS'deki bileşenlerle ilgili mevcut literatüre dayanarak fitol, lupeol, gama-sitosterol, oleamid ve skualan gibi bazı bileşikler antikanser ajanlar olarak ilan edilmiştir (Oğuz vd., 2022).

Zor vd. (2017) PSC meyvelerinden elde edilen bileşiklerin antijenotoksitesini analiz etti. Araştırmacılar, Çin hamsteri akciğer fibroblast (V79) hücre hatlarında bileşenlerin sitotoksitesini ve antijenotoksik etkinliğini inceledi. PSC meyve özünden izole edilen kateşin, galokateşin ve rutin bileşenlerinin IC50 değerleri sırasıyla 734 µg/mL, 220 µg/mL ve 1004 µg/mL olarak hesaplandı. Araştırmacılar, PSC'nin metanolik özütünün yalnız başına DNA tek sarmallı kırıkları uyarmadığını buldular, ancak kateşinlerin, galokateşinlerin ve rutininin H₂O₂ tarafından neden olunan DNA hasarını önemli ölçüde azalttığını buldular. Bu nedenle, PSC meyvelerinin DNA hasarı ile ilişkili bozuklukların önlenmesinde faydalı olabileceği öngörülmektedir.

Mosaddegh vd. (2004) PSC meyve özütünün serum lipid içeriğini düşürme etkisini araştırmıştır. Araştırmacılar, erkek sıçanlara streptozosin uygulamışlar ve ardından yüksek kolesterol içeren bir diyet vererek sıçanları çeşitli dozlarda PSC özütüne maruz bırakmışlardır. Araştırmacılar, farklı dozlarda PSC özütüne maruz bırakılan sıçanların serum kolesterol, trigliserit ve HDL seviyelerini 8 gün sonra analiz etmiş ve PSC özütünün toplam kolesterol ve trigliserit miktarını azalttığını, ancak HDL miktarında belirgin bir artışın gözlemlenmediğini bulmuşlardır.

Paliurus spina-christi Mill., antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal ve antioksidan etkileri nedeniyle geleneksel tıpta kullanılmıştır. GC-MS analizi sonuçları, PSC yaprak ve çiçek özütlerinde kanser karşıtı etkilere sahip olabilecek aktif maddelerin varlığını göstermiştir. Bu bileşenler, kombinasyon halinde veya ayrı ayrı meme kanseri hücrelerini inhibe ederek kanser karşıtı ajan olarak davranmış olabileceği Oğuz vd. tarafından belirlenmiştir.

PSC'den elde edilen aktif bileşikler kromatografik yöntemlerle ayrılmış, izole edilmiş ve belirlenmiş ve yapıları Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Bileşikler, etil asetat (EA) veya n-bütanol ekstraktlarından elde edilmiştir. Bileşiklerin sitotoksiteleri 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromid (MTT) testi kullanılarak değerlendirilmiş ve antijenotoksik aktiviteleri alkalen tek hücre jel elektroforezi teknikleri (komet testi) kullanılarak Çin hamsteri akciğer fibroblast (V79) hücre hatlarında değerlendirilmiştir. İzole edilen ana bileşikler, PS meyvelerinin EA fraksiyonundan (+/-) kateşinler ve galokateşin ve n-bütanol fraksiyonundan rutin olarak tanımlanmıştır. Kimyasal yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMBC ve HMQC teknikleriyle belirlenmiştir. Kateşinlerin, galokateşinlerin ve rutin yarı maksimal

inhibitör konsantrasyonu sırasıyla 734 µg/mL, 220 µg/mL ve 1004 µg/mL bulunmuştur. PS'nin metanolik özütü (1-100 µg/mL) tek başına DNA tek-sarmallı kırıklara neden olmazken, kateşinler (1-100 µg/mL), galokateşin (1-50 µg/mL) ve rutin (1-50 µg/mL) H₂O₂ ile indüklenen DNA hasarını önemli ölçüde azaltmıştır (Zor, 2017).

PSC için yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda içeriğinin zenginliği Ag iyonları için iyi bir indirgeyici ajan olabileceği sonucunu çıkarmaktadır. Bu tez çalışmasında PSC ekstraktı AgNP elde etme amacıyla kullanılmıştır.

2.5. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil uygulamalarında kullanılan boyar maddeler veya renklendiriciler gözle görülebilir ışığı (400-800 nm aralığı) absorplayan kimyasal yapılardır. Bugün bilinen 10000 den fazla boya tekstil, plastik, ilaç, kauçuk, kozmetik gıda gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, uygulama yöntemlerine ve çözünürlüklerine göre sınıflandırılmaktadır (Erkal, 2002).

Boyar madde üreticileri boyaları kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih ederken boyar madde kullanıcıları uygulama yöntemlerine göre boyar madde sınıflandırmasını tercih ederler.

Boyar maddeler genellikle kromofor (renk veren) ve fonksiyonel (boyar maddenin ipliğe veya yüzeylere tutunmasını sağlayan) olmak üzere iki ana bileşenden oluşmaktadır. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır (Çakır, 2023).

Literatürde kimyasal yapısına veya uygulandığı elyaf türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur.

Bu yüzden de arıtma sistemlerini olumsuz etkileyen kimyasal çeşitlilik çok fazladır.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada;

- azo boyalar,
- antrakinon boyalar,
- indigoid boyalar,
- metal kompleks boyalar,

- polimetin boyalar,
- kükürt boyaları,
- aril karbonyum boyalar,
- ftalosiyanin boyalar,
- nitro boyalar

başlıkları bulunur.

Boyama özelliklerine göre sınıflandırma;

- reaktif,
- dispers,
- direkt,
- küp,
- asidik (anyonik) boyar maddeler
- bazik (katyonik) boyar maddeler
- optik beyazlatıcılar

görülmektedir (Benli, 2023).

2.5.1. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevreye Zararları

Tekstil endüstrisinde yoğun kullanılan maddelerden olan boyar maddeler, su kirliliğinin en önemli sebeplerinden biridir. Bu nedenle, öncelikle tüketim konusunda bitmesi imkânsız olan tesislerden oluşan yüksek konsantrasyon içerikli atıksuların arıtılması önem arz etmektedir. Bu atık suların uygun şekilde arıtılamaması ile ortaya çıkan toksik ve kanserojenik maddeler, çeşitli hastalıklar ve farklı sağlık sorunlarına neden olabilir. Ayrıca, boyalar su ekosistemlerini de bozabilir ve bitki ve hayvan yaşamını tehdit edebilir. Karmaşık kompleks yapıları olan boyar maddeler, atık sularda kolayca çözünmez ve bu da arıtılmasını zorlaştırır. Atık su arıtma tesislerinde kullanılan geleneksel yöntemler yetersiz kalıp, bu boyaları etkili bir şekilde giderememektedir (Kaya, 2023).

Genel olarak, sentetik boyalar kimyasal özellikleri ve yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevre üzerinde olumsuz bir etki oluştururlar. Bu nedenle sentetik boyaların çoğu ekosistemler için zehirleyici, uzaklaştırması zor ve kanserojendir. Boyaların toksisitesini belirleyen faktör hasar verdikleri yapı ve maruz kalma süresidir. Bu da boyaların vereceği hasar değerlendirirken bu faktörü göz

önünde bulundurmak gerektiğini gösterir. Boyaların kalıcılığı, kimyasal reaktiviteleri ile yakından ilişkilidir. Örneğin doymuş bileşikler doymamış bileşiklere göre daha kalıcıdır. Aromatik bileşiklerin kalıcılığı ise kimyasal ve halojen bağlı grupların sayısı arttıkça artar. Dolayısıyla içerisinde çok farklı fonksiyonel grup ve kromofor grup bulunduran boyaların kalıcılığı için de düşünüldüğünde boyarmaddelerin ayrı ayrı ve kombinasyon halinde bozunmasının değerlendirilmesinin önemini gösterir (Liu vd., 2021).

Tekstil boyamada kullanılan atıksular çevresel kirleticilerin %17 ila %20' sini oluşturmaktadır. Endüstriyel atıksuları içinde tekstil atıksuları çözülmesi ve sudan uzaklaştırılması en zor atıksulardır. Sebebi ise tekstilde kullanılan boyaların uygulama sonunda bütünlüğü ve rengi korumak amacıyla bütünlüğün korunmasını gözetmesidir (Liu vd., 2022).

Boya içeren atıksuların doğrudan su ortamına verilmesi su ortamının renklenmesi ve estetik görünümü bozmasının yanısıra renklenmiş suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz etkilemekte ve zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen derişimini azaltmaktadır. Su ortamındaki çözünmüş oksijen derişimi azaldığında veya tükenme tehlikesi olduğunda suda yaşayan canlılar için hayati tehlike oluşturmaktadır. Aynı zamanda boyarmaddelerin ve yan ürünlerinin zehirli etkileri insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi boya verilmiş su ortamının arıtılmasını zorunlu hale getirmektedir (Çakır, 2023; Shah, 2018).

2.5.2. Tekstilde Kullanılan Boyar Maddelerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

Son yıllarda, tekstil endüstrisinden atık sulardan kaynaklanan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması ve çevre üzerindeki etkilerini azaltmak için inorganik veya organik matrisler üzerinde adsorpsiyon, fotokataliz, oksidasyon işlemleri, mikrobiyolojik veya enzimatik ayrışma, adsorptif kabarcık ayırma teknikleri dahil olmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Elektro-flotasyon, Fenton, elektroFenton, koagülasyon, elektrokoagülasyon prosesleri ve foto-Fenton, sono-Fenton, UV/ H₂O₂, vb. gibi bu yöntemlerin bazı kombinasyonları da bulunmaktadır (Louhichi, 2022).

Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırma yöntemleri; Kimyasal yöntemler, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemler olarak 3 başlık altında incelenebilir.

2.5.2.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler;

- Oksidasyon yöntemleri,
- Kimyasal çöktürme
- Koagülasyon ve Flokülasyon yöntemi (Kallavar ve Bhanvase, 2024; Namal, 2017)

2.5.2.2. Fiziksel Yöntemler

Tekstil boyalı su ortamının arıtımında kullanılan fiziksel yöntemler;

- Adsorpsiyon
- Membran filtrasyonu
- Sedimentasyon
- Flotasyon
- Izgaralar ve elekler (Namal, 2017)

2.5.2.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organik kirleticiler için en önemli giderim yöntemidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemler hem yüksek maliyetli, enerji giderimi fazla olmasının yanı sıra her boya için kullanılamıyor olması bir dezavantajdır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin var olduğunu göstermiş ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır

Biyolojik yöntemler olarak;

- Aerobik yöntemler
- Anaerobik yöntemler
- Biyosorpsiyon

yöntemleri kullanılmaktadır. (Arputham, 2021; Singh, vd. 2023)

Literatürde atıksulardaki boya giderimi için bulunan bazı yöntemlerin dezavantajları vardır. Boyalar, özellikle tekstil boyaları kimyasal olarak stabilize olduğu için bu geleneksel yöntemler yetersizdir. Örneğin; adsorpsiyon ve

koagülasyon yöntemleri su fazından başka bir faza boyanın geçtiği bir yöntemdir ve bu yeni faz içinde tekrar kirlilik oluşturmaya dezavantajdır. Aynı zamanda adsorpsiyonda kullanılan aktif karbon yüksek maliyetli, verimi düşüktür. Filtrasyon yöntemlerinin dezavantajı ise filtre gözeneklerinin tıkanması haliyle verimin düşmesidir. Elektroliz işleminde elektrotların değişmesi gerektiğinden maliyet gerektirir ve elektrik enerjisi harcanması da diğer avantajıdır. Ozonlamanın dezavantajı ozonun su içinde az çözünmesi, çok enerji harcanması ve tehlikeli yan ürünler oluşturmaktır. Biyolojik yöntemlerle giderimde yani biyodegradasyonda mikroorganizmalar boyayı parçalarken uçucu kanserojen bileşikler üretirler (Khan vd., 2020).

Su ortamından organik boyaların uzaklaştırılmasına ait yeni yöntemler geliştirilmeye devam etmektedir. Bu yöntemlerden biri metalik nanopartiküllerin ve özellikle yeşil sentezlenmiş gümüş nanopartiküllerin (AgNPs) kullanımını içermektedir (Hijazi vd., 2024).

Bu tez çalışmasında AgNPs kullanılarak fotokatalitik yöntemle tekstilde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi ve CI Reaktif kırmızı 194 boyalarının atıksulardan giderimi çalışması yapılmıştır.

2.5.2.4. AgNP ile Fotokatalitik Boya Giderimi

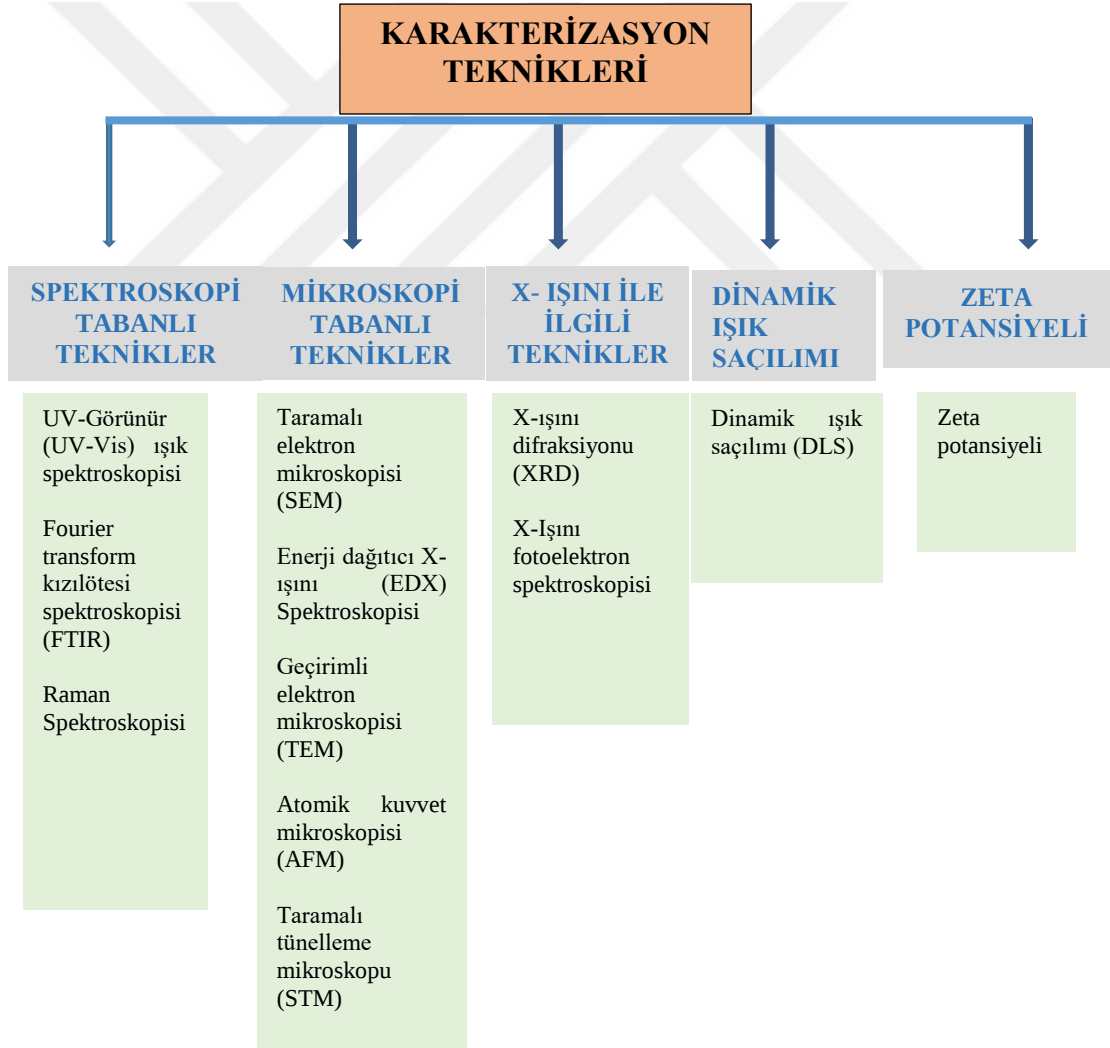
AgNP'lerin boyaların bozunmasında katalitik etkinliği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Mekanik olarak, biyojenik AgNP'ler, indirgeme ajanlarından (örneğin borohidrit iyonu) boyalara elektron aktarımı yapan bir aktarma sistemi olarak işlev görerek boyaların indirgenmesini katalize eder (Eswaran S.G. vd. 2021, Ashkar M.A. 2023) Boyaların fotoparçalanması, boya molekülünün parçalanmasını ve kararlı ürünlere dönüşümünü içerir. Fotoparçalanma, boyaların fotokatalitik giderimi için yaygın olarak kullanılan bir terimdir. Boyaların fotodekolorasyonunda yer alan temel prensip, katalizör tarafından UV radyasyonunun emilmesini içerir. Bu olay değerlik bandından iletim bandına elektronların uyarılmasına yol açar (değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı gelen radyasyondan daha az olmalıdır). Bu süreç, değerlik bandında bir boşluk (hvb+) ve iletim bandında bir elektron (e-cb) oluşumuna yol açar. Bu boşluk ve elektron çiftleri fotokatalizörün yüzeyine göç eder ve redoks reaksiyonlarına katılır. Genellikle bu türler, yüzey katalizörüne yakın bulunan moleküllerle reaksiyona girer; hvb+ su molekülü ile reaksiyona girerek OH·radikali üretir ve e-cb oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikali

