

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEŞİL SENTEZ İLE ÇİNKO OKSİT VE MAGNEZYUM
KATKILI ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ,
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİN
ARAŞTIRILMASI

Ebru ORTADOĞULU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YEŞİL SENTEZ İLE ÇİNKO OKSİT VE MAGNEZYUM KATKILI
ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ,
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİN
ARAŞTIRILMASI**

Ebru ORTADOĞULU tarafından hazırlanan tez çalışması 01.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

Prof. Dr. İbrahim ERDEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU, Üye
Marmara Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Yeşil Sentez ile Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Fotokatalitik ve Antibakteriyel Özelliklerin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ebru ORTADOĞULU

İmza



Bu çalışma TÜBİTAK 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2020-3932 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Lisans bitirme tezi çalışmamdan bu yana üzerimde her daim desteğini hissettiğim, bana her türlü kolaylığı sağlayan, yol gösteren, yanında çalışmaktan onur duyduğum,engin bilgi ve tecrübelerinden faydalanırken göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüden dolayı kıymetli hocam Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR'e,

Deneysel çalışmalarım esnasında her türlü yardım ve desteklerini benden eksik etmeyen değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Öznur DÜLGER KUTLU'ya ve Kamil KUTLU'ya,

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

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne,

Her zaman yanımda olan, yardımlarını ve manevi desteklerini eksik etmeyen, tez sürecimde de yükümü hafifleten ve süreci keyifli kılan sevgili arkadaşlarım Kübra NERGİZ ve Burak ERDEMİR'e,

Yüksek lisans sürecim boyunca aynı laboratuvarı paylaşmaktan keyif aldığım sevgili arkadaşım Kaan ŞENDAL'a,

Uzun süredir hayatımda olup beni çok iyi tanıyan, her konuda destekçim olan ve her zaman yanımda olduğunu hissettiğim değerli nişanlım Bekir SUCU'ya,

Hayatım boyunca her zaman yanımda duran, maddi ve manevi her türlü desteği benden eksik etmeyen canım aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ebru ORTADOĞULU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
2 NANOTEKNOLOJİ	4
2.1 Nanoteknolojinin Tanımı	4
2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi	6
2.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları ve Etkileşimde Olduğu Bilim Dalları	9
2.4 Nanoteknolojik Malzeme Türleri	12
2.5 Nanopartiküller	13
2.5.1 Metal Oksit Nanopartiküller	14
2.5.2 Metal/Metal Oksit Nanopartiküller	15
2.6 Nanopartikül Üretim Yöntemleri	15
2.6.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (CVC) Yöntemi	17
2.6.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi	17
2.6.3 Sol-Jel Yöntemi	18
2.6.4 Hidrotermal Yöntem	20
2.6.5 Elektrokimyasal Sentez Yöntemi	21
2.6.6 Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi	21
2.6.7 Kimyasal Çöktürme Yöntemi	23

2.6.8 Biyosentez/Yeşil Sentez Yöntemi	23
2.7 Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri	26
2.7.1 Mikroskopik Yöntemler	27
2.7.2 Spektroskopik Yöntemler	31
2.7.3 Kromatografik Yöntemler	35
2.7.4 Diğer Karakterizasyon Yöntemleri.....	35
2.8 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Genel Özellikleri	37
2.9 Çinko Oksit Nanopartikül Üretim Yöntemleri.....	39
2.9.1 Yeşil Yolla Sentezlenen Çinko Oksit Nanopartiküller ile İlgili Literatür Araştırması	41
2.10 Çinko Oksit Nanopartikül Kullanım Alanları	47
2.10.1 Kozmetik Sektöründe Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı	48
2.10.2 Tekstil , Boya, Gıda ve Tarım Sektörlerinde Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı	48
2.10.3 Elektronik Sektöründe Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı	50
2.10.4 Yeşil Yolla Sentezlenen Çinko Oksit Nanopartiküllerin Kullanım Alanları ile İlgili Literatür Araştırması.....	51
2.11 Mg Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküller	52
2.11.1 Mg Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküller ile İlgili Literatür Araştırması 53	
3 ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE	55
3.1 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Antibakteriyel Aktivitesi	55
3.2 Antibakteriyel Aktiviteye Etki Eden Faktörler	58
3.2.1 Reaktif Oksijen Türleri (ROS) Etkisi	58
3.2.2 Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Etkisi	59
3.2.3 Zn ⁺² İyonları Etkisi	61
3.2.4 Gram(+) ve Gram(-) Bakteri Türü Etkisi	61
3.2.5 Sıcaklık Etkisi.....	63
3.2.6 Çözücü Ortam Etkisi	63
3.2.7 Işık Etkisi.....	63
3.2.8 Mg ⁺² Katkılama Etkisi.....	64
3.3 Yeşil Sentezlenmiş Çinko Oksit Nanopartiküllerin Antibakteriyel Aktiviteleri ile İlgili Literatür Araştırması	64
4 FOTOKATALİTİK AKTİVİTE	67

4.1 Fotokataliz.....	67
4.2 Fotokatalizörler	68
4.2.1 Çinko Oksit Fotokatalizörler	69
4.3 Fotokatalitik Bozunma Mekanizması ve Bant Teoremi.....	70
4.4 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler	72
4.4.1 Çinko Oksit Nanopartikül Konsantrasyonu ve Boyut Etkisi.....	73
4.4.2 pH Etkisi	74
4.4.3 Organik Kirletici (Boya) Konsantrasyonu Etkisi	75
4.4.4 Sıcaklık Etkisi.....	75
4.4.5 Uygulanan Işın Şiddetinin Etkisi.....	76
4.4.6 Mg Katkılama Etkisi.....	76
4.5 Yeşil Sentezlenmiş Çinko Oksit Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktiviteleri ile İlgili Literatür Araştırması	78
5 BOYAR MADDELER	80
5.1 Boyar Maddeler.....	80
6 IŞKIN (RHEUM RİBES L.) BİTKİSİ	82
6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitkisi Genel Bilgi.....	82
6.2 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitkisi Literatür Araştırması.....	84
7 MATERYAL ve METOD	86
7.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	86
7.1.1 Kullanılan Bitkisel Materyaller	87
7.2 Kullanılan Cihazlar	87
7.3 Metodlar ve Deneysel Hazırlıklar	88
7.3.1 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitki Ekstraktının Hazırlanması.....	88
7.3.2 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitki Ekstraktı Kullanılarak Yeşil Sentezle ZnO NP'lerin Eldesi	89
7.3.3 ZnO NP'lerin Yeşil Sentezine Etki Eden Parametreler.....	90
7.3.4 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Üretimi.....	93
7.3.5 Yeşil Sentezlenmiş ZnO ve ZnOMg NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	98
7.3.6 ZnO NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerine Etki Eden Parametreler	99

7.3.7 Yeşil Sentezlenmiş ZnO ve ZnOMg NP'lerin Antibakteriyel ve Antikanser Aktivitelerinin İncelenmesi	101
8 SONUÇ ve ÖNERİLER	103
8.1 Yeşil Sentez ile Üretilen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin Karakterizasyonu	103
8.1.1 UV-VIS Spektroskopi	103
8.1.2 F-TIR	122
8.1.3 SEM ve SEM-EDS	127
8.1.4 Partikül Boyut Dağılımı (DLS)	130
8.1.5 Zeta Potansiyeli ve İzoelektrik Nokta	131
8.2 Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi ait Sonuçlar.....	135
8.2.1 Ortam pH Değerinin Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi	135
8.2.2 ZnO NP Miktarının Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi	138
8.2.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi.....	140
8.2.4 Katkılanmış ZnOMg NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Araştırılması	141
8.2.5 Uygulanan Işık Türü ve Etkisi.....	143
8.3 Antibakteriyel ve Antikanser Aktivitenin İncelenmesine ait Sonuçlar	150
8.4 Tartışma.....	153
KAYNAKÇA	162
Tezden Üretilmiş Yayınlar	177

SİMGE LİSTESİ

<i>1D</i>	1 boyutlu
<i>2D</i>	2 boyutlu
<i>3D</i>	3 boyutlu
Al	Alüminyum
Å	Angström
Zn	Çinko
Zn(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Çinko asetat dihidrat
ZnO	Çinko oksit
Fe	Demir
H ₂ O	Dihidrojen monoksit
eV	Elektronvolt
g	Gram
Ag	Gümüş
OH	Hidroksil grubu
H ₂ O ₂	Hirojen peroksit
Cd	Kadmiyum
CO ₂	Karbondioksit
kHz	Kilohertz
Mg	Magnezyum
MgCl ₂	Magnezyum klorür
Mn	Mangan
mHz	Megahertz
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikron (Mikrometre)
µg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
meV	Milyon elektronvolt
ppm	Milyonda bir (mg çözünen / litre çözelti)
M	Molar
nm	Nanometre
<i>0D</i>	0 boyutlu
O ₂	Oksijen
°C	Santigrat derece
Na	Sodyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
APS	Amerikan Fizik Derneği
BR46	Basic Red 46
CAS	Kimyasal Kuramlar Servisi
CVC	Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DH10B	E.coli Bakterisi
dk	dakika
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
ET	Elektron transferi
FBS	Fetal Sığır Serumuna
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
F-TIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
GRAS	Güvenli Olarak Kabul Edilen
HAT	Hidrojen Atomu Transferi
HELA	İnsan Servikal Kanser Hücreleri
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L929	Fare Fibroblast Hücreler
MEMS	Mikro Elektromekanik Sistemler
MİK	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
MTT	3-(4,5-Dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-2H-tetrazolyum bromit
NK	Negatif Kontrol
NP	Nanopartikül
PBS-A	Fosfat Tuz Tamponu
RN4220	S.aureus Bakterisi
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPR	Yüzey Plazmon Rezonans
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
USP	Ultrasonik Sprey Piroliz
UV-VIS	Mor Ötesi-Görünür Bölge
Zn-Ac	Çinko Asetat
ZnO NP	Çinko Oksit Nanopartikül
ZnOMg NP	Mg Katkılanmış Çinko Oksit Nanopartikül

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Doğada bulunan çeşitli boyutlardaki oluşumlar	4
Şekil 2.2	Nanoteknolojinin sunduğu imkanlar	6
Şekil 2.3	Roma dönemi'ne ait Lycurgus Kupası	6
Şekil 2.4	Notre Dame Katedrali'ne ait vitral pencere	7
Şekil 2.5	Karbonun allotropları	8
Şekil 2.6	Kronolojik olarak nanoteknolojideki ilerleme	9
Şekil 2.7	Nanoteknolojinin etkileşimde olduğu bilim dalları	11
Şekil 2.8	Nanomalzeme tipleri	12
Şekil 2.9	Yapılarına göre nanomalzeme tipleri	12
Şekil 2.10	Çeşitli nanopartikül formları	14
Şekil 2.11	Nanopartikül üretim yöntemleri	16
Şekil 2.12	Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yöntemine ait düzenek sistemi	17
Şekil 2.13	Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemine ait düzenek sistemi	18
Şekil 2.14	Sol-Jel yöntemi uygulanma prosesi	20
Şekil 2.15	Hidrotermal reaktör	21
Şekil 2.16	Aerosol oluşum mekanizması	22
Şekil 2.17	Ultrasonik sprey piroliz yöntemi kristal elde etme aşamaları	22
Şekil 2.18	Ultrasonik sprey piroliz düzeneği	23
Şekil 2.19	Yeşil sentezin avantajları	24
Şekil 2.20	Yeşil sentez yöntemi ile nanopartikül üretim aşamaları	26
Şekil 2.21	İnsan gözü ve farklı mikroskopların algılayabildiği tarama alanları	27
Şekil 2.22	Mikroskop kullanımına dayanan yöntemler	28
Şekil 2.23	SEM çalışma prensibi	29
Şekil 2.24	TEM çalışma prensibi	31
Şekil 2.25	Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler	32
Şekil 2.26	UV-VIS bölge dalga boyu skalası	33
Şekil 2.27	F-TIR cihaz sistemi	34
Şekil 2.28	Nanopartikül karakterizasyonunda en çok kullanılan kromatografik yöntemler	35
Şekil 2.29	Zeta potansiyel-pH referans eğri örneği	37
Şekil 2.30	Çinko oksit yapısı	38
Şekil 2.31	(A) 0D, (B) 1D, (C) 2D, (D) 3D çinko oksit yapıları	39
Şekil 2.32	Yeşil sentezde kullanılan bazı çinko oksit nanopartikül biyosentez ajanları	41
Şekil 2.33	Çinko oksit nanopartiküllerin sanayide kullanım alanları	47
Şekil 3.1	Bakteri hücre tahribatı	57
Şekil 3.2	ZnO NP'lerin antibakteriyel mekanizmasına etki eden faktörler	58
Şekil 3.3	Hidrojen peroksit oluşum basamakları	60
Şekil 3.4	Gram(+) ve Gram(-) bakteri hücre duvarları	63
Şekil 4.1	ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivite üzerinde rol alan olağan temel özellikleri	70
Şekil 4.2	Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant diyagramları	71
Şekil 4.3	Fotokatalitik aktivite reaksiyon basamakları	72
Şekil 4.4	ZnO NP kullanımı ile UV ışık altında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon	72

Şekil 5.1 Basic Red 46 boyar maddesi toz hali	80
Şekil 5.2 Basic Red 46 boyar maddesi açık molekül yapısı.....	81
Şekil 6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) bitkisine ait görsel.....	82
Şekil 6.2 Işkın bitkisinin tedavi ettiği bazı hastalık çeşitleri	83
Şekil 7.1 Taze ışkın (Rheum Ribes L.) bitkisi.....	87
Şekil 7.2 Işkın (Rheum Ribes L.) sırasıyla derişik ve 1:5 seyreltik bitki ekstraktları	89
Şekil 7.3 ZnO NP'lerin yeşil sentez basamakları.....	90
Şekil 7.4 Sırasıyla 20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60 mL/mL (bitki ekstraktı/Zn-Ac) oranlarında sentezlenen ZnO NP'lere ait görsel	91
Şekil 7.5 Optimum bitki ekstraktı/Zn-Ac (20/30 (mL/mL)) konsantrasyonunda değişen sıcaklık ve pH değerleri ile sentezlenen ZnO NP'lere ait görsel	92
Şekil 7.6 Optimum koşullarda (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10) sentezlenen ZnO NP'lerin çoğaltılmasına ait görsel.....	92
Şekil 7.7 Sentezlenen ZnO NP'lerin etüvde kurutulması ile etüvde kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden sonraki hallerine ait görseller	93
Şekil 7.8 Mg katkılama için çalışılan 4 yöntemle ait görsel.....	95
Şekil 7.9 Mg katkılanmış nanopartiküllerin etüvde kurutulduktan sonraki hallerine ait görseller	95
Şekil 7.10 Mg katkılanmış nanopartiküllerin kalsine edildikten sonraki hallerine ait görseller	95
Şekil 7.11 ZnOMg NP sentezlenmesi için izlenmesi gereken basamaklar	96
Şekil 7.12 Magnezyum katkılı çinko oksit nanopartikül sentezi için değişen miktarlarda magnezyum çözeltisi ilavesi.....	98
Şekil 7.13 ZnO NP ve ZnOMg NP'ler için UV ışık altında fotokatalitik reaksiyon aşamaları	99
Şekil 7.14 Boya adsorpsiyonuna ait görsel.....	101
Şekil 8.1 ZnO NP'lerin sentezinde bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışmasına ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	104
Şekil 8.2 ZnO NP biyosentezi için pH 8'de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	106
Şekil 8.3 ZnO NP biyosentezi için pH 10'da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	106
Şekil 8.4 ZnO NP biyosentezi için 40°C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	107
Şekil 8.5 ZnO NP biyosentezi için 60°C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	108
Şekil 8.6 ZnO NP biyosentezi için 80°C'de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	108
Şekil 8.7 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	110
Şekil 8.8 Optimum koşullarda Metod-1 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş vefarklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	112
Şekil 8.9 Optimum koşullarda Metod-2 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	113

Şekil 8.10 Optimum koşullarda Metod-3 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	113
Şekil 8.11 Optimum koşullarda Metod-4 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	114
Şekil 8.12 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	115
Şekil 8.13 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	115
Şekil 8.14 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	116
Şekil 8.15 3 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	117
Şekil 8.16 5 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	118
Şekil 8.17 7 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	118
Şekil 8.18 10 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	119
Şekil 8.19 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları	120
Şekil 8.20 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	120
Şekil 8.21 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	121
Şekil 8.22 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnO MgNP'lere ait UV-VIS spektrumu	122
Şekil 8.23 Işkın bitki ekstresine ait F-TIR spektrumu.....	123
Şekil 8.24 Biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C, 600°C ve 800°C) kalsine edilmiş hallerine ait F-TIR spektrumları	124
Şekil 8.25 Biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C) kalsine edilmiş hallerine ait F-TIR spektrumları	125
Şekil 8.26 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş olan ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait F-TIR spektrumları.....	126
Şekil 8.27 Işkın özütü ile biyosentezlenmiş olan a) küllenmeyen, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnO NP'lere ait SEM görüntüleri.....	128
Şekil 8.28 Işkın özütü ile biyosentezlenmiş olan a) küllenmeyen, b) 200°C, c) 400°C sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnOMg NP'lere ait SEM görüntüleri.....	129

Şekil 8.29 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO nanopartiküllerine ait SEM-EDS analiz sonuçları	130
Şekil 8.30 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) küllenmeyen ZnO NP'lere b)200°C'de kalsine edilen ZnO NP'lere c) küllenmeyen ZnOMg NP'lere, d) 200°C'de kalsine edilen ZnOMg NP'lere ait DLS sonuç grafikleri.....	131
Şekil 8.31 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) küllenmeyen ZnO NP'lere b)200°C'de kalsine edilen ZnO NP'lere c) küllenmeyen ZnOMg NP'lere, d)200°C'de kalsine edilen ZnOMg NP'lere ait zeta potansiyel sonuç grafikleri	132
Şekil 8.32 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) ZnO NP'lere b) ZnOMg NP'lere ait zeta potansiyel-pH değişimi ile izoelektrik nokta ölçüm sonuç grafikleri	134
Şekil 8.33 Değişen pH koşullarının fotokatalitik bozunmaya etkisi	137
Şekil 8.34 Değişen pH koşullarının fotokatalitik bozunma üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri	138
Şekil 8.35 Değişen nanopartikül miktarının fotokatalitik bozunmaya etkisi	139
Şekil 8.36 Değişen fotokatalizör miktarının fotokatalitik bozunma üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri	140
Şekil 8.37 Değişen boya çözelti miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi.....	141
Şekil 8.38 Değişen boya çözelti miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini araştırmak adına yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri	141
Şekil 8.39 Optimum koşullarda ZnOMg NP'lerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışmaya ait a)absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları.....	142
Şekil 8.40 UV ışık altında yapılan çalışmalara ait örnek görsel.....	143
Şekil 8.41 Gün ışığı altında karıştırılan çözeltilerden saat başı UV-VIS spektrofotometre ile alınan ölçümler sonucu çizilen absorbans-süre grafiği.....	144
Şekil 8.42 Optimum koşullarda sulu çözeltide BR 46 boyar maddesinin biyosentezlenen NP'ler ile gün ışığındaki fotokatalitik bozunmasına ait final görseli	144
Şekil 8.43 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinin doğal ortamda fotokatalist olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmasına ait görsel.....	147
Şekil 8.44 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda ZnO NP varlığında gün ışığı ve UV ışık altında bozunmaya ait görsel	148
Şekil 8.45 Biyosentezlenmiş nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi adına yapılan çalışmalara ait görseller.....	151