üretir. Bu üretilen radikaller daha sonra boya molekülleri ile reaksiyona girerek renklerinin gitmesine neden olur (Rauf ve Ashraf, 2009).

2.6. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Teknikleri

Karakterizasyon teknikleri sayesinde üretilen nanoparçacıkların deneysel aşamalarında izlemek mümkündür. Karakterizasyon teknikleri sentezi etkileyen faktörlerin belirlenmesinde (sıcaklık, pH, konsantrasyon etkisi gibi), sentezin verimini ölçmede ve elde edilen NP'lerin özellikleri belirlenebilmektedir. Farklı üretim yöntemleri ile elde edilmiş olan NP'ler dahi boyut, şekil, yüzey yükü, yüzey alanı ve kristal yapı gibi çeşitli fizikokimyasal özelliklerinden karakterizasyonda belirlenip faydalanılmaktadır (Behzad vd., 2020).

Tablo 2.6.1: Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan yöntemler (Parmar ve Sanyal, 2022)



2.6.1. UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinde 190-800 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışınlarla çalışılır. 10-400 nm dalga boyundaki ışınların bulunduğu bölge ultraviyole (UV) bölge, 400-800 nm dalga boyundaki ışınların bulunduğu bölge ise görünür bölge olarak adlandırılır. UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinde çözeltideki bir bileşen tarafından absorbe edilen ultraviyole veya görünür radyasyon (ışık) miktarı ölçülür (Jose Chirayil vd., 2017; Rajeshkumar vd., 2019). UV-Vis ışık spektroskopisinden NP'lerin boyutunu ve konsantrasyonunu belirlemek, kararlılık durumlarını izlemek için yararlanılmaktadır. Parçacıklar kararsızlaştıkça, kararlı NP'lerin tükenmesi sebebiyle gözlenen pik şiddeti değerlerinde azalma, pikin tepe noktasında genişleme ya da parçacıkların topaklanma durumlarına bağlı olarak boyutlarının değişmesi sonucu daha uzun dalga boylarında ikinci bir tepe noktası gözlenebilir. Metalik nanopartiküllerde yüzey yakınındaki serbest elektronlar elektromanyetik dalgalarla uyarıldıklarında kolektif (topluca) salınım yaparlar ve nanopartikül yüzeyinde lokalize olmuş elektromanyetik alan oluşur (Chirayil vd., 2017).

2.6.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 2.6.2) , nanopartiküllerin yüzey yapısı, düzeni ve bileşimi hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan, numuneye zarar vermeyen (tahribatsız) bir karakterizasyon yöntemidir. Özellikle alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), nanomalzemeler üzerinde net ve yüksek çözünürlüklü görüntüler sunarak onların bileşimi hakkında ayrıntılı bilgiler verir. SEM, numuneye bir elektron demeti yönlendirerek çalışır ve numunenin yüzeyini yüksek enerjili elektronlarla tarar. Elektronları iyi ileten metalik numunelerde, SEM analizi için genellikle ek bir hazırlık gerekmez. Ancak, iletken olmayan numunelerin analiz edilmeden önce iletken bir metal (örneğin ince bir altın tabakası) veya karbon tabakası ile kaplanması gereklidir. Bu kaplama, elektronların yüzeyden doğru bir şekilde geçmesini sağlar. Ayrıca, numunedeki su molekülleri vakum ortamında buharlaşarak elektron akışını engelleyebilir ve görüntü kalitesini bozabilir. Bu nedenle, SEM analizi öncesinde numunenin suyunun uzaklaştırılması önemlidir (Chirayil vd., 2017; Rajeshkumar vd., 2019).



Şekil 2.6.2.1: Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

2.6.3. X- Işını Difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyonu (XRD), numunelerin kristal yapılarının ve içerdikleri fazların analiz edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. XRD, numuneye zarar vermeden onun kristal yapısını inceleme imkanı sunar. Monokromatik (tek dalga boylu) X-ışınları, bir kristal yapıya yönlendirildiğinde, bu ışınlar kristalin içindeki atom türlerine ve düzenlemelerine bağlı olarak farklı açılarda kırılır. Kırılan ve saçılan bu X-ışınları, yapıcı ve yıkıcı girişimlerle etkileşir. Yapıcı girişimlerin sonucu olarak X-ışını kırınımı pikleri oluşur. Bu kırınım desenleri, numunenin kristal yapısını, iç fazlarını, kristal yönelimlerini, kristal kusurlarını ve atom katmanları arasındaki ortalama mesafeleri belirlemek için değerlendirilir. Ayrıca, birim hücre boyutları, şekli ve iç gerilimler hakkında da bilgi sağlar (Chirayil vd., 2017; Titus, 2019).

2.6.4. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, organik, inorganik ve polimerik numunelerin kızılötesi ışık ışınlarıyla tarandığı bir spektroskopik tekniktir (Titus D, vd. 2019). Kızılötesi ışınlar, bir numuneden geçirildiğinde, bir

kısmı numune tarafından emilirken diğer kısmı numunenin içinden geçer. Bu süreçte oluşan absorpsiyon ve emisyon spektrumları, moleküler karakteristiklerini yansıtarak numunenin kimliğinin belirlenmesine yardımcı olur. Absorpsiyon bantlarının karakteristik desenlerindeki değişiklikler, numunenin bileşimindeki değişiklikleri tespit etmede önemli bir rol oynar. Kızılötesi spektroskopi, metal nanoparçacıklarında yüzeyde bulunan organik fonksiyonel grupların tespit edilmesi ve yüzey kimyasının belirlenmesi için son derece yararlı bir araçtır (Rajeshkumar vd., 2019).

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ölçümleri genellikle, altın ve gümüş nanoparçacıkların verimli stabilizasyonuna yol açacak şekilde güvenilir yüzey biyomoleküllerini tanımlamak ve sınıflandırmak için yapılır (Anandalakshmi, 2016). Nanoparçacıkları içeren numuneler tamamen kurutulur ve KBr pelletleri ile öğütülerek incelenir. Uygun sonuçlar elde etmek için taramaların doğrulanması yapılarak iyi bir sinyal/gürültü oranı sağlanır (Abidin, 2016).

2.7. GS-MS analizi

İki güçlü analitik tekniğin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir analiz yöntemidir. Gaz kromatografisi karışımdaki bileşenleri ayırırken kütle spektroskopisi ise bileşenlerin yapısal olarak tanımlanmasını sağlar. GC- MS analizi çok bileşenli karışımlardaki elementlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan numunelerin veya gazlaştırılabilen örneklerin kütle kromatografik yöntemle ayrımını sağlar. Analiz sonunda elde edilen spektrumlar ileri seviyede organik, inorganik ve biyolojik moleküler yapı tayini hakkında bilgi verir. Gaz kromatografisinde karışımdaki maddeler iyonlaştırılarak birbirinden ayrılır. Kütle spektroskopisinde ise karışımdaki maddelerin kütlelerine bakılarak tayin edilir (Chromatography: Principles and Instrumentation).

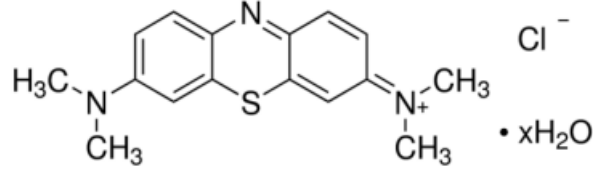
2.8. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil boyamada kullanılan metilen mavisi ve CI reaktif Kırmızı 194 (RR194) bu çalışmada kullanılmıştır.

2.8.1. Metilen Mavisi (MM)

MM'nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olup, molekül ağırlığı $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$, dür. Tetrametil tiyonin olarak da bilinmektedir ve katyonik özellikli bir boyadır. İngirgenmesi kolaydır; indirgendiğinde mavi rengi beyaza dönmektedir. MM'nin molekül yapısı Şekil 2.7.1 'de gösterilmiştir (Bayar, 2018). Metilen mavisi, katyonik bir bazık boyar madde olarak bilinir ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere tıp,

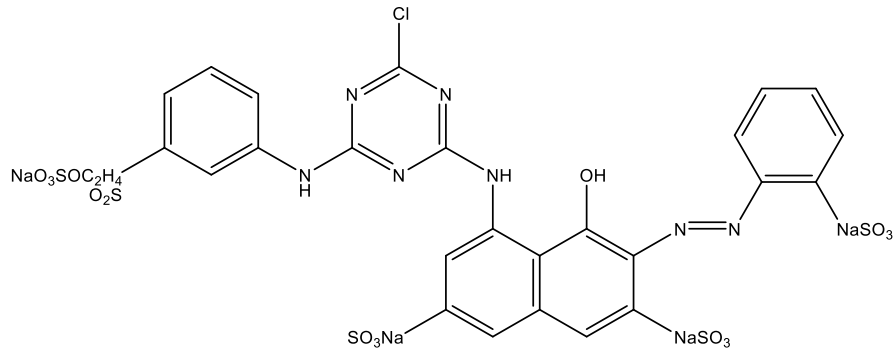
eczacılık ve kimya gibi çeşitli alanlarda kullanılır. Ancak, alerjik, kanserojen ve mutajenik etkilere sahip olduğu bilinen bu bazık boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması önemlidir. Bu nedenle, metilen mavisi, hedef mikro kirletici maddeler arasında öne çıkar (Palas vd., 2017).



Şekil 2.8.1: Metilen mavisi boyasının kimyasal yapısı

2.8.2. CI Reaktif Kırmızı 194 (RR194)

CI Reaktif kırmızı (RR194) molekül ağırlığı $984,21 \text{ g mol}^{-1}$ olan suda çözünebilen azo boyar maddedir. Deneyde kullanılmak amacıyla toz formunda temin edilmiş (Eksoy Kimya) bifonksiyonel yapıdadır. Yapısında monoklortriazin ve vinilsülfon reaktif grupları bulunmaktadır (Özdemir ve Tutak 2016). (Tablo 2.7.1). Literatürde RR194 boyasının farklı yöntemlerle (oksidasyon- aktif karbon, fotokatalitik) giderimine bakılmıştır. RR194 boyasının UV-Vis max absorbands değeri 513 nm olarak ölçülmüştür (Khorramfar vd., 2011, Mahmoodi vd., 2017).



Şekil 2.8.2:CI reaktif kırmızı 194 boyasının kimyasal yapısı (Gül, vd. 2007)

2.9. AgNP'lerin Toksisitesi ve Etkileri

Yeşil sentez yöntemleri, bakteriler, mantarlar, algler ve bitkiler kullanarak gümüş nanoparçacıkları (AgNP) üretir ve bu yöntemler basit, toksik olmayan, ekonomik ve çevre dostudur. Bu nedenle, birçok çalışma yeşil sentezle üretilen AgNP'lerin hem hedeflenen hem de hedeflenmeyen organizmalar üzerindeki toksisitesini incelemiştir. Ancak, AgNP'lerin toksisitesi konusunda bir görüş birliği yoktur. Bazı araştırmalar, bazı mikroorganizmalar dışında, AgNP'lerin biyolojik

sistemlere zarar vermediğini belirtirken, diğer çalışmalar bunun tersini bildirmektedir (Poor vd., 2017; Vasanth, 2017).

Günümüzde, yeşil sentezle elde edilen AgNP'lerin toksisitesini değerlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. In-vitro (laboratuvar ortamında) çalışmalar, AgNP'lerin hücrelerle ve çok hücreli organizmalarla etkileşim mekanizmalarını ve toksik etkilerini hızlı ve etkili bir şekilde değerlendirir. Bu değerlendirmelerde minimum inhibitör konsantrasyonlar (MIC), mikro ve makrodilüsyon, difüzyon diski testleri, hücre canlılık ve çoğalma testleri, membran bütünlüğü testleri ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) belirlenmesi gibi yöntemler kullanılır. Ayrıca, in-vivo (canlı organizmalar üzerinde) çalışmalar da yapılmaktadır.

AgNP'lerin en çok araştırılan etkisi antibakteriyel aktivitesidir. Birçok çalışma, AgNP'lerin bakteri membranlarının yüzeyiyle etkileşime girerek hücrel geçirgenliği değiştirebildiğini, bakteri hücrelerine nüfuz edip iyon kanallarıyla etkileşime girerek enzimleri inaktive edebildiğini ve dramatik hücrel değişikliklere yol açtığını veya hücrelere girerek Ag^+ iyonları salınımına neden olup reaktif oksijen türleri (ROS) üreterek hücre zarına zarar verebildiğini, lizis (hücre yıkımı) ve hücre ölümüne yol açabildiğini bildirmektedir (Dakal vd., 2016).

AgNP'ler ile son zamanlarda sitotoksik çalışmalar da oldukça yaygındır. Nanoyapılar ve nanoparçacıklar, üretildikleri yığın malzemelerden kimyasal, optik, manyetik ve elektriksel özellikler bakımından farklılık gösterirler ve bu da yeni uygulama olanakları sağlar. Örneğin, hücre canlılığı üzerindeki sitotoksik etki, antitümör ve kanser karşıtı etkide temel bir rol oynar ve gümüş nanoparçacıkların (Ag-NP'ler) en önemli uygulamalarından biridir (Amrithaashri vd., 2022; Ganjali vd., 2018; Oğuz, 2022).

Yeşil sentez, AgNP'lerin (gümüş nanoparçacıklar) oluşumu için yeni bir yaklaşımdır ve şu çalışmaları içermektedir:

- Farklı biyomlar ve ekosistemlerden elde edilen organizmaların sentetik süreçlerde kullanılabilecek moleküller olarak karşılaştırılması
- Organizmalardan in vitro (laboratuvar ortamında), in situ (doğal ortamda), ex situ (doğal ortam dışında) veya in vivo (canlı organizmada) aşırı kontrollü koşullarda yararlanılması
- Organ, doku, hücre veya organel özgüllüğünün indirgeme, çekirdeklenme, büyüme ve stabilizasyon süreçlerinde araştırılması

- Oluşum profillerindeki tür içi, fizyolojik, mevsimsel ve mekansal değişkenliklerin değerlendirilmesi
- Oluşum için kullanılan organizmalardaki biyotik ve abiyotik faktörlerin olası etkilerinin incelenmesi
- Belirli bir popülasyonun genetik yapısının başarılı oluşuma etkilerinin değerlendirilmesi
- Organizmalardan elde edilen metabolik yolların fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri kontrol etmek amacıyla modüle edilmesi
- Farklı türlerden moleküler bileşenler arasındaki etkilerin sinerjisini değerlendirmek
- Kimyasal indirgeme, çekirdeklenme, büyüme ve stabilizasyon ile ilişkili moleküler bileşenlerin belirlenmesi
- Kullanılacak moleküllerin seçimini yönlendirmek için kombinatoryal ve yüksek verimli metodolojilerin kullanılması
- Sonuçların karşılaştırılmasına olanak tanımak için aynı karakterizasyon ve biyolojik test tekniklerinin uygulanması
- Farklı yüzeyler ve malzemeler tarafından adsorpsiyon veya absorpsiyon kinetiği, dinamiği ve reaktivitesinin araştırılması
- Farklı organizmalar üzerindeki etkilerin ve etki mekanizmalarının taranması için gelişmiş yaklaşımların kullanılması
- Yeşil sentez ile geleneksel kimyasal ve fiziksel sentez yollarının biyolojik etkilerinin karşılaştırılması
- Yeni uygulamalar için model olarak kullanılabilecek çoklu bitki ve hayvan türleri üzerindeki etkilerin araştırılması
- Adli bilimler, elektronik ve diğer özel alanlar gibi geleneksel olmayan uygulamaların değerlendirilmesi (Blanco-Fernandez, vd., 2021; Koul, vd., 2021; Shukla ve Iravani, 2018; Singh, vd., 2016).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir.

- 1- AgNO₃ (Cas no: 7761-88-8 Merck 99,0-100,5 % saflıkta.)
- 2- Metanol (Cas no: 67-56-1Sigma Aldrich 99.9 % saflıkta)

Kullanılan cihazlar;

- 1- Hassas terazi (RADWAG AS 220.R2),
- 2- Manyetik karıştırıcılı elektrikli ısıtıcı ,
- 3- Ultra saf su cihazı ,(ELGA Purelab option)
- 4- UV lamba,
- 5- Santrifüj cihazı (Nüve NF 800),
- 6- UV-Vis spektrofotometresi (Jual Spectrophotometer GENESYS 10S Uv-Vis Thermo Scientific),
- 7- Etüv (ECOCELL),
- 8- XRD cihazı, (Rigaku Smart Lab X-Işını Difraktometresi)
- 9- Taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL JSM-7001F Field emission scanning electron microscope),
- 10- Fourier transform kızılötesi spektrometresi (FT-IR) (Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR)

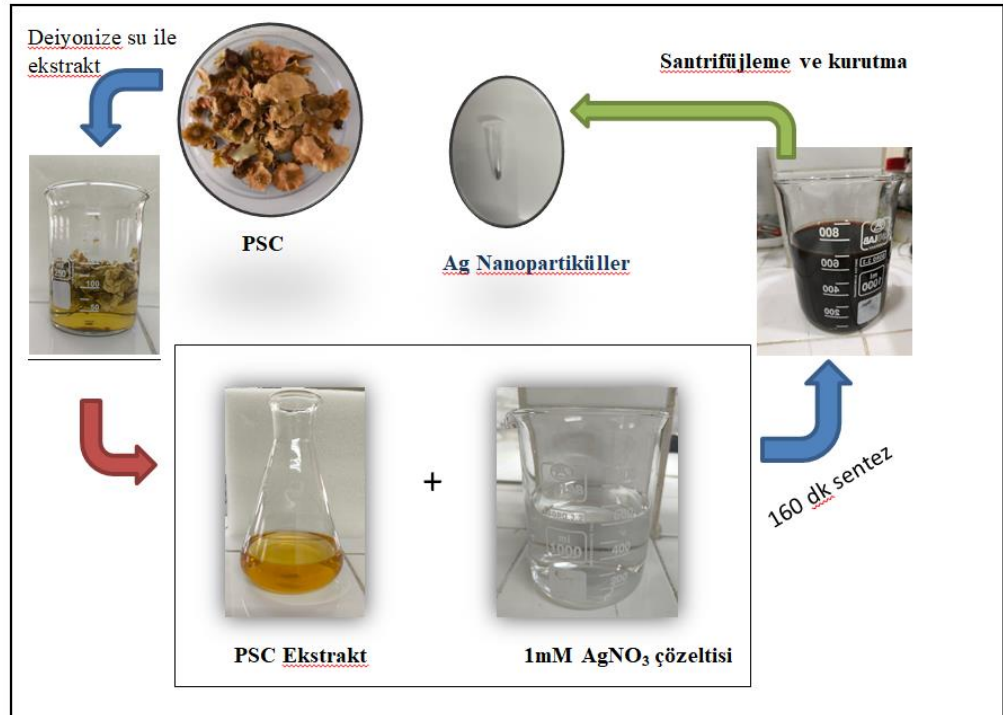
SEM ve XRD KİTAM hizmet alımı ile sitotoksiste testleri de KÖKMER' den hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1. Bitki Ekstraktının Hazırlanması

Paliurus Spina- christi Mill. (Karaçalı pulu) ağustos sonunda İstanbul-Şile bölgesinden kuru olarak toplanmış ve tamamen kuruması için gölgede kurutulmuştur. İstanbul-şile bölgesinden toplanmış Karaçalı pulu (*Paliurus Spina-christi* Mill.) bitkisi Şile Yıldızıyolu Kadın Kooperatifinden bu son haliyle temin edilmiştir. Karaçalı pulu 10 g tartılmış ve üzerindeki toz ve istenmeyen bileşenlerden ayırmak için iki defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Numune behere konularak üzerine 100 mL + 10 mL (buharlaştırma payı) deiyonize su eklenerek 50 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 50 °C sıcaklığa ulaşmış ekstrakt 15 dk demlenmeye bırakılmıştır. Süre sonunda ekstrakt Whatmann no.1 filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntü 6000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiş ve karaçalı pulu ekstraktı hazırlanmıştır.

3.2. Gümüş Nanopartiküllerin (AgNP) Sentezi

1mM'lık AgNO_3 ile ekstrakt miktarı sabit kalmak üzere 1:1, 1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8 oranlarında karışımlar hazırlandı. Sentez oluşumu tüm oranlarda gözlemlendi. Tüm karışımlar için sentez süresi aynı anda başlatıldı. Sentez süresini belirlemek ve en iyi karışım oranını tespit etmek amacıyla sentezin başladığı 0.dk'dan itibaren farklı karışım oranları UV-Vis ile gözlemlendi. Sentez için deneyle belirlenmiş miktar olarak 1mM 600 mL AgNO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Çalışmada stok çözelti hazırlanmamış; AgNO_3 çözeltisi her sentez için taze hazırlanıp kullanılmıştır. 100 mL ekstrakt 600 mL AgNO_3 çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım 160 dk bekletilerek sentez gerçekleştirilmiştir. Karışımın koyu kırmızı-kahverengi renge dönüşmesi de gözlemlenmiştir. Karışım 50 mL'lik santrifüj kaplarına alınarak 7000 rpm'de 6 dk süreyle santrifüj edilmiş üst faz atılarak deiyonize su ile nanopartiküller bir kez yıkanmıştır ve yeniden aynı şekilde santrifüj edilmiştir. Nanopartiküller fırınında 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de tamamen kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş nanopartiküller greiner saklama tüplerine alınarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. (Şekil 3.2.1 zaman aralıklarında (5-10-15-20-,...dk'lar)UV-Vis ölçümleri alındı.



Şekil 3.2.1: PSC-AgNP sentezinin şematik gösterimi

3.3. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu

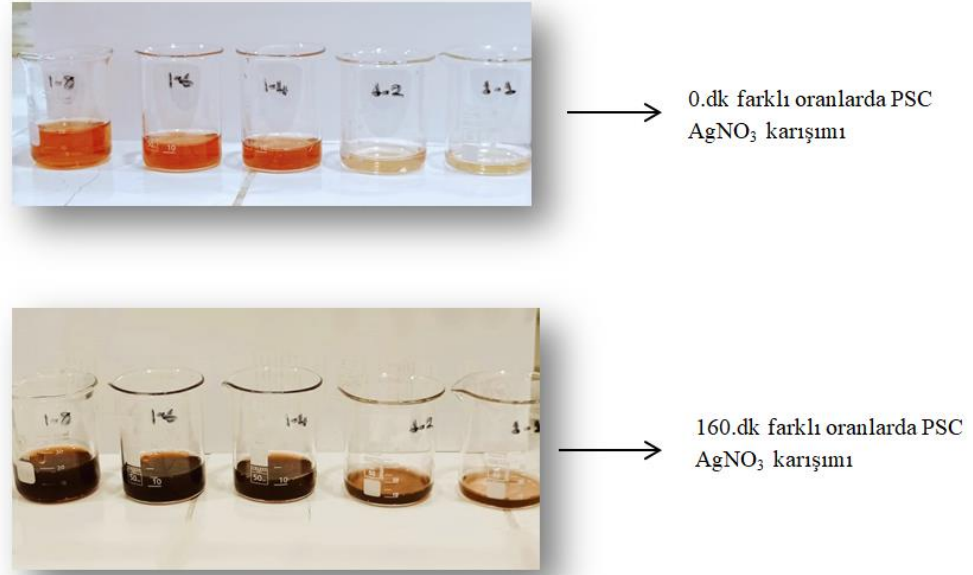
Bitki ekstraktları ile sentezlenen AgNP'lerin; UV, SEM, FT-IR incelemeleri ve XRD analizi yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. UV-Vis Analizi

UV-Vis analizinde Ag nanopartiküllerin oluşturuıkları karakteristik plazmon bandı ve bandın oluştugu dalga boyu belirlenmiştir (Şekil 3.3.1.1). Ekstrakt içine 1mM AgNO₃ çözeltisi eklenip karıştırılarak sentez başlatılmıştır. UV-Vis incelemesi yapılmadan önce ekstrakt miktarı sabit olmak üzere farklı oranlarda AgNO₃ eklenerek 0.dk'dan itibaren sentez süresini belirlemek üzere 200-800 nm aralığında absorbans değerleri kaydedilmiştir. Max. Absorbans değerlerine bakarak AgNO₃ ve ekstrakt için en iyi karışım oranı da belirlenmiş, sonraki deneysel çalışmalarda bu oran kullanılmıştır.



Şekil 3.3.1.1: UV-Vis spektrofotometresi



Şekil 3.3.1.2: Sentezin farklı oranlardaki başlangıç ve son görünümü

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

SEM incelemelerinde nanopartiküllerin elektron bombardımanına maruz kalmaları neticesinde oluşturdukları kontrast görüntülenmektedir. SEM için gerekli numuneden 1 damla grid üzerine bırakılarak kuruması beklenmiş ve görüntüleme yapılmıştır. Görüntüler ile nanopartiküllerin morfolojisi ile şekli belirlenmiş ve görüntülerden ImageJ programı kullanılarak ortalama partikül çapları hesaplanmıştır.

3.3.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

XRD analizi ile partiküllerin kristal yapıda mı yoksa amorf katılar mı oldukları anlaşılmaktadır. Kristal yapı oluştuysa bu kristallerin türü (yüzey merkezli kübik, hacim merkezli kübik, hekzagonal, üçgensel vb.) bu analiz metoduyla belirlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak ortalama partikül çapı da Debye Sherrer denklemi ile hesaplanmıştır.

3.3.4. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi

FT-IR analizinde PSC-AgNP'lerin yüzeyinde bulunan farklı fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.

3.4. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Analizi

GS-MS analizi iki güçlü analitik tekniğin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir analiz yöntemidir. Gaz kromatografisi karışımdaki bileşenleri ayırırken kütle spektroskopisi ise bileşenlerin yapısal olarak tanımlanmasını sağlar. GC- MS analizi çok bileşenli karışımlardaki elementlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan

numunelerin veya gazlaştırılabilen örneklerin kütle kromatografik yöntemle ayrımını sağlar. Analiz sonunda elde edilen spektrumlar bize ileri seviyede organik, inorganik ve biyolojik moleküler yapı tayini hakkında bilgi verir. Gaz kromatografisinde karışımdaki maddeler iyonlaştırılarak birbirinden ayrılır. Kütle spektroskopisinde ise karışımdaki maddelerin kütlelerine bakılarak elementler tayin edilir.

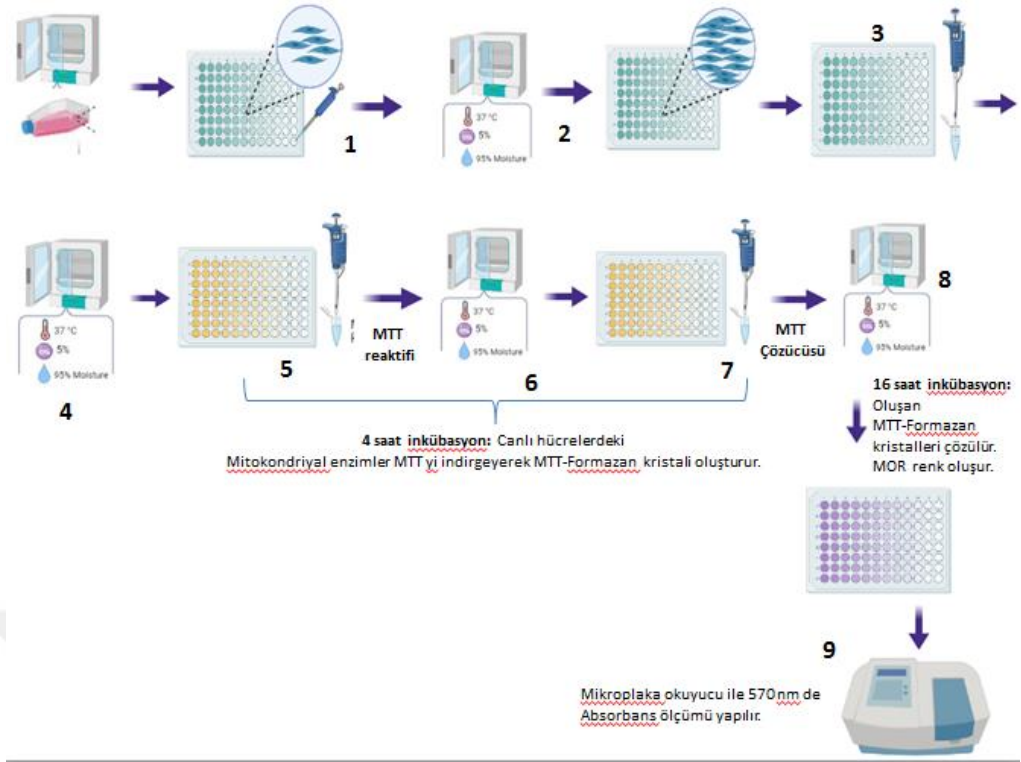
3.5. Sitotoksik testler

Sitotoksik deneyler için hazırlanmış nanopartiküller santrifüjlendi. PSC-AgNP'lerden 50 µg 2000 µL stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden 250, 125, 100, 80, 60, 40, 20, 10, 5 µg/mL derişimlerinde çözeltiler MTT testi için verilen hücre solüsyonu ile seyreltildi.