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Makro ölçekli teknoloji ile nano ölçekli teknoloji arasındaki farklar.....	5
Tablo 2.2 Nanomalzemelerin çeşitli alanlara yönelik uygulamaları.....	10
Tablo 2.3 Nanopartiküllere ait karakterizasyon yöntemleri ve ölçülen nicelikler	37
Tablo 2.4 ZnO NP üretim yöntemleri	40
Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar.....	42
Tablo 2.6 Yeşil sentez ile üretilen ZnO NP'lerin uygulama alanlarını kapsayan çalışmalar	51
Tablo 2.7 Mg iyon katkılı ZnO sentezi ve uygulama alanları üzerine yapılan çalışmalar	53
Tablo 3.1 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin antibakteriyel aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar	64
Tablo 4.1 Fotokatalizörlerin sahip olması gereken özellikler	68
Tablo 4.2 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar	78
Tablo 6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) bitkisi literatür araştırması	84
Tablo 7.1 Deneylerde kullanılan malzeme listesi	86
Tablo 7.2 Çalışmada kullanılan cihazların listesi	87
Tablo 8.1 ZnO NP'lerin sentezinde bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	105
Tablo 8.2 ZnO NP'lerin sentezinde pH 8 çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	106
Tablo 8.3 ZnO NP'lerin sentezinde pH 10 çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	107
Tablo 8.4 ZnO NP'lerin sentezinde 40°C sıcaklık çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	107
Tablo 8.5 ZnO NP'lerin sentezinde 60°C sıcaklık çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	108
Tablo 8.6 ZnO NP'lerin sentezinde 80°C sıcaklık çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	109
Tablo 8.7 ZnO NP'lerin sentezinde kalsinasyon sıcaklığı çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	110
Tablo 8.8 Optimum koşullarda Metod-1 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	112
Tablo 8.9 Optimum koşullarda Metod-2 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	113
Tablo 8.10 Optimum koşullarda Metod-3 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	114
Tablo 8.11 Optimum koşullarda Metod-4 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	114
Tablo 8.12 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri	115

Tablo 8.13 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	116
Tablo 8.14 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	116
Tablo 8.15 3 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	117
Tablo 8.16 5 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	118
Tablo 8.17 7 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	118
Tablo 8.18 10 mL MgCl ₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	119
Tablo 8.19 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	120
Tablo 8.20 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	121
Tablo 8.21 4 farklı MgCl ₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri	121
Tablo 8.22 Optimum koşullarda ZnOMg NP'lerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışmaya ait UV-VIS ölçüm sonuçları.....	143
Tablo 8.23 Optimum koşullarda a) UV ışık ve b) gün ışığı altında fotokatalist kullanmadan boyar madde degradasyonun araştırılmasına yönelik alınan UV-VIS ölçüm sonuçları ve hesaplanan %bozunma değerleri.....	145
Tablo 8.24 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinin doğal ortamda fotokatalist olmadan a) UV ışık b) gün ışığında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbands ve 1.türev absorbands değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı).....	146
Tablo 8.25 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda ZnO NP'ler ile a) UV ışık b) gün ışığı altında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbands ve 1.türev absorbands değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı, 0.05g nanopartikül)	148
Tablo 8.26 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda Mg katkılanmış ZnO NP'ler ile a) UV ışık b) gün ışığı altında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbands ve 1.türev absorbands değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı, 0.05g nanopartikül).....	149
Tablo 8.27 <i>E. coli</i> DH10B ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar.....	151
Tablo 8.28 <i>S.aureus</i> RN4220 ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar.....	152

Yeşil Sentez ile Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Fotokatalitik ve Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması

Ebru ORTADOĞULU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Çinko oksit (ZnO) son zamanlarda benzersiz özellikleri ve geniş uygulamaları nedeniyle dikkat çekmekte ve geleceğin malzemesi olarak gösterilmektedir. Bu çalışmada, ZnO nanopartiküllerin (ZnO NP) ve Mg katkılı ZnO nanopartiküllerin (ZnOMg NP) sentezinde kullanılan yeşil sentez yöntemi insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ortadan kaldıran, alternatif, hızlı, düşük maliyetli, yüksek kararlılığa sahip, toksik etki yaratmayan ve çevre dostu bir yöntemdir.

Çalışma kapsamında yüksek polifenol içeriği olan Rheum Ribes L. (Işkın) bitki özütü kullanılmıştır. Biyo sentezlenen ZnO NP ile ZnOMg NP'in oluşumu, karakterizasyonu ve yapısal özellikleri UV-VIS spektroskopisi (UV-VIS), Fourier Transform Infrared spektroskopisi (F-TIR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), SEM-EDS, DLS, zeta tanecik boyutu ve izoelektrik nokta teknikleri ile incelenmiştir.

ZnO NP'in sentezinde optimum koşulların saptanmasında; bitki ekstraktı miktarı/ $Zn(CH_3COO)_2$ çözeltisi miktarı oranı (20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60 v/v, mL/mL), reaksiyon süresi ve sıcaklık (1-4 saat süre ile 25, 40, 60 ve 80°C), ortamın pH değeri (pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12), kalsinasyon sıcaklık değeri (külsüz, 200, 400, 600 ve 800°C) ile ZnOMg NP sentezinde ise uygulanacak metod türü (Metod-1, Metod-2,

Metod-3, Metod-4), katkılanacak Mg iyon konsantrasyonu (%1 MgCl₂ ; 3, 5, 7 ve 10 mL) ve kalsinasyon sıcaklığının (külsüz, 200, 400°C) tanecik boyutuna etkisi parametreleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ZnO NP ve ZnOMg NP ile tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerden olan kanserojen ve azo boyar özellikler gösteren Basic Red 46'ın sulu ortamdan giderilmesi çalışmalarında ortam pH değeri (5-11), reaksiyon süresi (1-28 saat), fotokatalizör türü ve miktarı (ZnO NP ve ZnOMg NP, 0.02-0.1g), boyarmadde konsantrasyonu (5-20 ppm), uygulanan ışık türü (UV ışık/güneş ışığı) parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Optimum ortam koşulları altında ZnOMg NP'ler için deneyler tekrarlanmıştır.

Çalışmada ayrıca sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP örneklerinin gram pozitif (S. Aureus) ve gram negatif (E. Coli) bakteri suşları üzerindeki antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon metodu ile incelenmiştir. Antikanser çalışmaları kapsamında kullanılan biyosentezlenmiş nanopartiküllerin sağlıklı hücre olarak fare fibroblast hücreleri (L929) ve kanser hücresi olarak insan servikal kanser hücreleri (HELA) üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, nanopartikül, ışık, yeşil sentez, Mg katkılama, fotokatalizör, basic red 46, antibakteriyel, antikanser

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Green Synthesis of Zinc Oxide and Magnesium Doped Zinc Oxide Nanoparticles, Investigation of Photocatalytic and Antibacterial Properties

Ebru ORTADOĞULU

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR

Zinc oxide (ZnO) has attracted attention due to its unique properties and wide applications and therefore it is shown as the material of the future. In this study, the green synthesis method used in the synthesis of ZnO nanoparticles (ZnO NP) and Mg doped ZnO nanoparticles (ZnOMg NP) is an alternative, fast, low cost, high stability, non-toxic and environmentally friendly method. Proposed method eliminates the use of harmful substances to human health and the environment.

The plant extract of Rheum Ribes L. (Iskin) with high polyphenol content was used in the whole study. Biosynthesized ZnO NPs and ZnOMg NPs were identified by UV-VIS spectroscopy, Zeta particle size and isoelectric point, Fourier Transform Infrared spectroscopy (F-TIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques.

In determining the optimum conditions in the synthesis of ZnO NP; plant extract amount / Zn (CH₃COO)₂ solution amount ratio (20/20, 20/30, 20/40, 20/50 and 20/60 v / v, mL / mL), reaction time and temperature (1-4 hours time, 25, 40, 60 and 80°C), pH value of the environment (pH 6, pH 8, pH 10 and pH 12), calcination temperature value (ashless, 200, 400, 600 and 800°C) has been investigated. In addition, the type of method to be

applied in ZnOMg NP synthesis (Method-1, Method-2, Method-3, Method-4), the effect of Mg ion concentration (1% MgCl₂; 3, 5, 7 and 10 mL) and the effect of calcination temperature on particle size (ashless, 200, 400°C) has been studied.

In these studies, environment pH value (5-11), reaction time (1-28 hours), photocatalyst type and amount (ZnO NP and ZnOMg NP, 0.02-0.1g), dye concentration (5-20 ppm) and the applied light type (UV light/sunlight) parameters were investigated. Experiments were repeated for ZnOMg NPs under the optimum conditions.