PSC ekstraktları 10 mL'de 40 mg olarak kurutularak tartıldı. Buradan 2000, 1500, 1000, 750, 500, 250, 125, 100 ve 50 µg/mL konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler hücrede çalışılmak üzere OMÜ Kök Hücre Uygulama ve Araştırma Merkezine (KÖKMER) gönderildi. Sitotoksik testler insan pankreas kanseri hücreleri (MiaPaca (p:27)) üzerinde MTT (3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazolyum bromür) yöntemiyle çalışıldı.

3.5.1. MTT Deney Aşamaları Özet

- 1- Belirlenen sayıda hücre, yapılan deney planına göre 96-kuyulu plaka kuyularına eklenir.
 - 2- En az 24 saat inkübasyon yapılır.
 - 3- Uygulama çözeltileri, yapılan deney planına göre 96-kuyulu plaka kuyularına eklenir.
 - 4- Deney planına göre belirlenen sürede (24 saat/48 saat/72 saat gibi) hücreler uygulama çözeltileri ile inkübe edilir.
 - 5- İnkübasyon süresi dolunca her kuyuya MTT reaktifi eklenir.
 - 6- Hücreler MTT reaktifi ile 4 saat inkübe edilir.
 - 7- 4 saatlik inkübasyon süresi dolunca kuyulara MTT çözücüsü eklenir.
 - 8- Hücreler çözücü ile 16 saat inkübe edilir.
 - 9- 16 saatlik inkübasyon süresi dolunca 570 nm de absorbans ölçümü yapılır.
 - 10- Hesaplamalar ve istatistiksel analiz yapılır.
- % Hücre Canlılığı: (Kontrolün Ortalama Net Absorbansı / Örneğin Ortalama Net Absorbansı) * 100 formülü ile hesaplanır.



Şekil 3.5.1: Sitotoksosite MTT yöntemi şeması (KÖKMER-OMÜ)

Yöntemin sonuçları PSC ekstrakt ve PSC-AgNP olarak ayrı ayrı ve karşılaştırmalı verilmiştir.

3.6. Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi çalışmaları

Metilen mavisi (MM) ve CI Reaktif Kırmızı 194 boyalarının 50 mL 100 ppm stok çözeltileri taze olarak hazırlandı.

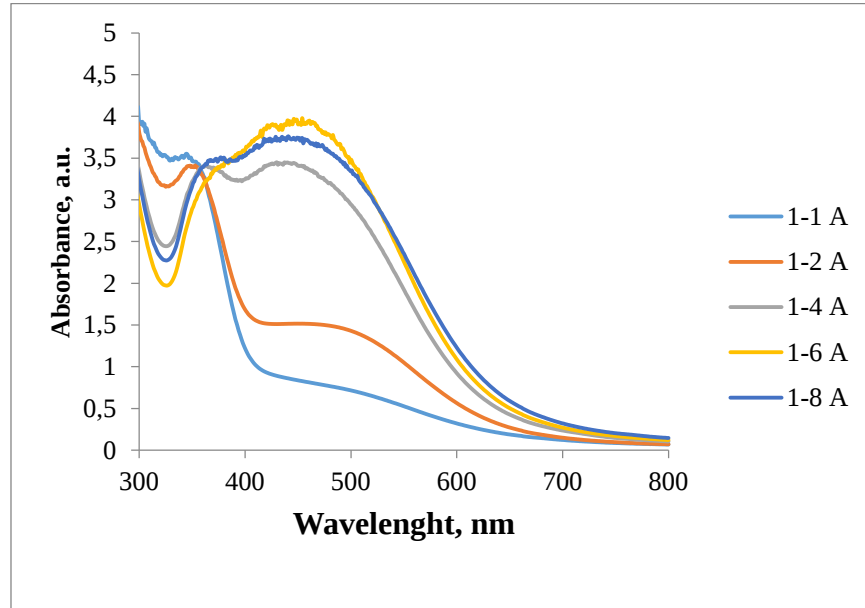
Hazırlanan stok çözeltiler 10 ppm kullanılmak üzere seyreltildi. Hazırlanan 10 ppm MM çözeltisinin ilk olarak absorbansı 0.dk olarak ölçüldü. MM çözeltisinden 20 mL alınarak içerisine sentezlenmiş 10 mg AgNPs eklendi. 0.dk'dan itibaren her 10 dk'da bir (0-10-20-30-40-50-60-..) ölçümler alınarak 120.dk ya kadar deney devam ettirildi. CI Reaktif Kırmızı 194 boyası için de deney tekrarlanarak 160.dk'da sonlandırıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

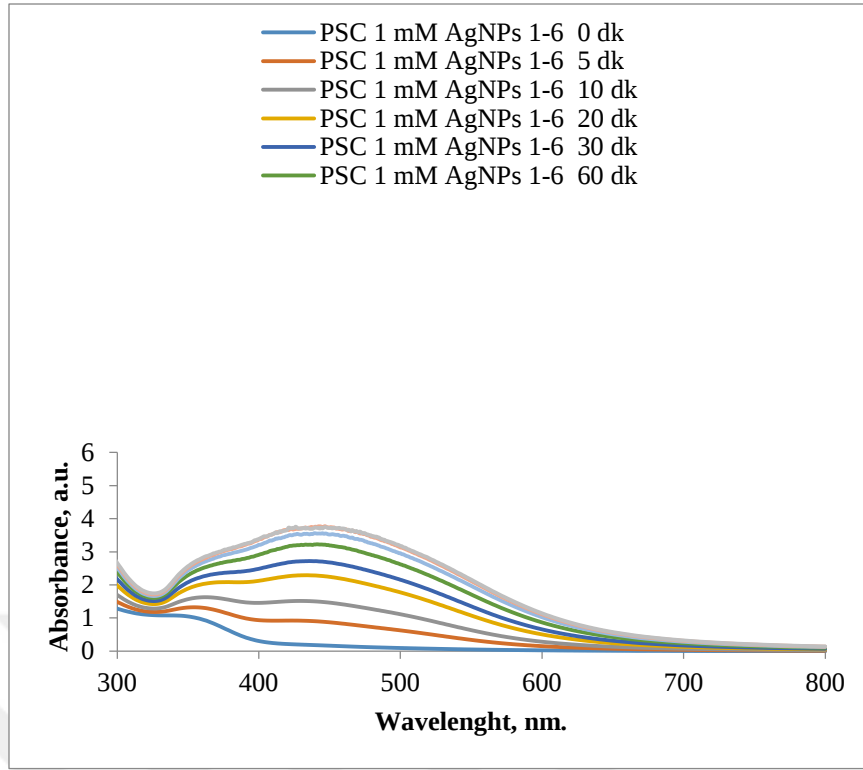
4.1. UV-Vis Ölçümü ve Sonuçları

Ekstrakt miktarı sabit olmak üzere, AgNO_3 çözeltisi 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 oranlarında karıştırılarak sentez başlatıldı. Tüm karışım oranları için 0.dk'dan itibaren 5-10-15-20-25- 30- 40- 50- 60- 70- 80- 90- 100-110- 120-130-140- 160.dk'lar arasında 200-800 nm aralığında ölçümler alındı. Alınan Uv-Vis ölçümlerinde en iyi karışım oranının 1:6 oranı olduğu tespit edildi. (Şekil 4.1.1) 1:6 oranındaki karışım için 0.dk'dan itibaren tüm sürelerdeki pik değişimleri gözlemlendi. 140. dk ile 160.dk'da pik çakışması gözlemlendi ve sentezin tamamlandığı sonucuna varıldı. Bu noktada gözlemlenen max. Absorbans değerinde dalga boyu 447 nm olarak ölçüldü. (Şekil 4.1.2)

Atalar, vd. (2022), tarım atığı olan zeytin yapraklarından sentezlediği AgNP'nin UV-Vis analizinde maksimum absorbans değerini 433.5 nm olarak saptamışlardır. Farklı bir çalışmada 20mM ve 40 mM Ag çözeltileri sırasıyla 421 ve 424 nm'de λ_{max} gözlemlenmiştir. (Krishnamoorthy, vd., 2023). 1mM AgNO_3 ile sentezlenen Ag nanopartiküller 426 nm'de absorbans piki vermiştir (Phuyal, 2022). Bitkilerden sentezlenen gümüş nanopartiküllerin 350-450 nm bölgesinde max absorbans verdiği bilinmektedir (Ünal, 2019). Benzer olarak yaptığımız çalışmada elde edilen AgNP'lerde de bu değer gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1.1: Farklı oranlarda AgNO_3 ve ekstrakt karışımı 160 dk.

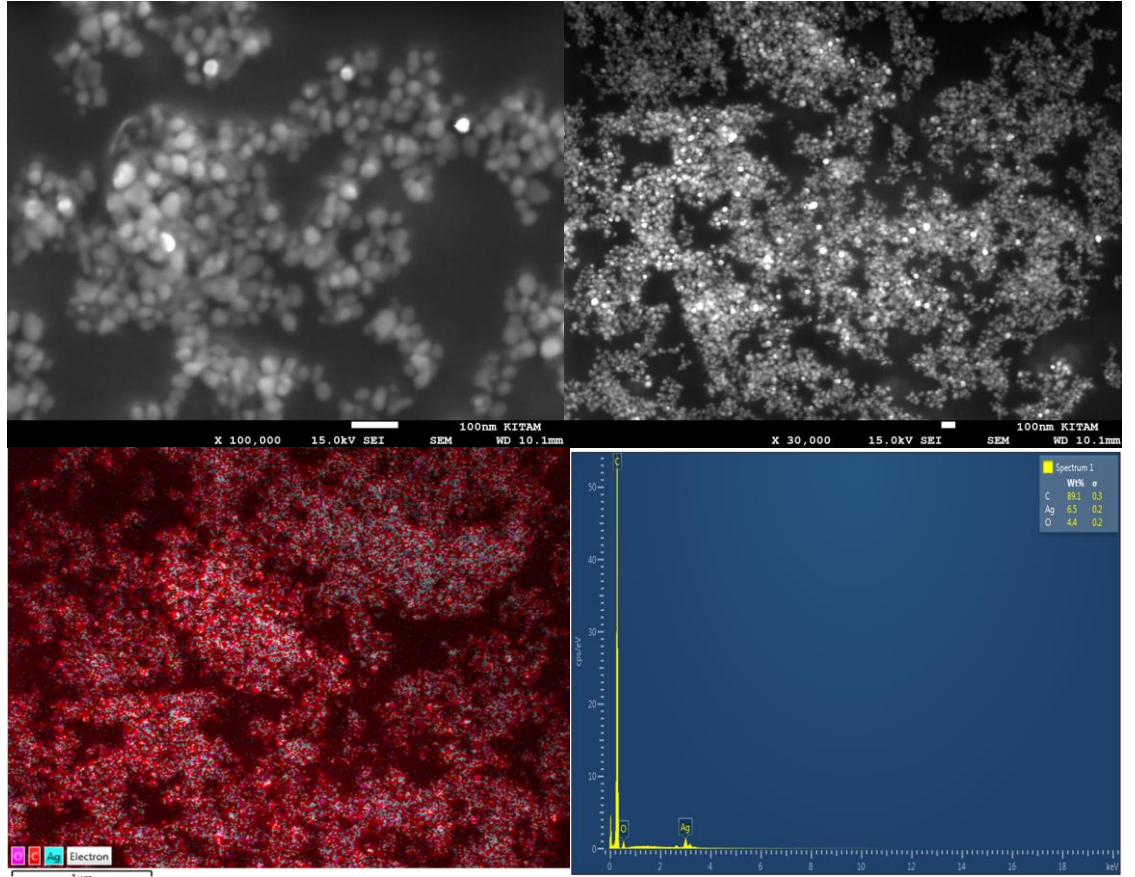


Şekil 4.1.2: 0-160 dk arası 1:6 oranında karışım sonuçları

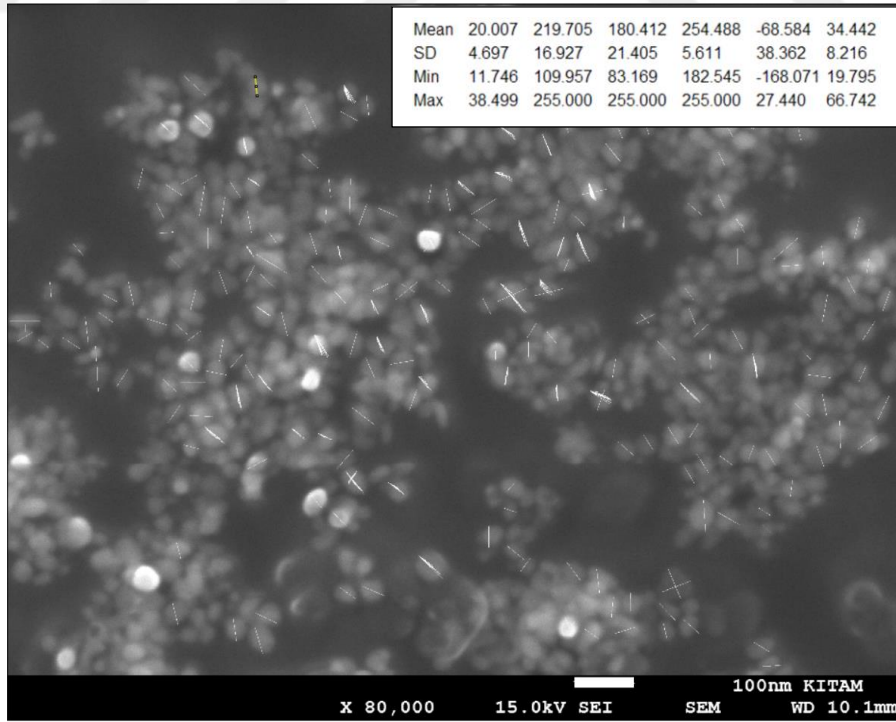
4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

SEM analizi için sentezlenen nanopartiküller 6000 rpm’de 5 dakika santrifüj edilerek üst faz atıldı ve deiyonize su ile tekrar yıkanarak 6000 rpm’de 5 dk. tekrar santrifüj edildi. Üst faz atılarak ıslak formdaki nanopartiküller kurutulmadan plaka üzerine ince bir tabaka şeklinde alındı. Kuruduktan sonra görüntüleri alındı.