In the study, the antibacterial activity of synthesized ZnO NP and ZnMgONP samples on gram positive (*S. Aureus*) and gram negative (*E. Coli*) bacterial strains was investigated by disk diffusion method. Biosynthesized nanoparticles used within the scope of anticancer studies have been studied on mouse fibroblast cells (L929) as healthy cells and human cervical cancer cells (HELA) as cancer cells.

Keywords: Zinc oxide, nanoparticle, Rheum Ribes L., green synthesis, Mg doping, photocatalyst, basic red 46, antibacterial, anticancer

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Nanomalzemelerin, geleneksel formlarına kıyasla daha fazla kimyasal reaktivite göstermesinin nedeninin daha büyük bir yüzey/hacim oranına sahip olmalarından kaynaklandığı görülmüştür (Geetha vd., 2017).

Nanopartiküllerin reaktiflikleri boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşimlerine ve yüzey atomik dizilimlerine göre değişmektedir ki, nanopartiküllerin yüzey/hacim oranlarının yüksek olması, yapıya üstün mekanik, manyetik, optik, termal ve elektriksel özellikler kazandırmaktadır. Bu umut vadeden özelliklerden dolayı üzerlerinde yoğun şekilde çalışılmaktadır (Kasthuri, 2009). Farklı tanecik şekli ve boyuta sahip nanopartiküllerin farklı optik ve elektronik özelliklere sahip olmaları nedeniyle son yıllarda optoelektronik, kataliz, tıp, kimyasal/biyokimyasal sensörler olarak kullanım alanları çeşitlilik göstermektedir (Dawood vd., 2015).

Nanoyapılı metal oksitler, birçok teknolojide büyük ilgi görmektedir ve metal oksit nanoparçacıkları arasında, çinko oksit (ZnO) son zamanlarda benzersiz özellikleri ve geniş uygulamaları nedeniyle dikkat çekmektedir ve geleceğin malzemesi olarak gösterilmektedir.

Çinko oksit uzun yıllar antiseptik ve kurutucu özelliği sayesinde ilaç sanayi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Atık suların arıtılmasında önemli bir fotokatalizör olarak da görev almaktadır. ZnO nanoyapıların elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek ve kontrol etmek için farklı metallerle doping (katkılamak) yapmak etkili bir yöntemdir. Çalışmalar ZnO nanoparçacıklara Mg dopinginin fotokatalitik aktiviteyi arttırdığını ve alkali metal iyonlarının ZnO NP'lere katkılındığında daha fazla antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Son yıllarda antimikrobiyal özelliklere sahip nanopartiküllerin gelişimi sanayide dikkat çekmektedir. Antimikrobiyal ajanlar yüzey gelişiminde etkili olup antimikrobiyal özelliklere sahip kaplamalar önem kazanmaktadır.

Bakterilerin neden olduğu farklı bulaşıcı hastalık tipleri Dünya çapında halk sağlığına karşı ciddi bir tehdit oluşturuyor. Mikrobiyal kontaminasyonun sağlık ve gıdada ciddi bir konu olduğu herkes tarafından bilinmektedir. Sağlık hizmetlerinde bakteriyel kontaminasyon ve ilgili enfeksiyonlar üzerine birçok araştırma yapılmasına rağmen hala yeni antibakteriyel maddelerin araştırılmasını gerektiren ciddi konulardır. Bu bağlamda, ZnO nanomalzeme, önemli antibakteriyel aktivitesi ve sağlıklı hücrelere karşı toksik olmayan doğası nedeniyle özel ilgi konusudur. ZnO nanomoleküllerin antibakteriyel aktivitesi olmakla birlikte çeşitli uygulamalar için antibakteriyel etkinliğinin artırılması gerekir. Bu amaçla gerçekleştirilen antibakteriyel çalışmalar incelendiğinde Mg katkılı ZnO nano yapıların daha fazla antibakteriyel etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Yaptığımız literatür araştırmaları sonucunda Mg doplanmış ZnO nanopartiküllerin antibakteriyel özelliklerinin arttığı belirtilmiştir (Bechambi vd., 2015; Nigussie vd., 2018).

Endüstriyel atık suların çevresel problemleri artırması araştırmacıları fotokatalizörler üzerinde daha çok araştırma yapmaya itmiştir. Fotokatalitik özellik gösteren çinko oksidin gün ışığında daha verimli çalışabilmesi için mangan, kobalt ve gümüş ile doplanarak etkileri artırılmaya çalışılmaktadır (Kumar vd., 2015; Lam vd., 2018). Bu anlamda, metal oksit nanopartiküllere metal nanopartiküller doplanarak daha verimli ürünler haline dönüştürüldükleri literatürde verilmektedir (Whang vd., 2012).

Işkın bitkisi (*Rheum Ribes*), Doğu ve Güneydoğu bölgesinde dağlık alanlarda yetişen ve içeriğinde yeşil sentezde görev alacak önemli fonksiyonel grupları içeren fenolik ve flavonoid bileşiklerden chrysin, naringenin ve quercetin'i içermektedir. *Rheum Ribes* bitki ekstraktı kullanılarak doğal ZnO NP ve ZnOMg NP'in yeşil sentezi kimyasal yöntemlere bir alternatif olabilir ve elde edilecek ZnO NP ve ZnOMg NP'in biyomedikal, kozmetik endüstrileri, biyoteknoloji, sensörler, ilaç sanayi, suların arıtılması ve ayrıca elektronik cihazlar gibi uygulama alanlarında kullanılabilir. Bu yeni çevre dostu sentez yaklaşımı, büyük ölçekli ticari üretime uygun yeni, ucuz ve kullanışlı bir tekniktir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması kapsamında doğal, maliyeti düşük, inovasyon değeri yüksek antibakteriyel değeri ve fotokatalitik etkisi yüksek sanayiide uygulama alanı olacak yeni ürünlerin sentezlenmesi hedeflenmektedir. Işkın bitkisi (*Rheum Ribes*)'nin su + etanol ekstresi kullanılarak hem kolay, hızlı, hem daha ekonomik hem de çevre dostu yeşil

yöntem (biyosentez) ile antibakteriyel ve fotokatalitik özelliğe sahip stabil çinko oksit nanopartiküller (ZnO NP) ve Mg katkılı ZnO nanopartikülleri (ZnOMg NP) sentezlenecek ve karakterize edilecektir. Ayrıca uygulama alanlarından fotokatalitik aktivite ve antibakteriyel özellikleri ile Mg katkısının bu özelliklere etkisi de araştırılacaktır.

Amaç, ZnO nanopartikülleri ve ZnOMg nanopartikülleri sentezlemek ve yeşil yöntemle sentezlenmiş bu nanopartiküllerin tekstil atık sularının arıtılmasında uygun bir fotokatalizör olarak uygulanabilirliğinin ve ayrıca güvenli bir antibakteriyel ajan olarak kullanılabilirliğinin araştırılması da çalışmanın hedefleri arasındadır.

1.3 Hipotez

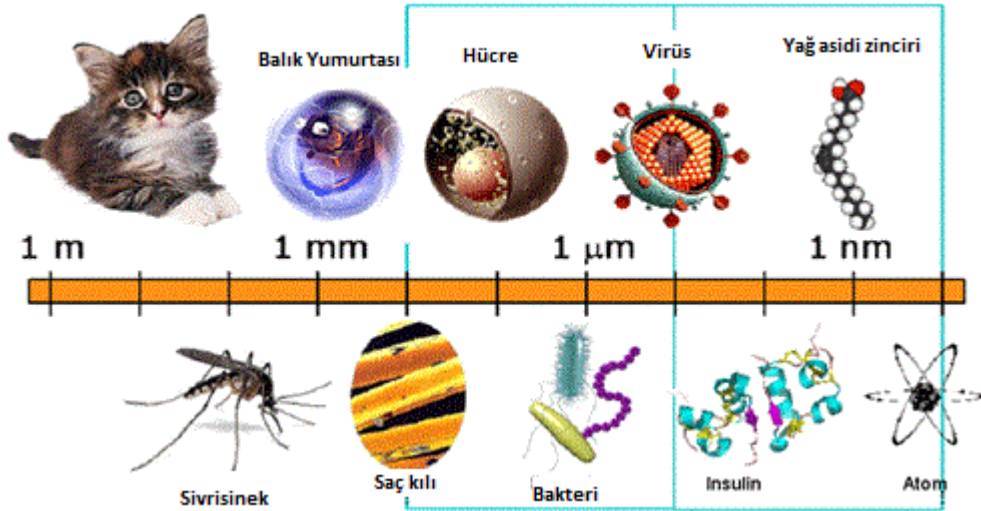
Bu çalışmada günümüzde oldukça farklı ve fazla alanda kullanılabilen, çok yönlü yapıya sahip çinko oksit ve magnezyum katkılı çinko oksitleri yine günümüzde çok popüler olan yeşil sentez uygulaması ile nano boyutta sentezlemek, karakterize etmek, kullanım alanlarını geliştirmek ve sürdürülebilirlik altında değerlendirmek esastır. Çağımızda, doğallığın ön planda olması ve kimyasallığın azaltılması için çalışmalar geliştirilmektedir ve sektörlerin adaptasyon süreci giderek hızlanmaktadır. Üretim maliyeti düşük, inovasyon değeri yüksek, sanayide çeşitli kullanım alanlarına sahip olacağı düşünülen çinko oksit nanopartikül ve Mg katkılı çinko oksit nanopartiküllerin fenolik yapısı sayesinde indirgen ajanlar içeren ışık bitki özütü ile sentezlenmesi ile fotokatalizör ve antibakteriyel ajan olarak kullanımları hedeflenmiştir.