Görüntüler üzerinden Ag nanopartiküllerin küresel formda oldukları gözlemlendi ve ortalama nanopartikül boyutu imageJ programı ile ortalama 35 nm olarak ölçüldü. (Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2)



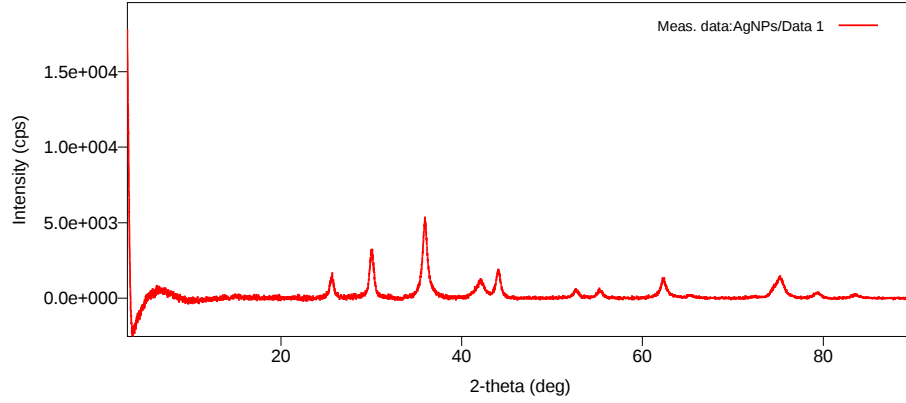
Şekil 4.2.1: PSC AgNP'lerin SEM görüntüleri



Şekil 4.2.2: PSC-AgNP'lerin imageJ programı ile ölçümü ve sonuçları

4.3. XRD Analizi

XRD analizi için kuru formda AgNP kullanılmaktadır. Bunun için gerekli tüm aşamalar gerçekleştirilerek AgNP'ler için XRD analizi yapılmak üzere Ondokuzmayıs Üniversitesi KİTAM'a gönderilmiş ve sonuçları gösterilmiştir. (Şekil 4.3.1)



Şekil 4.3.1: AgNP XRD kırınım deseni

PSC ekstresi kullanılarak sentezlenen Ag nanopartiküllerinin kristal yapısı, XRD görüntüsünde gözlemlenen karakteristik piklerle doğrulanmıştır. Ag nanopartiküllerin elde edilen 2θ değerleri $35,93^\circ$ (111); $44,01^\circ$ (200); $62,26^\circ$ (220); $75,06^\circ$ (311) olan karakteristik dört bölge belirlenmiştir.

Fıstık (*Pistacia vera*) yaprağından sentezlenen AgNP'ler için yapılan XRD analizinde (111), (200), (220) ve (311) tabakalarında bulunan yansımalar sırasıyla 38.10° , 44.05° , 64.52° ve 77.46° değerleri bulunmuştur (Eren ve Baran, 2019). *Tinospora cordifolia* bitki ekstraktı ile yapılan benzer bir çalışmada ise AgNP'lerin sentezinde (111), (200), (220), (311) yansımalarının ise 38.1° , 44.3° , 64.4° ve 74.3° değerleri AgNP'lerin kristal yapıya sahip olduğu bildirilmiştir (Selvam ve ark., 2017). Bizim XRD analizimizde de yaklaşık değerler bulunmuştur. Aynı zamanda $25, 68^\circ$; $30,02^\circ$; $41,9^\circ$ gibi diğer belirgin tepe noktalarının, gümüş nanopartiküllerin biyorganik fazıyla (kaplama ajanı) karışmış bir faz veya inkübasyon ve kurutma sürecinde gümüş oksit oluşumu olabileceğini göstermektedir (Phuyal vd., 2022).

Gümüş nanopartiküllerin kristal boyutu, Debye-Scherrer's eşitliğinden (Eşitlik 4.3.1) yararlanılarak hesaplanmıştır.

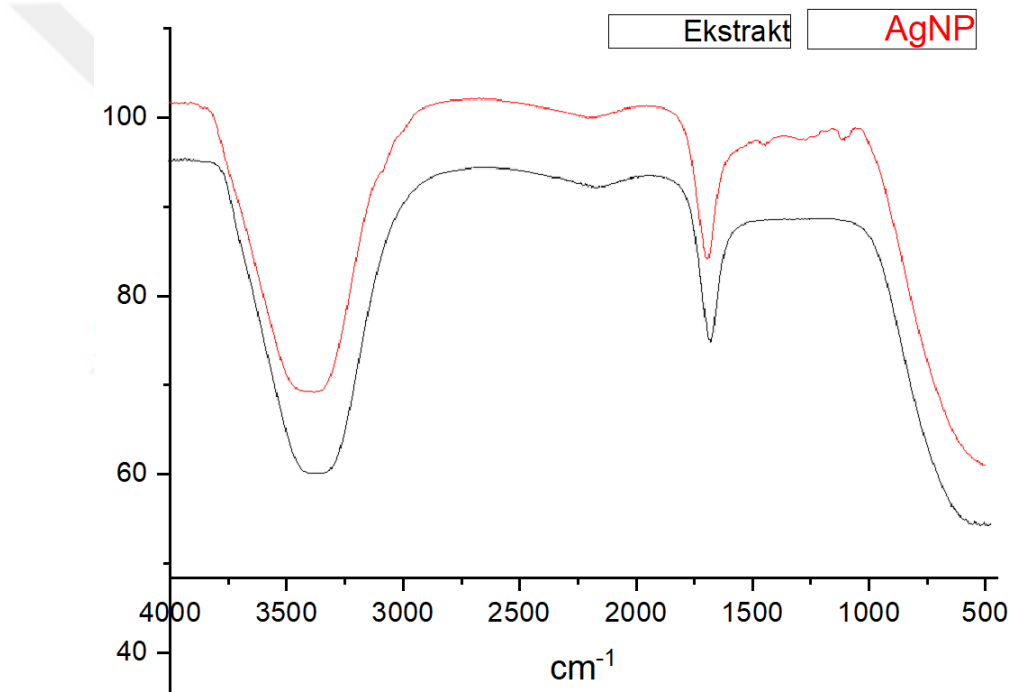
$$D = K\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (4.3.1)$$

Eşitlikte D, parçacığın kristal çapı (nm); K, sabit sayıyı (0.90); λ , dalga boyu X-ray'ı (0,15406 nm); β , maksimum pikin yarı yükseklikteki genişliği (rad.); θ , Bragg açısı (derece)'nı ifade etmektedir.

Sentezlenen AgNP'ler için bu denklem kullanılarak ortalama kristal boyutu 6,0545 nm olarak bulunmuştur.

4.4. FT-IR Analizi

FT-IR analizi, ekstrakt ve PSC-AgNP'ler için ayrı ayrı yapıldı. Ekstrakt ve AgNP'lerin aynı bölgelerde pik verdiği gözlemlendi. Hem ekstrakt hem AgNP için 1500-2000 aralığında keskin bir pik; 3000-3500 cm^{-1} aralığında yayvan ve belirgin bir pik gözlemlendi. (Şekil 4.4.1)



Şekil 4.4.1: PSC ekstrakt ve AgNP'lerin FT-IR spektrumları

Spektrumda; 3000 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} arasındaki güçlü titreşim bantları (3331 cm^{-1} ve 3360 cm^{-1} 'de), -N-H ve -O-H gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. 1427 cm^{-1} ve 1426 cm^{-1} 'de ortaya çıkan bantlar, -CH₂ bükülme titreşimlerinden sorumludur. 1314 cm^{-1} 'deki bant ise -CH₂ sallanma titreşimine atfedilir. Ekstrakta ve AgNP'lerde görülen bu zirveler flavonoidlerin ve fenollerin varlığını göstermektedir. PSC ekstrakt ile yapılan araştırmalarda yapısında 20'den fazla fenolik bileşik varlığı tespit edilmiştir (Takım vd., 2020, Zor vd., 2017).

4.5. Boya giderimi sonuçları

PSC-AgNP'ler kullanılarak boya giderimi yapıldı. Boya giderimi çözeltiden zamanla uzaklaşan MM ve RR 194 boyası miktarı ölçülerek değerlendirildi.

$$\text{Bozunma yüzdesi (\%)} = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} \times 100 \quad (4.5.1)$$

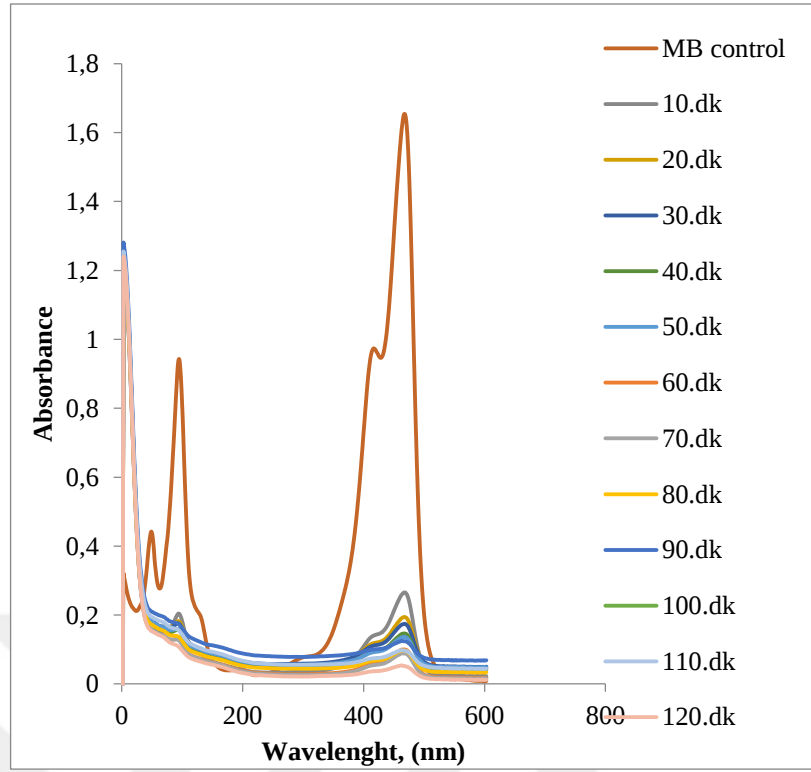
A_i boyanın karakteristik dalga boyunda gözlemlenen ilk absorptansı, A_t ise herhangi bir zamandaki absorptans değerini ifade etmektedir.

Metilen mavisi boyasının absorpsiyonunun zamanla azaldığı gözlemlendi. PSC-AgNP'lerin sulu çözeltisinde 120 dakika inkübe edildikten sonra, boyanın rengi koyu maviden neredeyse renksiz hale dönüştü (Şekil 4.5.1.1). MM boyasının karakteristik absorpsiyon dalga boyu 664 nm olarak belirlendi. Boyanın parçalanma yüzdesi eşitlik 4.5.1'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama göre 120 dk'nın sonunda boyanın parçalanma yüzdesi %96,84 olarak hesaplandı. (Şekil 4.5.1.2.)

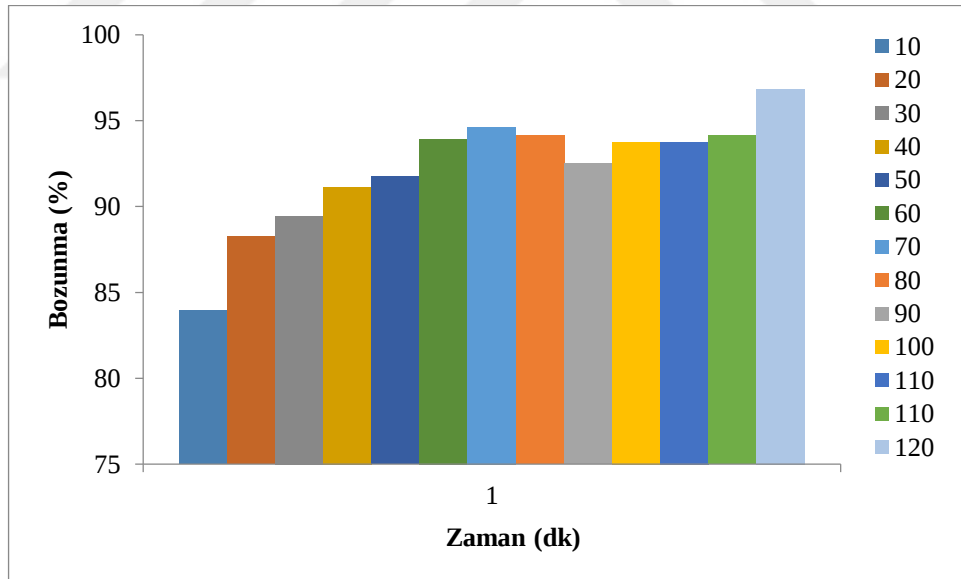
RR194 boyasının giderimi için karakteristik max absorptans değeri literatür ile kıyaslanarak max. absorptans değeri 520 nm olarak ölçüldü. (Şekil 4.5.1.3) Boyanın parçalanma yüzdesi formüle göre % 69,73 olarak hesaplandı. (Şekil 4.5.1.4)

Bu çalışmaya benzer olarak literatürde farklı bitki ekstraktlarından sentezlenen AgNP'ler ile anyonik ve katyonik boya giderimi çalışmamıza benzer şekilde yapılmıştır. Metilen mavisi için farklı zamanlarda bitki veya meyve ekstraktlarından sentezlenen AgNP'ler giderimde başarılı olmuştur. Sarma ve arkadaşları tarafından yapılan NaBH_4 varlığında MM 3 dakikada bozunuma uğramıştır. Phuyal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Terminalia arjuna yapraklarından yeşil sentezlenen AgNP'ler metilen mavisinin güçlü bir şekilde bozunmasını (%93.60) göstermiş ve 20 dakika içinde indirgeme reaksiyonunu tamamlamıştır (Erenler ve Hoşafıoğlu, 2023; Phuyal vd., 2022; Sarma vd., 2023) .

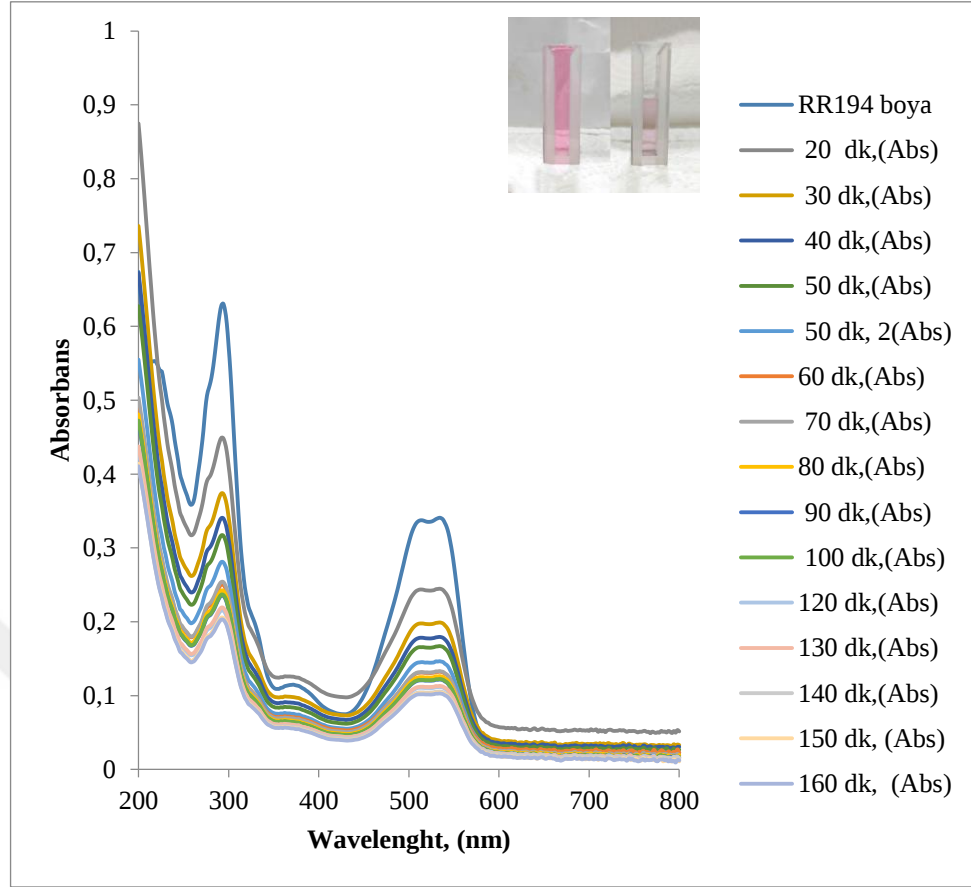
RR194 boyası için aktif karbon/hidrojen peroksit kullanılarak atıksulardan giderimi yapılmıştır (Khorramfar vd., 2011). RR194 boyası için PSC-AgNP'ler yardımıyla boya giderimi bizim çalışmamızda ilk kez yapılmıştır.