2.1 Nanoteknolojinin Tanımı

Kökeni Yunanca olan ve cüce anlamına gelen nano terimi, nanometrik mertebeli sistemlerde bir ölçü birimini ifade etmek için kullanılır. Birimi nanometre (nm) dir. Nano kelimesi fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri olarak tanımlanmaktadır.

Nanoteknoloji kelimesi, malzemelerin bir atom veya bir molekülden işlenmesi, ayrılması, biraraya getirilmesi ve deformasyonundan ibaret olarak tanımlanmıştır (Singh vd., 2008). Bu bağlamda nanoteknoloji çok küçük maddelerin (100 nm'den küçük) teknolojisi anlamına gelmektedir.

Şekil 2.1'de doğada bulunan çeşitli boyutlardaki oluşumlar görülmektedir.



Şekil 2.1 Doğada bulunan çeşitli boyutlardaki oluşumlar

Nanoteknolojinin iki önemli hedefi vardır. İlki, özel üretim teknikleri kullanılarak geliştirilen nano malzemelerin farklı özelliklerinden yararlanmak, ikincisi ise büyük boyutlu malzemelerin içyapılarını atom düzeyinde, kontrollü olarak değiştirmek ve bu sayede onlara sıra dışı özellikler kazandırabilmektir (Ateş, 2015).

Nanoteknoloji sayesinde atomik ya da moleküler boyutlarda bulunan maddelerin temel yapıları istenildiği şekilde düzenlenerek nano boyutlara indirgenebilir ve onlara yeni özellikler kazandırılabilir. Önemi, madde ile enerjinin nanometre ölçeğinde farklı

özellikler taşımasına dayanır. Parçacıklar nano boyuta geldiklerinde mekanik özellikleri ve ışıkla elektromanyetik etkileşimleri değişmekte ve atomlar arası kuantum etkileri devreye girmektedir. Yüzey davranışları, kütle malzeme davranışlarını baskılar ve fiziksel ile kimyasal özellikleri değişkenlik gösterir (Ayas, 2015). Bu durum onları bambaşka ve üstün özellikli yeni ürünler haline getirir. Bu nedenle etrafımızda bulunan oluşumlar için geçerli olan fiziksel ve kimyasal kanunlar nano oluşumlar için geçerli değildir. Başlangıçta belirli bir hacme sahip olup yer kaplayan maddeler nano boyutlara bölündüklerinde her biri tek tek başlangıçtaki maddeden farklı ve alışılmadık dışında özellikte yapılar meydana getirirler. Örneğin, nano boyutlu malzemelerin artık optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışları klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Yalçın, 2010). Benzer şekilde, bakırın normal halinin mat iken nano boyutlarda bakır taneciklerinin parlak özellik kazanması örnek olarak verilebilir.

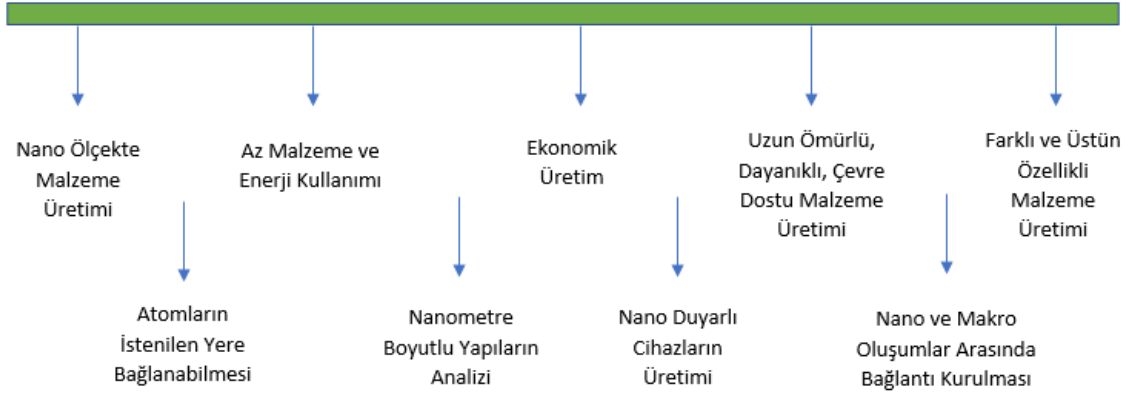
Tablo 2.1’de makro ve nano ölçekli teknolojilere ait özellikler karşılaştırmalı olarak ifade edilmiştir.

Tablo 2.1 Makro ölçekli teknoloji ile nano ölçekli teknoloji arasındaki farklar (Luther, 2006)

Makro Boyutlu Teknolojiler	Nano Boyutlu Teknolojiler
Klasik Sürekli Fizik	Kuantum Fiziği
Katı Hal Özellikleri	Bağlanma Özellikleri
Baskın Kütle Özellikler	Baskın Yüzeysel Özellikler
Geleneksel Malzemeler / Karışımlar	Yeni Bileşikler ve Karışımlar
Klasik Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım	Self Organizasyon ile Kombinasyon
İstatistiksel Topluluklar	Bireysel Parçacıklar
Yeterli Yüksek Enerji Aralığı	Termal Enerji Aralığı Dalgalanmalar
Orta Alan Gücü	Son Derece Yüksek Alan Gücü

Teknoloji ve mühendisliği harmanlayan nanoteknoloji, pek çok alana yönelik ekonomik, uzun ömürlü, sağlam, çevre dostu gibi birçok olumlu özellikleri bünyesinde barındıran çeşitli üretim yöntemlerinin gerçekleştirilmesini mümkün kılan, yeni ve teknolojik nano ölçekte sistemler, aygıtlar ile doğada bulunan mikro boyutlu yapılardan nano boyutlu materyal ve malzemelerin (oldukça küçük boyutlara sahip olup insan gözü tarafından algılanamayan) üretimine ve anlaşılmasına olanak sağlayan hızla gelişen bir teknolojidir.

Şekil 2.2’de nanoteknoloji sayesinde bilim dünyasına giren imkanlar verilmiştir.



Şekil 2.2 Nanoteknolojinin sunduğu imkanlar

2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi

Nanoteknolojinin temelleri henüz nano ve teknoloji kelimelerinin kullanılmadığı çok eski yüzyıllara dayanmaktadır. Bunun en güzel örneği British Museum’da sergilenen MS 4.yy. Roma Dönemine ait olan Lycurgus Kupasıdır. Camdan yapılmış kupaya nano boyutta ilave edilen katkıları (altın partikülleri) nedeniyle kupa farklı ışık koşulları altında yeşil veya kırmızı rengine dönüşmektedir (Şekil 2.3). Bu renk değişimlerinin metal nanoparçacıklarının plasmon uyarımı neticesinde olduğu açıklanmıştır (Atwater, 2007). 9. ve 17. Yüzyıllar arasında İslam Dünyası ve Avrupa’da yaygın olarak kullanılan parlak ve oldukça göz alıcı sırların ve camların yapısında (Şekil 2.4) bakır, gümüş ya da diğer metalik yapıları nanopartiküllerin olduğunu bildirmiştir (Tolochko, 2009).



Şekil 2.3 Roma dönemi’ne ait Lycurgus Kupası



Şekil 2.4 Notre Dame Katedrali'ne ait vitral pencere

Modern nanoteknoloji ve nanomalzemelerin kökleri ise 1959 yılında Nobel ödüllü fizikçi Dr. Richard Feynman'ın Amerikan Fizik Derneği (APS) için düzenlenen senelik toplantıda yaptığı “Bulduğumuz Odamın Altında Sandığımızdan Bol Yer Var” başlıklı konuşmasına kadar uzanmaktadır. Dr. Feynman bu konuşmasında, gelecekteki bilim adamlarının ve mühendislerin atomlardan ve moleküllerden daha karmaşık yapılar inşa edeceğini ileri sürmüştür (Luther, W., 2006).

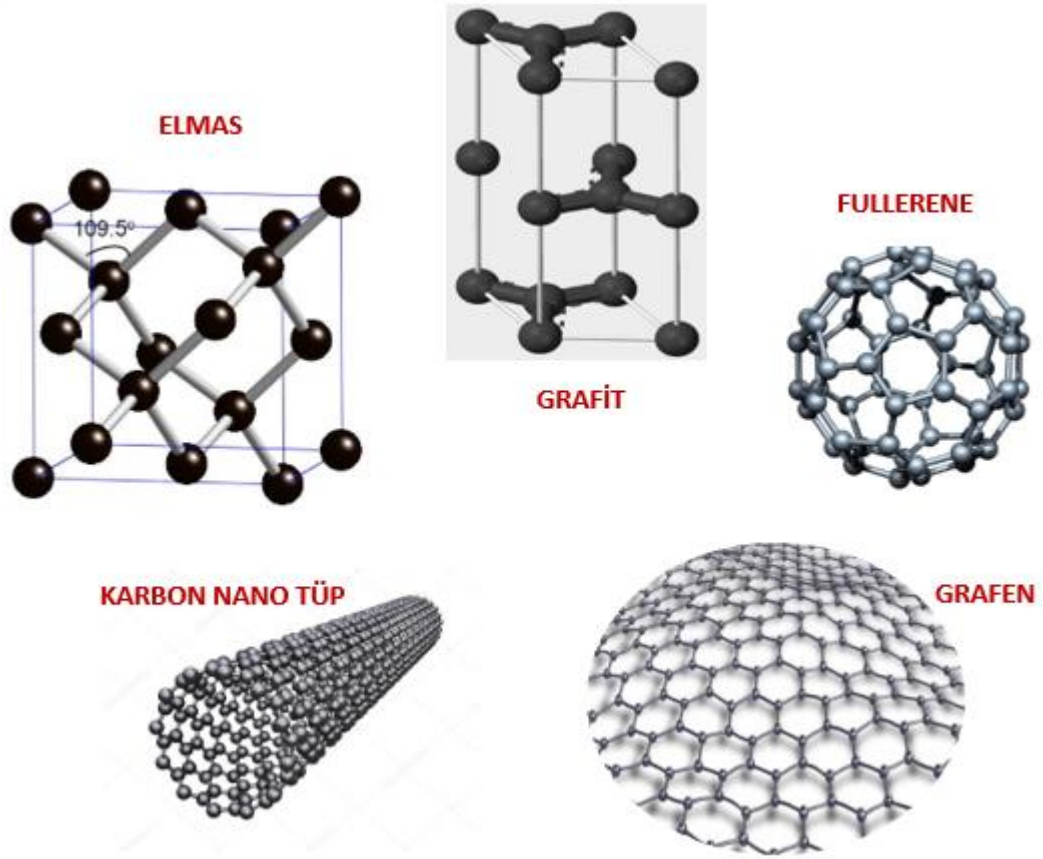
Dr. Feynman'a göre atomik ve moleküler düzeydeki yapılara son derece hassas ve duyarlı aletlerle müdahale edilebilecek ve oldukça küçük ölçeklerde operasyonların yapılması mümkün hale gelecektir. Bunun yanı sıra, küçük ölçeklerde çalışmanın yer çekimi gibi bazı fiziksel kanunları yok sayacağı ve nano boyuttan daha büyük boyutlarda önemsiz olan zayıf kuvvetlerin (Van der Walls) öncelikli hale geleceğini önemle vurgulamıştır (Arıç, 2010).

1974'te Tokyo Bilim Üniversitesi'ne mensup Japon bilim adamı Norio Taniguchi, nanoteknoloji terimini kullanan ilk kişi olmuştur.

1981 yılında IBM, nano ölçekli materyallerin görüntülenmesi için ilk araçlardan biri olan Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) geliştirmekle kalmayıp atomik ölçekte materyalleri manipüle etmek için yeni araçlar araştırmaya başlamıştır. Tüm bu aşamalarda rol oynayan bilim adamları (Binnig, G., ve Rohrer, H., IBM Araştırma-Zürih) yaptıkları başarılı buluşlar sonrasında 1986 yılında Nobel Fizik Odülü'ne layık görülmüşlerdir.

Nanoteknoloji tarihindeki bir başka kilometre taşı, 1990'ların başında Rice Üniversitesi'nde (ABD) Curl, Kroto ve Smalley'nin çalışmasıyla yeni nanoyapılı bir karbon modifikasyonu olan Fulleren veya Buckyballs keşfidir. Fulleren, simetrik şekilde

60 adet karbon atomunun dizilmesiyle elde edilen top şeklindeki yapıdır. Üstün kalite standartlarına sahip fulleren, yaklaşık 1 nm boyutlu, çelikten çok güçlü, plastikten oldukça hafif ve ısı ile elektriği iletim kapasitesi yüksek bir moleküldür. Bu çalışma sayesinde araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almaya hak kazanmışlardır. Fulleren çalışması, 1991 yılında Sumio Iijima isimli Japon bilim insanı tarafından tüp benzeri yapıların (karbon nano tüp) keşfedilmesine yol açmıştır. Karbon nano tüpler, temel olarak grafitle kaplanmış karbonit tabakaları olan karbon atomlarının kenarları bir silindir oluşturmak üzere bağlanmış olan ve fulleren ile oldukça benzer özellikler gösteren tüp şeklinde yapılardır. Elektronik ile malzeme mühendisliğinde üstün özellikleri, muazzam uygulama potansiyelleri nedeniyle asrın buluşu olarak tanımlanmışlardır. Karbon allotroplarına ait görseller Şekil 2.5'te verilmiştir.

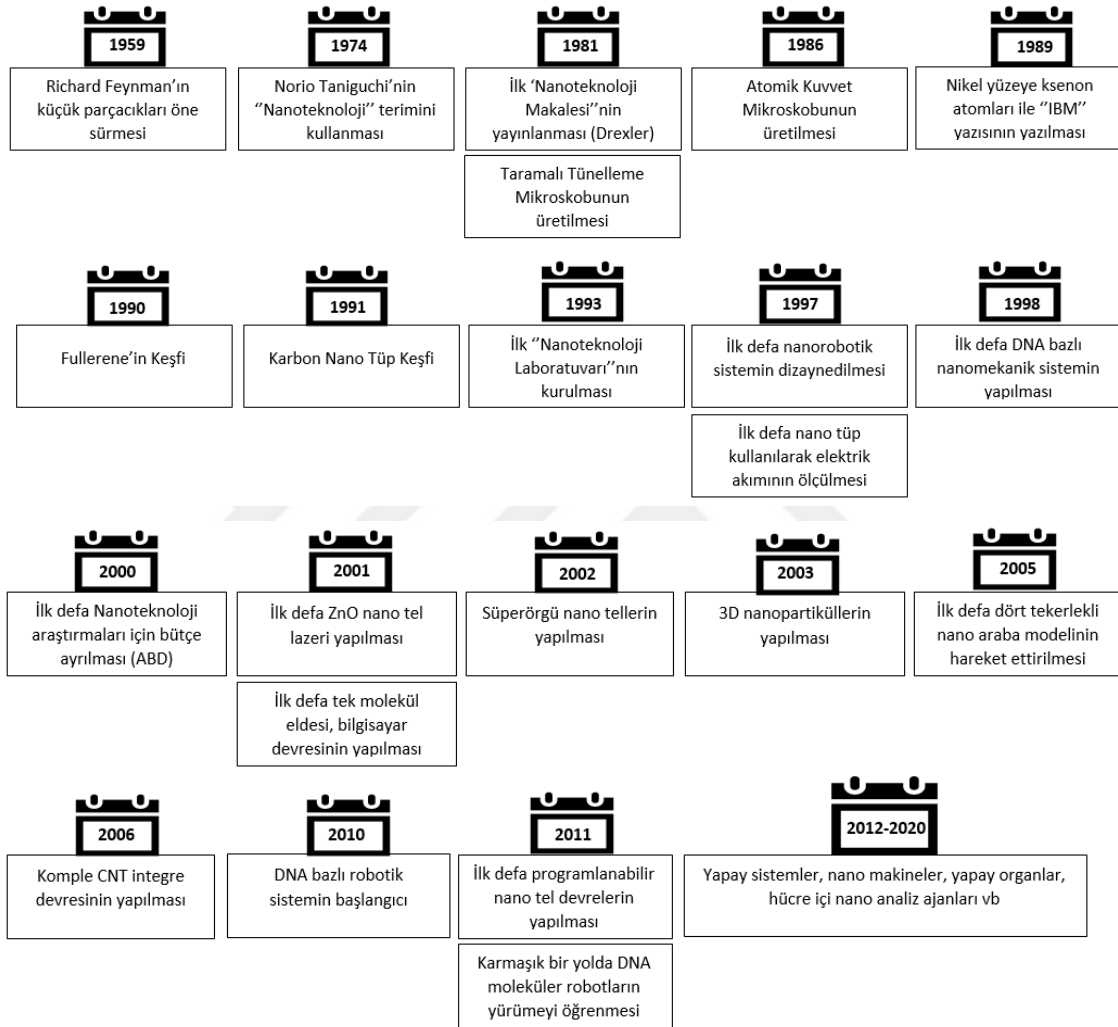


Şekil 2.5 Karbonun allotropları

Nanoteknoloji, yüksek potansiyele sahip olup gelecekte çok büyük bir pazar olma yolunda emin adımlarla ilerlemektedir. Sahip olduğu bu potansiyelden ötürü pek çok devlet bu alanda çalışan girişimcilere çok büyük destekler vermektedir (Ünver, 2016). 2000'li yılların başlarında aralarında Türkiye'nin de bulunduğu bir çok ülke nanoteknoloji alanında çalışmalara önem vermeye başlamıştır. Günümüzde neredeyse her

sektöre damgasını vuran nanoteknolojik ürünler giderek hızlı bir şekilde yayılım göstermektedir. Öyle ki önümüzdeki birkaç yıl içerisinde hücre içi nano analiz ajanları yapılabilecek hastalıklı dokuların tespiti ve iyileştirilmesi yapılabilecek, nano parçacıklar ile çevre kirliliğine karşı önlemlerin alınması sağlanabilecektir (Prasanna, 2007).

Nanoteknolojiye ait gelişmelerin kronolojik sıralaması Şekil 2.6’da görülmektedir.