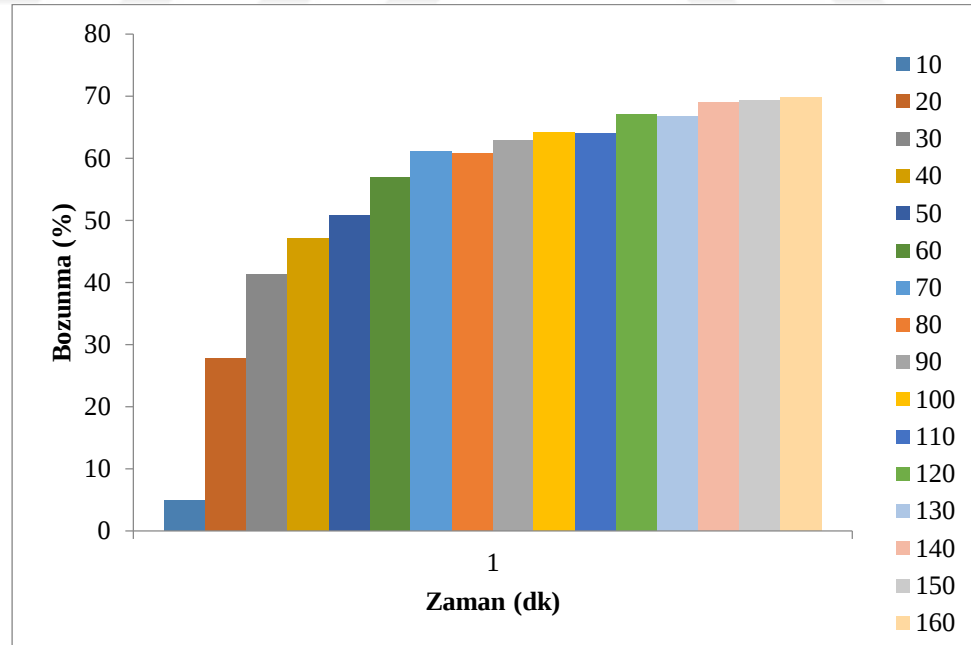
Şekil 4.5.1.1: Metilen mavisi boyasının giderimi UV-Vis sonuçları



Şekil 4.5.1.2: AgNP'lerin farklı zamanlarda MM boyası etkileşiminin bozunma yüzdesi



Şekil 4.5.1.3: RR194 boya giderimi UV-Visible sonuçları



Şekil 4.5.1.4: PSC AgNP'lerin farklı zamanlarda RR194 boyası etkileşiminin bozunma yüzdesi

4.6. PSC Ekstraktı ve PSC-AgNP'lerin Miapaca (P:27) Hücrelerinde Sitotoksik Etkileri

Hücre canlılığı, 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazolyum bromür (MTT) testi ile değerlendirildi. Yapmış olduğumuz çalışmada, PSC AgNP'lerin farklı konsantrasyonlarda (0-250 µg/mL) insan pankreas kanseri hücreleri (MiaPaca) üzerinde in vitro sitotoksitesi MTT testi ile değerlendirildi. MiaPaca kanser hücreleri, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış AgNP'ler ile 24 saat boyunca muamele edildi. Elde ettiğimiz sonuçlar AgNP'lerin MiaPaca hücrelerinde doza bağımlı olarak hücre canlılığını azalttığını gösterdi. 24 saat muamele sürecinin ardından hücre canlılığının en az olduğu konsantrasyonun 250 µg/mL derişimde olduğu belirlendi. (Tablo 4.6.1; Şekil 4.6.1). AgNP IC50 değeri; 95,51 µg/mL ve %95 güven aralığı; 57,65-177,40 µg/mL olarak hesaplandı.

AgNP'lerin farklı kanser hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda sitotoksik etkileri olduğu bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada AgNP'ler Biberiye bitki özütünden yeşil sentez ile elde edilmiş ve insan meme kanseri hücrelerindeki (MCF-7) sitotoksik etkileri MTT testi ile incelenmiştir. AgNP'lerin MCF-7 meme kanseri hücrelerinde doza bağımlı olarak hücre canlılığını azalttığını belirtilmiştir. AgNP IC50 değeri; 3,32µg/mL ve %95 confidence interval aralığı; 2,26-4,94µg/ml olarak hesaplanmıştır(Aydın ve Pehlivanoğlu, 2019). Benzer bir çalışmada baharat fesleğen ve yeşil yapraklı fesleğenden AgNP'ler yeşil sentez ile elde edilmiştir. AgNP'ler XTT yöntemiyle insan akciğer kanseri (A549) hücrelerindeki sitotoksik etkileri değerlendirilmiş ve yeşil yapraklı fesleğenden elde edilen AgNP'lerin en yüksek etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. (Yavuz vd., 2023)

PSC ekstresinin farklı konsantrasyonları (0-2000 µg/mL) MTT testiyle MiaPaca hücrelerinin canlılığı üzerinde değerlendirilmiştir. 24 saat muamele sürecinin ardından hücre canlılığının en az olduğu konsantrasyonun 750 µg/mL derişimde olduğu belirlendi.(Tablo 4.6.2; Şekil 4.6.2)) IC50 değeri; 258,00 µg/mL ve %95 güven aralığı; 212.50-311.60 µg/mL olarak hesaplandı.

PSC yaprak ve çiçek özütlerinin 24, 48 ve 72 saat boyunca artan konsantrasyonlarda insan meme kanseri hücrelerindeki (MCF-7 ve MDA-MB-231) sitotoksik etkileri MTT testi ile incelenmiştir. PSC yaprak özütünün artan konsantrasyonları 48 saatlik muamele sonucunda MCF-7 ve MDA-MB-231 hücrelerinin canlılığında anlamlı bir azalma olduğunu belirtmişlerdir. PSC çiçek özütü ise 72 saatlik muamele sonucunda MCF-7 meme kanseri hücrelerinin

canlılığını konsantrasyon ve zaman bağımlı bir şekilde baskıladığını bildirmişlerdir (Oğuz vd., 2022).

Bizim çalışmamızda da bu çalışmalara benzer olarak hem PSC-AgNP'lerin hem de PSC ekstresinin Miapaca hücreleri üzerinde 24 saat sonunda sitotoksik etkileri olduğu görülmüştür. Sonuç olarak; hücre ölümüne yol açan AgNP konsantrasyonlarının bitki özütü ile karşılaştırıldığında çok daha düşük konsantrasyonlarda sitotoksik olduğu belirlendi. (Tablo 4.6.3; Şekil 4.6.3)

Tablo 4.6.1: Farklı konsantrasyonlarda PSC-AgNP'lerin MiaPaca hücreleri üzerinde sitotoksik etkilerinin yüzde değerleri.

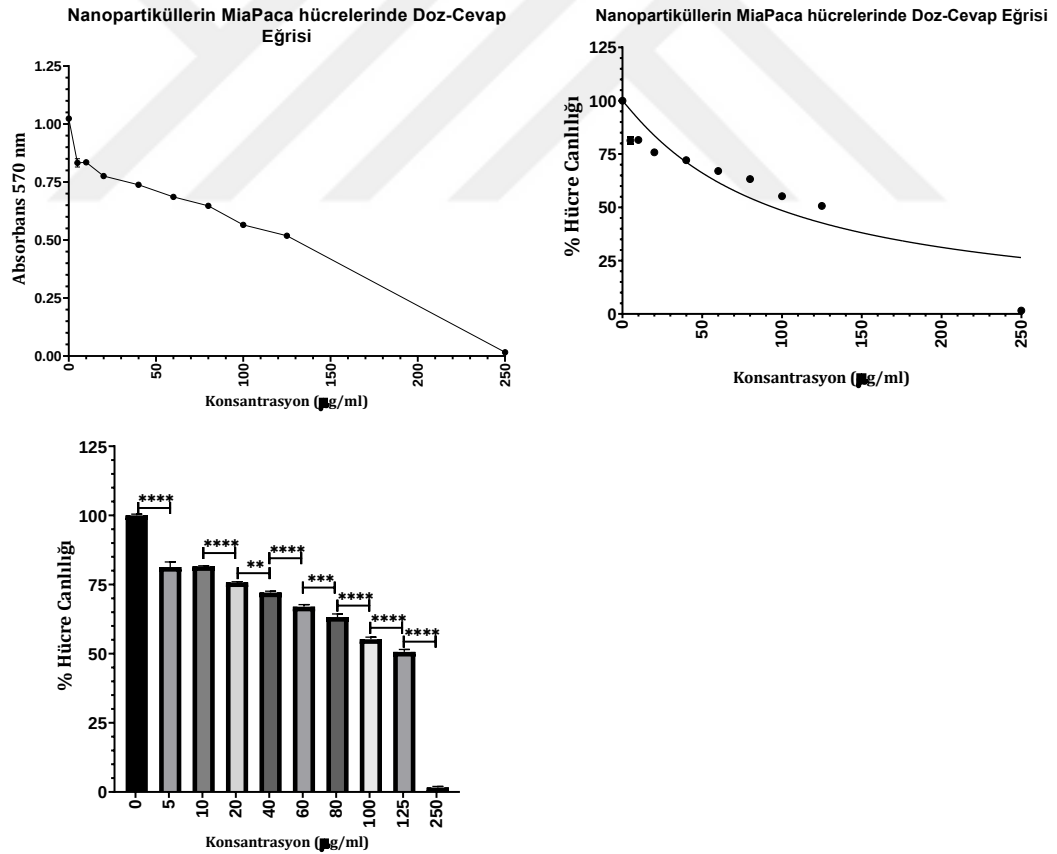
Konsantrasyon (µg/mL)	% Hücre Canlılığı ORT	% Hc Cnllk SD
0	100	0.46
5	81.34	1.82
10	81.6	0.17
20	75.77	0.26
40	72.13	0.45
60	67.01	0.75
80	63.27	1.09
100	55.23	0.76
125	50.67	0.87
250	1.6	0.4

Tablo 4.6.2: Farklı konsantrasyonlarda PSC ekstrelerinin MiaPaca hücreleri üzerinde sitotoksik etkilerinin yüzde değerleri.

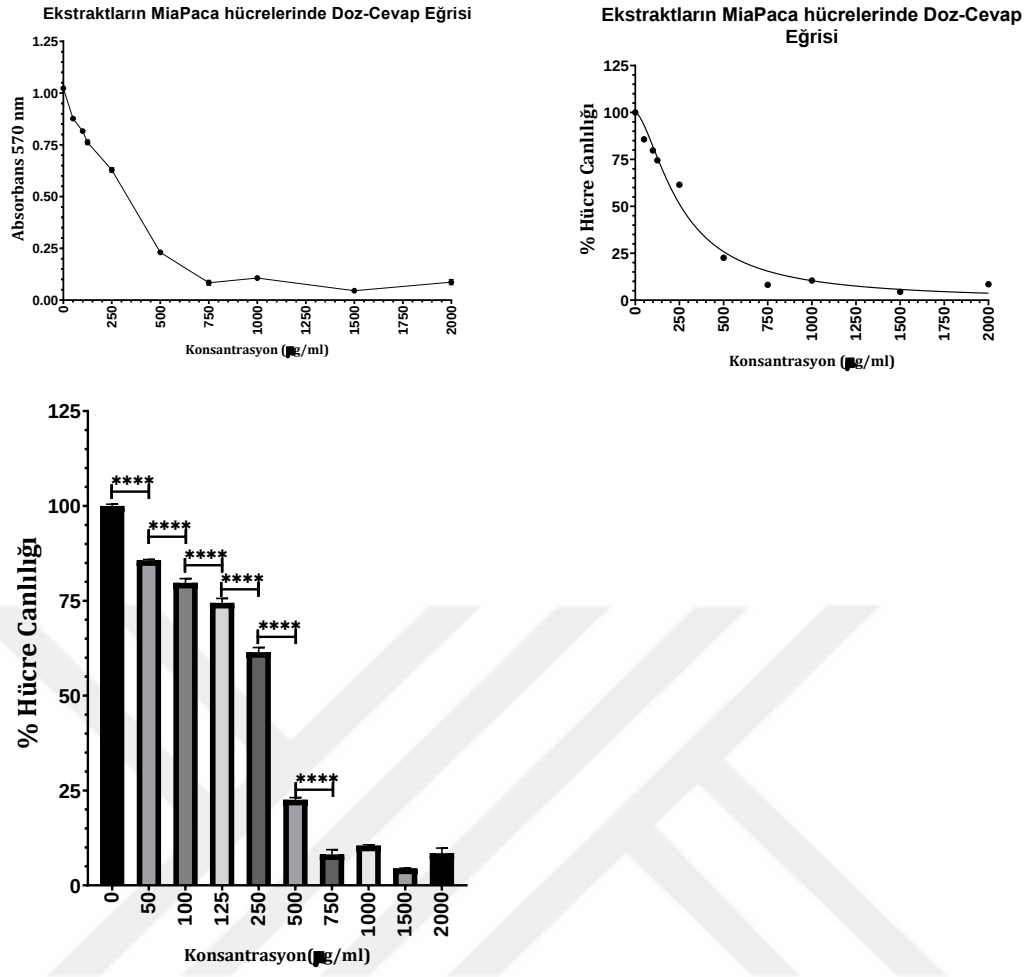
Konsantrasyon (µg/mL)	% Hücre Canlılığı	SD
0	100,00	0.46
50	85.67	0.22
100	79.75	1.09
125	74.47	1.16
250	61.48	1.2
500	22.57	0.57
750	8.17	1.23
1000	10.45	0.24
1500	4.43	0.12
2000	8.47	1.34

Tablo 4.6.3: PSC ekstrakt ve PSC-AgNP'lerin farklı konsantrasyonlarda hücre canlılığı yüzdelерinin karşılaştırılması