Şekil 2.6 Kronolojik olarak nanoteknolojideki ilerleme (URL-1; URL-2)

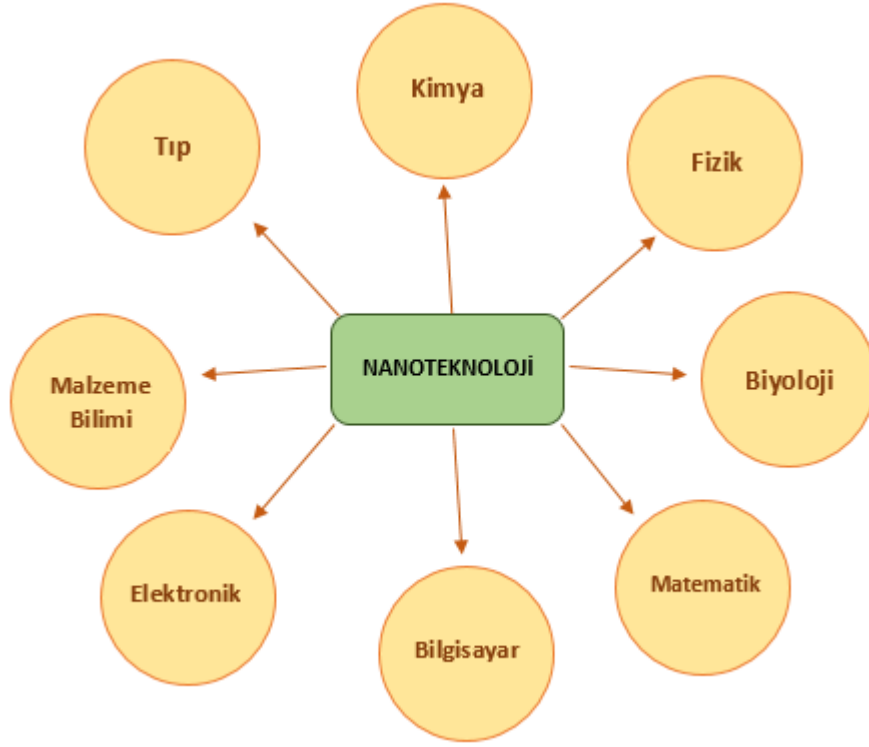
2.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları ve Etkileşimde Olduğu Bilim Dalları

Nano ölçekli malzemelerin sahip oldukları üstün özellikler kullanılarak pazar beklentileri birbirlerinden farklılık gösteren çeşitli alanlara yönelik çığır açan ürünler elde edilebilmektedir. Tablo 2.2’de nanoteknolojik malzemelerin sektör-alan-ürün dağılımları açıkça ifade edilmiştir.

Tablo 2.2 Nanomalzemelerin çeşitli alanlara yönelik uygulamaları

SEKTÖR	ALAN	ÜRÜN
ENDÜSTRİ	Kimya Makine Elektronik Yapı/İnşaat Metal Haberleşme Ambalaj, Kağıt, Plastik, Gıda, Tekstil, Boya	Nanokatalizörler Mikromakineler Optoelektronik Ekipmanlar Kendini Temizleyen İzolasyonlu Malz. Nano Kaplamalar Nano Çipler Anti UV ve Antibakteriyel Ürünler
ENERJİ	Üretim Depolama Dönüştürme	Fotovoltaik Hücreler Güneş Panelleri Kompozit Filmler Hidrojen Depolama Sistemleri
ÇEVRE	Su Islahı Tarımsal Verimlilik Hava Kirliliği	Nanomembranlar, Nano zeolitler, Fotodegradasyon Ajanları, Organizma Algılayıcı Nanosensörler Araç Aksamları İçin Nanomateriyaller
TIP ve SAĞLIK	Hastalık Tanı ve Tedavi Kontrollü İlaç Salınımı/Taşıma Hücre Onarımı/Nano Cerrahi	Medikal Nano Parçacıklar, Kapsüller Nanosensörler Kuantum Parçacıklar, Robotlar
BİLİMSEL ARAŞTIRMALAR	Pozitif Bilimler	DNA Modifikasyonu Yüzey Karakterizasyonu/Yüzey İşlemleri Akıllı Moleküllerin Üretimi

Şüphesiz ki içinde yaşadığımız çağın gereği olarak elektronik sistemler ve bilgisayar destekli teknolojiler nanoteknolojinin ilgili olduğu alanların başında gelmektedir. Üretilen nano ölçekli ürünler (nanoelektronik ürünler) sayesinde elektronik ürünlerin işletim sistem güçleri ve kapasiteleri ile depolama hafızalarının yükseltilmesi hedeflenmektedir. Bilgisayar destekli teknolojilerde en çok başvurulan nanoteknolojik çalışmaların başında ise çiplerin gitgide küçültülmesi ve mikroeletromekanik sistemler (MEMS) boy göstermektedir (Celep, 2007). Nanoteknolojinin yoğun bir şekilde etkileşimde olduğu bilim dalları Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 Nanoteknolojinin etkileşimde olduğu bilim dalları

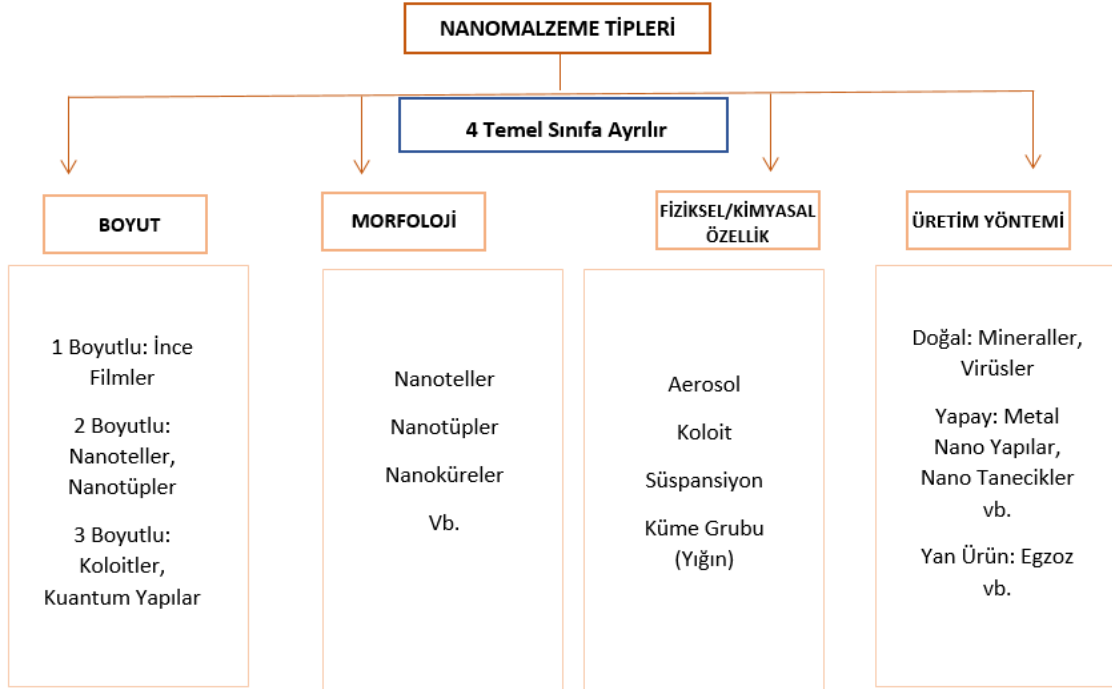
Nanoteknoloji kullanılarak nano boyutlarda ürün elde etmenin iki temel avantajı vardır. Bunlardan ilki, nano boyutlarda bulunan malzemelerin yüzey/hacim oranlarının oldukça yüksek olması neticesinde malzeme yüzeyinde bulunan atom sayısının artması ve malzeme yapısında kolaylıkla değişiklik yapılabilmesidir. İkinci ve en önemli avantajı ise düşük maliyetli, verimi yüksek ve hafif ürünlerin elde edilebiliyor olmasıdır. Bu özellikleri sayesinde nano ürünler savunma, havacılık ve uzay sanayi gibi yüksek maliyet gerektiren alanlara yönelik ekonomik ürünler sunarken beraberinde ürünlere kattığı üstün özellikler ile de ön plana çıkmaktadırlar. Bu sayede, nanoteknolojik ürünlere başvurularak uzay araştırma maliyetleri en aza indirilebilmektedir (Özdoğan vd., 2006).

Son yıllarda özellikle güvenlik ve savunma sektörü ile askeri alanlarda kimyasal ve biyolojik unsurlara karşı ön izleme ve uyarı niteliğinde nanoteknolojik ürünleri geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır. Akıllı silah sistemleri, elektronik savaş kapasitesi, geliştirilmiş kamuflaj ve askeri uniformalar bu anlamda pek çok çalışmanın yapıldığı alanların başında gelmektedir (İlgaz, 2006; Özdoğan vd., 2006). Akıllı askeri kıyafetlerin yapılmasında nano sensörler kullanılmaktadır. Bu sensörler doğrudan kıyafete bağlı oldukları gibi nanogüvenlik araştırmaları kapsamında da geniş uygulama alanlarına sahiptir (Naschie, 2006).

Tüm bu uygulama alanları ve üretilen üstün kabiliyetli ürünler göz önünde bulundurulduğunda nanoteknolojinin hayatımızın bir parçası olduğu ve ilerleyen zaman dilimi içerisinde hayatımızda daha fazla yer alacağı aşikardır.