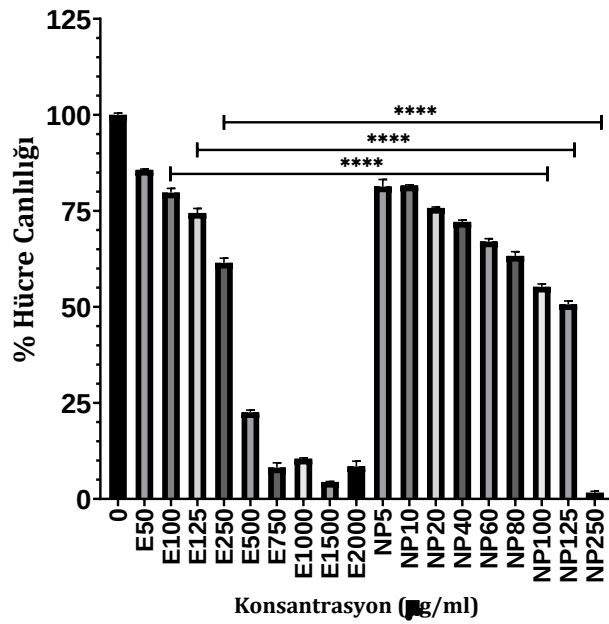
Kons. (µg/mL)	No	% Hücre Canlılığı ORT	% Hücre Canlılığı SD
0	1	100,00	0,46
50	2	85,67	0,22
100	3	79,75	1,09
125	4	74,47	1,16
250	5	61,48	1,20
500	6	22,57	0,57
750	7	8,17	1,23
1000	8	10,45	0,24
1500	9	4,43	0,12
2000	10	8,47	1,34
5	11	81,34	1,82
10	12	81,60	0,17
20	13	75,77	0,26
40	14	72,13	0,45
60	15	67,01	0,75
80	16	63,27	1,09
100	17	55,23	0,76
125	18	50,67	0,87
250	19	1,60	0,40



Şekil 4.6.1: PSC-AgNP'lerin MiaPaca hücreleri üzerinde 24 saat sonundaki sitotoksik etkileri



Şekil 4.6.2: PSC ekstraktının MiaPaca hücreleri üzerinde 24 saat sonundaki sitotoksik etkileri



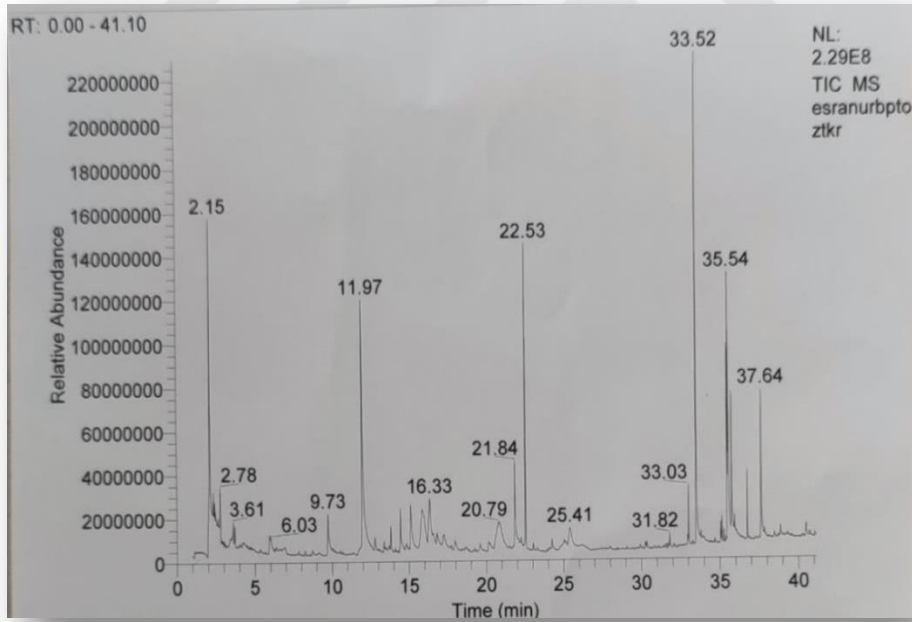
Şekil 4.6.3:PSC ekstreleri ve PSC-AgNP'lerin % hücre canlılığı karşılaştırması

4.7. PSC GC-MS Analizi

PSC'nin yapısında bulunan farklı kimyasallar GC-MS analizi ile tespit edilmiştir. (Tablo 4.7.1 ve Şekil 4.7.1)

Tablo 4.7.1: PSC ekstraktına ait piklerin alıkonma zamanı ve kimyasal bileşimleri

Alıkonma Zamanı (RT)	Kimyasal İsmi
2.15	Asetik Asit (Bitki fermente olmuş)
5.94	Gliserin
9.73	Timin
11.97	Piranon
20.79	Guanozin
25.41	Kinik Asit
33.03	Metil Palmitat (Yağ asidinin metil esteri)
33.52	Palmitik Asit
35.48	Linoleik Asit
35.54	Oleik Asit
35.76	Stearic Asit
37.64	9-Octadecenamid



Şekil 4.7.1: PSC ekstraktının GC-MS kromatogramı

Oğuz vd tarafından yapılan bir çalışmada etanol ile hazırlanan PSC yaprak ekstraktında 27 farklı bileşik ve çiçek ekstraktında 19 farklı bileşik tespit edilmiştir (Oğuz vd., 2022). Oleik asit, oktadekanoik asit bizim çalışmamıza benzer olarak bulunan bileşikleridir. Bizim çalışmamızda da bu bileşiklerden farklı olarak 10 bileşik tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PSC bitki ekstraktı kullanılarak Ag-NP'lerin sentezi için hızlı, çevre dostu ve kolay uygulanabilir bir yeşil sentez yöntemi kullanılmıştır. AgNP'lerin oluşumu, UV-Vis spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) teknikleri ile doğrulanmıştır.

Çalışmamızda elde ettiğimiz PSC-AgNP'lerin UV-Vis analizi ile sentez süresi 160 dk. olarak belirlenmiş ve sentez için optimum ekstrakt :AgNO₃ karışımı oranı 1:6 olarak bulunmuştur. UV-Vis analizi sonucunda AgNP'ler için $\lambda_{\max}$ 447 nm olarak bulunmuştur. AgNP'lerin SEM görüntüleri alınmış, küresel formda oldukları gözlemlenmiş ve ortalama nanopartikül boyutu 35 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analizi ile AgNP'ler için karakteristik tepe noktaları belirlenmiş, kristal boyutu Debye-Scherrer denkleminde yararlanılarak 6,055 nm olarak hesaplanmıştır. FT-IR analizi ile ekstrakt ve AgNP'lerin sonuçları karşılaştırılmalı verilmiştir. FT-IR spektrumunda 1500-2000 cm⁻¹ aralığında keskin bir pik (-CH bükülmesi); 3000-3500 cm⁻¹ aralığında yayvan ve belirgin bir pik (-OH gerilmesi) gözlemlendi.

Karakterizasyonu tamamlanan PSC-AgNP'lerin Metilen mavisi (MM) ve CI Reaktif Kırmızı 194 (RR 194) tekstil boyalarının giderimindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Metilen Mavisinin başlangıçta gözlenen mavi rengi 120 dk'nın sonunda tamamen renksiz görünüme ulaşmış ve UV-Vis analizinde piklerin üst üste çakışması reaksiyonun artık neredeyse sonlandığını göstermiştir. PSC-AgNP'lerin MM boyasını % 96,84 oranında giderdiği hesaplanmıştır. RR 194 boyası için de UV-Vis spektrumlarının üst üste çakışması ve karışımın kırmızı renginin renksiz görünüm alması boya gideriminin tamamlandığını göstermiştir. PSC-AgNP'lerin RR194 boyasını % 69,73 oranında giderdiği hesaplanmıştır.

Çalışmamızda PSC ekstraktının ve PSC-AgNP'lerin insan pankreas kanseri hücreleri (MiaPaca) üzerindeki sitotoksik etkisine MTT testi ile bakılmıştır. PSC-AgNP'lerin farklı konsantrasyonları hücre canlılığını doza bağımlı olarak azalttığı gözlemlenmiş ve hücre canlılığının en az olduğu konsantrasyon 250 µg/mL olduğu görülmüştür. IC50 değeri 95,51 µg/mL olarak hesaplanmıştır. PSC ekstraktının doza bağlı olarak MTT testi ile hücre canlılığı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. PSC ekstraktlarında hücre canlılığının en az olduğu konsantrasyonun 750 µg/mL olduğu

görölmüş, IC50 değeri 258 µg/mL olarak hesaplanmıştır. Çalışmamız PSC-AgNP'lerin ve PSC ekstrelerinin hücre canlılığı üzerindeki karşılaştırmasını da vermektedir. PSC-AgNP'lerin PSC ekstrelerine göre düşük konsantrasyonlarının bile MiaPaca hücrelerindeki sitotoksik etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Yeşil sentez yoluyla elde ettiğimiz PSC-AgNP'lerin özellikleri literatür ile karşılaştırıldığında AgNP'ler için benzer sonuçlar vermiştir. PSC-AgNP'lerin tekstil boyaları gideriminde iyi bir katalizör olduğu ve atık sulardan boya uzaklaştırmada temiz, ucuz, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir yaklaşım olarak alternatif olabileceği öngörülmüştür. PSC ekstraktı ve PSC-AgNP'lerin literatürdeki çalışmalara benzer olarak kanser hücreleri üzerinde de sitotoksik etkilerinin olduğu çalışmamızla sunulmuştur.

PSC metanol ekstraktı ile yapılan GC-MS analizi sonucunda 12 bileşik tespit edilmiş ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak ortak bileşikler olduğu görölmüştür. Literatür ile karşılaştırma yapıldığında 10 farklı bileşik tespit edilmiştir.

6. KAYNAKÇA

- Abdel-wahhab, M. A.-g. (2007). Zizyphus spina-christi extract protects against aflatoxin b1initiated hepatic carcinogenicity. *African Journal Traditional*, 4 (3), 248.
- Abidin, Z. A. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using apple extract and its antibacterial properties. *Adv Mater Sci Eng*, 2015:6.
- Ahmad, A.-S. S. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5, 30793-30800.
- Ahmed, S. A. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of advanced research*, 7(1), 17-28.
- Ali, Z. A. (2020). Nanotechnology for water treatment. *In Environmental*, Volume 3 (pp. 143-163).
- Amrithaashri, S. R. (2022). Comparative cytotoxic effect of Musa sapientum and its mediated silver nanoparticles. *Internetonial Journal of Early Childhood Special Education*, 14 (3), 3286-3295.
- Anandalakshmi K, V. J. (2016). Characterization of silver nanoparticles by green synthesis method using Pedalium murex leaf extract and their antibacterial activity. *Appl Nanosci* , 6, 399–408.
- Andrew., W. (2015). *Nanotechnology applications for tissue engineering*. William Andrew. Oxford.
- Ashkar, M. A. (2023). M.A. Ashkar, A. Babu, R. Joseph, S. Kutti Rani, N. Vasimalai, Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using Radish microgreens extract and their potential photocatalytic degradation of toxic crystal violet and pyronin Y dyes and antibacterial studie. *Inorganic Chem. Commun.*, 156- 111225.
- Atalar, M. N. (2022). Economic fast synthesis of olive leaf extract and silver nanoparticles and. *Particulate Science and Technology An International Journal*, 40 (5), 589-597.
- Aydemir, M. (2022). *Karaçalı pulu (paliurus spina-christi Mill.), Dardağan (celtis tournefortii l.) ve çörek otunun (nigella sativa l.) köftelerde n(epsilon)-(karboksimetil) lizin oluşumu, duyuşal ve mikrobiyal kalitesi üzerine etkisinin incelenmesi*. Elazığ (Doktora tezi): Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni Ve Teknolojisi Anabilim Dalı.
- Aydın, Ç. P. (2019). Gümüş Nanopartiküllerin Biberiye Özütü ile Biyosentezi ve MCF-7 Meme Kanseri Hücrelerinde Sitotoksik Etkisi. *SdÜ Sağlık Bilimleri Dergisi*, 10 (2); 172-176.
- Ayranpınar, İ. G. (2023). Treatment Of Textile Wastewater Using Iron (Iı, Iıı) Oxide (Fe3o4) Nanoparticles. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26 (1).
- Bhanvase, B.A, Kallawa. G. (2024). A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: challenges and future perspective. *Environmental Science and Pollution Research*, 31:1748–1789.
- Behzad F, N. S. (2021). An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications. y. . *Journal of Industrial and Engineering Chemistr*, 94:92-104. .

- Behzad, F. N. (2021). An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94:92-104.
- Benli, H. (2023). The Reactive Dyestuffs Used in Dyehouse, Their Dangers, Possible Risks. *Journal of Labour Relations*, volume 14 (1), 81-92.
- Blanco-Fernandez, B. O.-A. (2021). Microbe-Mediated Biosynthesis of Nanoparticles: Applications and Future Prospects. *Advances in Wound Care Volume 10, Issue 5*, 10(5), 221-291.
- Brantner A, M. Ž. (1996). Antimicrobial activity of *Paliurus spinachristi* Mill. (Christ's thorn). *J Ethnopharmacol* , 52(2):119-122.
- Carmo, P. H.-G. (2023). Metal Nanoparticles to Combat *Candida albicans* Infections: An Update. *Microorganisms*, 11(1), 138.
- Carrasco-Esteban, E. D.-R.-C.-M.-G.-C. (2021). Current role of nanoparticles in the treatment of lung cancer. . *Journal of Clinical and Translational Research*, 7(') 140.singh.
- Chirayil , C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George , S., & Thomas, S. (2017). Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. *Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization-Micro and Nano Technologies*, 1-16.
- Correia, V. S. (1994). Characterisation of Textile Wastewaters-A Review. *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Çakılcıoğlu, U. K. (2011). Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Maden (Elazığ-Turkey). *J Ethnopharmacol*, 137(1):469-486.
- Çakır, S. (2023). *Boyar Madde içeren atıksuların arıtımında elektrooksidasyon uygulaması ve yüzey yanıt yöntemi ile optimizasyonu*. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi-Yükseklisans Tezi.
- Dakal TC, K. A. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. . *Front Microbiol* , 7:1831.
- de Lima Barizão A.C., S. M. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles for tartrazine and bordeaux red dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 8 (1), 103618.
- Demirtaş, H. S.-T. (2022). Yıyeni Nesil Lipit bazlı ilaç taşıyıcı sistemler: Lipit Nanokapsüller. *Ankara Ecz. Fak. Derg. / J. Fac. Pharm. Ankara*, 46(1): 239-261.
- Dokuzoğlu, Z. A. (2008). Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyonu. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 13(2). <https://doi.org/10.17482/uujfe.85572>.
- Dreaden, E. C.-S. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society*, 41(7), 2740-2779.
- Edison, T. (. (2013). Electrocatalytic Reduction of Benzyl Chloride by Green Synthesized Silver Nanoparticles Using Pod Extract of *Acacia nilotica*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, volume 1 (10):1326-1332.

- Eren, A. M. (2019). Fıstık (*Pistacia vera* L.) Yaprğından Gümüş Nanopartikül (AgNP)'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Aktivitesinin İncelenmesi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(2): 165-173.
- Erenler, R. h. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles using *Onobrychis sativa* L.:Characterization, catalytic degradation of methylene blue, antioxidant activity, and quantitative analysis of bioactive compounds. *Materials Today Communications* , 35; 105863.
- Erkal N, (. (2022). *Yeni o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*. Denizli: Pamukkale Üniveristesi Yüksek lisans tezi.
- Eswaran, S. . (2021). Reductive photocatalytic degradation of toxic aniline blue dye using green synthesized banyan aerial root extract derived silver nanoparticles. *Biocatal, Agric. Biotechnol. . Biotechnol.*, 36- 102140.
- Farmani, F. M. (2016). i, “Antiproliferative evaluation and apoptosis induction in MCF-7 cells by *Ziziphus spina christi* leaf extracts. *Asian Pacific J. Cancer Prev.*, vol. 17, no. 1, pp. 315–321, 20.
- Fu, Y. a. (2001). Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a Review. *Bioresource Tech.*, 79, 251-262. .
- Ganjali, M. G. (2018). Cytotoxic effects of laser-synthesized silver nanoparticles on human breast adenocarcinoma cells . *Materials Today: Proceedings*, 5, 15567–15572.
- Geçim, B. (2020). *Yeşil kimya ile sentezlenen seryum oksit nanoparçacıklar ile sulardan boyaların uzaklaştırılması*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans Tezi.
- Guan, Z. Y. (2022). Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology & Innovation*, 26(1):102336.
- Gul, S., Ozcan, O., & Erbatur, O., . (2007). Gul, S., Ozcan, O., Ozonation of CI Reactive Red 194 and CI Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon. . *DYES AND PIGMENTS* , vol.75, no.2, 426-431. .
- Gül, S. Ö. (2007). Ozonation of CI Reactive Red 194 and CI Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon. *Dyes And Pigments*, 75, 2;426-431.
- Güner, N. P.-c. (2005). *Paliurus spina-christi* Mill.. üzerinde farmakognozik araştırmalar. MSc, *Hacettepe University Institute of Medical Sciences*.
- Hamzezadeh, A. R. (2022). Application of low-cost material for adsorption of dye from aqueous solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(1), 254-269.
- Hemmati, S. R.-R. (2019). Artificial sweeteners and sugar ingredients as reducing agent for green synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2019(1): 1-16.
- Hijazi Baraa U., F. M.-D. (2024). Biosynthesis of silver nanoparticles as a reliable alternative for the catalytic degradation of organic dyes and antibacterial applications. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 8, 100408.
- Hu Q., F. Z. (2022). Nanotechnology for cardiovascular diseases. *Innov. (Camb. (Mass.))*, 3:100214. doi: 10.1016/j.xinn.2022.100214.

- Jafarizad, A. S. (2015). Biosynthesis and in-vitro study of gold nanoparticles using *Mentha* and *Pelargonium* 82 extracts. *Procedia Materials Science*, 11, 224-230.
- Kakakhel MA, S. W. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles and their shortcomings, animal blood a potential source for silver nanoparticles: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 1:100005. .
- Kallawar G.A, B. B. (2024). A review on existing and emerging approaches for textile wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 31:1748–1789.
- Kaya, M. (2023). *Tekstil Atıksularında Fotomembran Prosesinin Uygulama Potansiyelinin İncelenmesi*. Mersin: Mersin Üniversitesi Çev. Müh. B. Yüksek Lisans Tezi.
- Khan I., S. K. (2023). Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104364.
- Khan Niazi, M. N. (2022). Therapeutic and Nutritional Effect of clove: A miracle spice: Therapeutic and Nutritional Effect of Clove. *Pakistan BioMedical Journal*,, 22(4): 12-15.
- Khatami, M. S. (2018). Waste-grass-mediated green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of their anticancer, antifungal and antibacterial activity. *Green Chemistry Letters and Reviews*,, 11(2) 125-134.
- Kırca, A. A. (2008). Antioxidant capacity and total phenolic content of selected plants from Turkey. *Int J Food Sci and Tech*, 43(11):2038-2046.
- Koul B., P. A. (2021). Microbe-Mediated Biosynthesis of Nanoparticles: Applications and Future Prospects. *Biomolecules*, 11(6), 886.
- Krishnamoorthy, K. J. (2023). Green synthesis and evaluation of anti-microbial, antioxidant, anti-inflammatory, and anti-diabetic activities of silver nanoparticles from *Argyrea nervosa* leaf extract: An invitro study. *Journal of King Saud University - Science*, 35 (10): 102955.
- Kumar J.A, K. T. (2021). A focus to green synthesis of metal/metal based oxide nanoparticles: Various mechanisms and applications towards ecological approach. *Journal of Cleaner production*, 324:12919.
- Kumar, V. &. (2009). Plant- mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process Environmental & Clean Technology*, 84(2), 151-157.
- Kütük, N. &. (2019). Yeşil sentez ile nanomalzeme üretiminin incelenmesi ve kullanım alanları.
- Liu Y.-Q., N. M. (2021). Decolourization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes using aerobic granules: Acclimatization and long-term stability. *Chemosphere*, vol. 263, p. 128312.
- Liu, L. Q. (2022). Enhanced 17 α -estradiol removal by biosynthesized rGO@Fe NPs using a response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 159, 53-60.
- Louhichi, B. G. (2022). Treatment of textile industry effluents by Electro-Coagulation and Electro-Fenton processes using solar energy: A comparative study . *Chemical Engineering Journal*, 427, 131735.

- Mahmoodi Niyaz Mohammad, S. K. (2017). Synthesis of copper oxide nanoparticle and photocatalytic dye degradation study using response surface methodology (RSM) and genetic algorithm (GA). *Desalination and Water Treatment*, 72 (2017) 3, 72 (2017) 3.
- Mariotti, N. B. (2020). Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells. *Green Chemistry*, 22(21): 7168-7218.
- Mashaghi, S. A. (2016). Droplet microfluidics: A tool for biology, chemistry and nanotechnology. *Trends in Analytical Chemistry*, 82, 118-125.
- Mitchell, M. J. (2021). Engineering precision nanoparticles for drug delivery . *Nature Reviews Drug Discovery*, 20(2): 101-124.
- Mohsen, K. A. (2020). Intranasal lipid nanocapsules for systemic delivery of nimodipine into the brain: In vitro optimization and in vivo. *Materials Science and Engineering C*, 116(12):111236.
- Mosaddegh M., K. M. (2004). Study on the Effect of Paliurus spina-christi on Cholesterol, Triglyceride. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 3: 51-54.
- Motamedi, H. S. (2009). Ziziphus spinachristi, a native plant from Khuzestan, Iran, as a potential source for discovery new antimicrobial agents. *Asian Journal of Plant Sciences*, 8(2), 187.
- Mrinalini Parmar, M. S. (2022). Extensive study on plant mediated green synthesis of metal nanoparticles and their application for degradation of cationic and anionic dyes . *Environmental Nanotechnology*, Volume 17, May 2022.
- Mustapha, T., Misni, N., & Unyah, N. (2022). A Review on Plants and Microorganisms Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles, Role of Plants Metabolites and Applications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19 (2).
- Namal, O. Ö. (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 388-396.
- Nayak, V. S. (2021). Potentialities of bioinspired metal and metal oxide nanoparticles in biomedical sciences. *RSC Advances*, 11(40): 24722-24746.
- Oguz F., Ç. P. (2022). GC-MS Analysis and Apoptotic Effect of Paliurus spina-christi Mill. Leaf and Flower Extracts against Breast Cancer Cells. *Sakarya University Journal of Science* , 26(2), 357-364.
- Palaniappan, P. S. (2015). Fabrication of nano-silver particles using Cymodocea serrulata and its cytotoxicity effect against human lung cancer A549 cells line. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, 885-890.
- Palas, B. E. (2017). Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi:LaFeO₃ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4): 1181-1191.
- Pareek V, B. A. (2017). Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A review. *Advanced Science Engineering and Medicine.*, 9:527-44. doi: 10.1166/asem.2017.2027.

- Parmar, M. . (2022). Extensive study on plant mediated green synthesis of metal nanoparticles and their application for degradation of cationic and anionic dyes Environmental Nanotechnology. *Monitoring & Management*, volume 17, 100624.
- Phuyal, S. L. (2022). Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Rhododendron arboreum for Metal Sensing, Antibacterial Assessment, and Photocatalytic Degradation. *Journal of Nanomaterials*, 2110636.
- Ping, Y. Z. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26 . *Journal of industrial and engineering chemistry*, 58.
- Poor MHS, K. M. (2017). Cytotoxic activity of biosynthesized Ag Nanoparticles by Plantago major towards a human breast cancer cell line. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 28:693–699.
- Priya Tharishini, P. S. (2014). Green synthesis of gold nano particles from Cassia auriculata leaf aqueous extract and its cytotoxicity effect on in vitro cell line. *Int. J. Chem. Technol. Res.* , 6(9), 4242-4250.
- Rajeshkumar S, B. L. (2019). Chapter 17: Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action. In: Shukla AK, Iravani S, eds. *Green Synthesis Characterization and Applications of Nanoparticles. 1 st. ed. Amsterdam: Elsevier* , p.429-44.
- Ratan, Z. A. (2020). Green chemistry synthesis of silver nanoparticles and their potential anticancer effects. . *Cancers*, 12(4): 855.
- Rauf M.A., A. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, volume 151 (1-3), 10-18.
- Reidy B, H. A. (2013). Mechanisms of Silver Nanoparticle release, Transformation and Toxicity: A Critical review of Current Knowledge and recommendations for Future Studies and Applications. *Materials (Basel)* . , 6(6):2295-2350.
- Ruttkey-Nedecky, B. S. (2019). Development of new silver nanoparticles suitable for materials with antimicrobial properties. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(5), 2762-2769.
- Saravanan, A. K.-V. (2021). A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. . *Chemosphere* , 264, 128580.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Karishma, S., Vo, D.-V. N., Jeevanantham, S., Yaashikaa, P. R., & George, C. S. (2021). A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. *Chemosphere*, 264, 128580.
- Sarma P.P, B. K. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles using Murraya koenigii leaf extract with efficient catalytic, antimicrobial, and sensing properties towards heavy metal ions . *Inorganic Chemistry Communication*, Volume 152, 110676.
- Selvam, K. S. (2017). Eco-friendly biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using Tinospora cordifolia (Thunb.) Miers and evaluate its antibacterial, antioxidant potential. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10 (1); 6-12.
- Shah, M. P. (2018). Bioremediation-Waste Water Treatment. *Journal of Bioremediat Biodegrad*, 9, 427.

- Shah, M. P. (2018). Bioremediation-Waste Water Treatment. *Journal of Bioremediat Biodegrad*, 9, 427.
- Shooka Khorramfar , Niyaz Mohammad Mahmoodi ,, Mokhtar Arami , Hajir Bahrami . (2011). Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide. *Desalination Volume 279, Issues 1–3, 15 September 2011, Pages 183-189*, Volume 279, Issues 1–3, 15 September 2011, Pages 183-189.
- Shukla, A., & Iravani, S. (2018). *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. India: Elsevier.
- Singh B.J, C. A. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. *Journal of Environmental Management*, 348;119230.
- Singh, V. G. (2012). In vitro antioxidant activities of ziziphus spina-christi fruits (red date) grown in oman. *Biotechnology*, 11(4), 209.
- Smitha, S. L. (2009). Green synthesis of gold nanoparticles using Cinnamomum zeylanicum leaf broth. . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, , 74(3), 735-739.
- Sofi, M., Sunitha, S., & Choi, D. (2022). An overview of antimicrobial and anticancer potential of silver nanoparticles. *Journal of King Saud University Science*, 34 (2).
- Şen, A. (2018). Antioxidant and anti-inflammatory activity of fruit, leaf and branch extracts of Paliurus spina-christi P. Mill. *Marmara Pharm J*, 22(2):328-333.
- Taha, R. H. (2022). Green synthesis of silver and gold nanoparticles and their potential applications as therapeutics in cancer therapy; a review. *Inorganic Chemistry Communications*, 143: 109610.
- Takım K, I. M. (2020). Phytochemical Analysis of Paliurus spina-christi Fruit and Its Effects on Oxidative Stress and Antioxidant Enzymes in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. . *Appl Biochem Biotechnol*, 191(4):1353-1368.
- Takım, K. (2018). Streptozotosin ile indüklenen diyabetik sıçanlarda karaçalı meyve özütlerinin bazı kan parametreleri üzerine etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Journal Of Natural Sciences*, 21(2):148-156.
- Takım, K. (2021). Bioactive component analysis and investigation of antidiabetic effect of Jerusalem thorn (Paliurus spina-christi) fruits in diabetic rats induced by streptozotocin. *J Ethnopharmacol*, 264:113263.
- Titus D, S. E. (2019). Chapter 12- Nanoparticle characterization techniques. In: Shukla AK, Iravani S, eds. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. . 1st ed. Amsterdam: Elsevier , p.303-19.
- Ünal, İ. (2019). *Rheum Ribers (Işgın) ve Paeonia Kesraunensis (Ayıgülü) bitkilerinin ekstraktından gümüş nanopartikül sentezi, karakterizasyonu ve sitotoksitesinin belirlenmesi*. Tokat: Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen bilimleri Ens. doktora Tezi.
- Vasanth S.B., G. A. (2017). Toxicity evaluation of silver nanoparticles synthesized by chemical and greenroute in different experimental models. *Artificial Cells, Nanomadicine and Biotechnology*, VOL. 45, NO. 8, 1721–1727.

- Vijayaraghavan, K. N. (2012). One step green synthesis of silver nano/microparticles using extracts of *Trachyspermum ammi* and *Papaver somniferum*. . *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 114-117.
- Vimala, R. T. (2015). Optimization of reaction conditions to fabricate nano-silver using *Couroupita guianensis* Aubl.(leaf & fruit) and its enhanced larvicidal effect. . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 110-115.
- Woodman, C. V. (2021). Applications and strategies in nanodiagnosis and nanotherapy in lung cancer. *In Seminars in cancer biology:Academic Press*, 69: 349-364.
- Y.-Q. Liu, N. M. (2021). Decolourization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes using aerobic granules: Acclimatization and long-term stability . *Chemosphere*, vol. 263, p. 128312.
- Yagub, M. T. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Yap, Y., Azmi, A., Mohd, N., Yong, F., Kan, S.-Y., Thirmizir, M., et al. (2020). Green Synthesis of Silver Nanoparticle Using Water Extract of Onion Peel and Application in the Acetylation Reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45, 4797–4807.
- Yavuz, H. Ç. (2023). Fesleğenden (*Ocimum Basilicum* L.) Sentezlenen Gümüş Nanopartiküllerin İnsan Akciğer Kanseri Hücrelerinde Antikanser Aktivitesinin Araştırılması. *OKU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(3):2234-2246.
- Yu, Y. Y. (2021). Modification of polyvinylidene fluoride membrane by silver nanoparticles-graphene oxide hybrid nanosheet for effective membrane biofouling mitigation. *Chemosphere*, 268, 129187.
- Zimmerman, J. B. (Science). Designing for a green chemistry future. . 2020, 367(6476), 397-400.
- Zor M, A. S. (2017). Antigenotoxic properties of *Paliurus spina-christi* Mill. fruits and their active compounds. *BMC Complement Altern Med*, 17(1):1-10.

ÖZ GEÇMİŞ

Esranur KÜSDÜL, Samsun Çarşamba Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünden 2011 yılında mezun oldu. 2016 yılında MEB'de lise kimya öğretmenliğine başladı. 2022 yılında OMÜ LEE Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi.

İletişim Bilgileri

ORCID ID :0009-0006-7964-5371

Yayınlar:

- 13. Uluslararası Bilimsel Çalışmalar Kongresi (UBCAK) Sözlü bildiri:**
“Karaçalı Pulu (*paliurus spina-christi* mill) ekstraktı kullanılarak gümüş nanopartiküllerinin yeşil sentezi ve karakterizasyonu”
Tarih: 27-28 Şubat 2024

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar:

- Üstün Başarı Belgesi (2023) (MEB)**