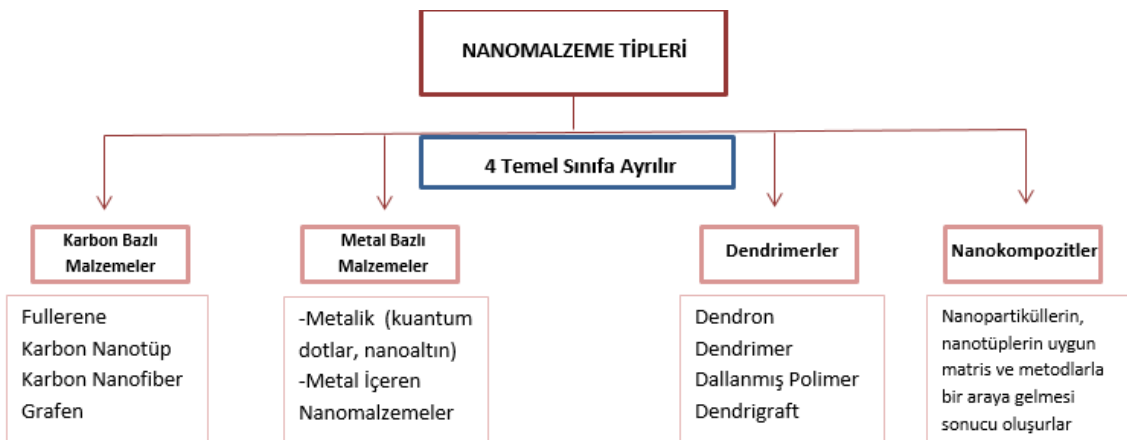
2.4 Nanoteknolojik Malzeme Türleri

Nanomalzemelerin kendi aralarında boyutlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, morfolojilerine ve üretim yöntemlerine göre sınıflandırılması Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Nanomalzeme tipleri (Ünver, 2016)

Nanomalzemeleri yapılarına göre ise 4 temel sınıfta toplamak mümkündür (Şekil 2.9)



Şekil 2.9 Yapılarına göre nanomalzeme tipleri

2.5 Nanopartiküller

Nanopartiküller, nanometre (nm) cinsinden boyutlara sahip ultra ince partiküllerdir. Katı parçacıklardan daha küçük fakat atomlardan daha büyüktürler. Kuantum etkileri sayesinde yeni ve hatırı sayılır fiziksel ve kimyasal özellik gösterdikleri için oldukça fazla dikkat çekmektedirler. Doğal formlarda olduğu kadar insan yapımı formlarda da bulunup metal, karbon, silikon gibi çeşitli malzemelerden oluşabilirler.

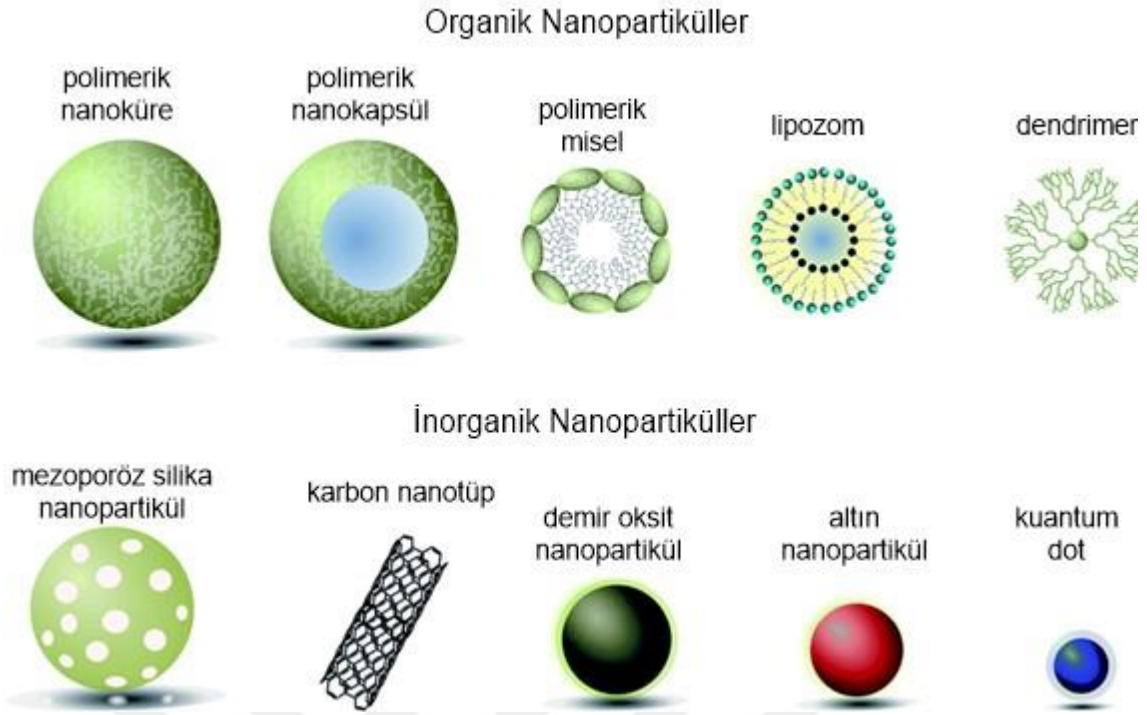
Nanopartiküller temel olarak 3 katmandan oluşurlar; (Sasidharan vd., 2019).

1. Yüzey Tabakası: En dış tabakadır ve küçük moleküller, metal iyonları ve polimerlerin varlığında aktif olabilir.

2. Koruyucu Kabuk Tabakası: Sandviç tabakası da denilmektedir. Nanopartikülün yapısına elektrostatik ve sterik özellik kazandırdığı gibi onu yığılmalara karşı korumaktadır.

3. Çekirdek Tabaka: Nanoparçacığın en önemli kısmıdır. Parçacığa ait tüm dikkate değer özellikler burada depolanır.

Nanopartiküllerin, geleneksel formlarına kıyasla daha fazla kimyasal reaktivite göstermelerinin nedeninin daha büyük bir yüzey/hacim oranına sahip olmalarından kaynaklandığı görülmüştür (Geetha vd., 2017). Nanopartiküllerin aktiviteleri şekillerine, boyutlarına, yüzey bileşimleri ile atomlar arası dizilimlerine göre değişiklik göstermektedir. Yapılarında, küçük boyutları ve geniş yüzey alanları sayesinde üstün mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikleri barındırdıkları için bu partiküllere olan ilgi elektronik, kimya veya makine endüstrisindeki süper iletkenler, katalizör, ilaç taşıyıcı, sensör, manyetik malzemeler, pigment, yapısal ve elektronik malzeme uygulamalarındaki kullanımıyla artmaktadır (Okuyama ve Lenggoro, 2003). Şekil 2.10'da çeşitli nanopartikül yapıları görülmektedir.



Şekil 2.10 Çeşitli nanopartikül formları (URL-3)

2.5.1 Metal Oksit Nanopartiküller

Metal oksit tabanlı nanopartiküller üstün özelliklerinden dolayı gelişen teknolojinin de yardımıyla özellikle son yıllarda oldukça ilgi çeker hale gelip birçok bilim dalının konusu içerisine dahil olmayı başarmışlardır. Metal oksit nanopartiküller, metallerin çok fazla ve kolaylıkla oksit bileşiği yapabilme özelliklerinden dolayı büyük bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Üretilen her bir nanopartikülün kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bunun bir sonucu olarak metal oksit bazlı nanopartiküllerin üretim uygulamaları sayesinde hemen her sektöre yönelik yeni ürünlerin gelişimi hız kazanmıştır.

Günümüzde yaygın olarak nanopartikülleri üretilip çeşitli uygulamalarda kullanılan metal ve metal oksitleri; altın, gümüş, bakır, zirkonyum, kadmiyum, magnezyum, alüminyum, demir, titanyum, platin, paladyum, TiO_2 , ZnO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_3O_4 , ZrO_2 , In_2O şeklinde sıralamak mümkündür (Iravani, 2011; Ng vd., 2013).

Farklı boyut, şekil ve morfolojide üretilen birçok metal nanopartikül, kimyasal ve biyosensör üretim çalışmalarında, katalizör sentezinde, elektronik cihaz bileşeni hazırlamada, görüntüleme sistemlerinde, medikal ve çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır (Arslan ve Sargin, 2018). Aynı zamanda, metal nanopartiküller büyük yüzey alanı/hacim oranına sahip olduklarından dolayı iyi antimikrobiyal özellikler

sergilemektedirler. Bunlar çeşitli mikroorganizmaların büyüme inhibitörü olarak kullanılabilirler. Nanomateryallerin daha etkili olmaları biyomateryal ve tıp gibi farklı alanlarda kullanımlarını kolaylaştırmak için modifiye edilmeye olanak tanır (Oyar, 2014).

2.5.2 Metal/Metal Oksit Nanopartiküller

Metal/metal oksit nanopartikül yapılarının kimyasal ile fiziksel özellikleri bileşenlerin kendi aralarında kompozisyonu değiştirilerek istenilen formata getirilebilir. Bu nano kompozisyonların, birleşme/ayırma derecesi ve yüzey yapısı, nano malzemelerin kimyasal reaktifliği ve katalitik aktivitesi üzerinde belirleyicidir. İkili ya da çoklu metal içeren sistemlerde nano malzemelerin özellikleri aynı zamanda malzemelerin kimyasal kompozisyonuna ve atomların düzenlenmesine de bağlıdır. Bu durum, nano kompozisyonun elementel kompozisyonunu, sentez operasyon koşullarını ve atomların diziliş konfigürasyonunu manipüle ederek çok farklı özellikte nanopartikül sentezini mümkün kılar. Böylece, kombine olmuş nanopartiküller kendisini oluşturan metallerin saf partiküllerinden farklı özellikler gösterebilir. Nano kombinasyonların bu çok yönlülüğü, biyo tanıma, ilaç salınımı, biyosensörler ve katalitik sistemler gibi çeşitli alanlarda kullanımlarının önünü açmıştır. Sinerjik etki bazen kombine nano yapıların kullanıldığı katalitik sistemlerde gözlenebilmektedir. Katalizör sistemlerinde komşu metal atomlarının karşılıklı etkisi sinerjik etkilere yol açabilmekte ve genelde tek atomlu sistemlere göre nano alaşımli sistemler daha iyi katalitik aktivite gösterebilmektedir (Arslan ve Sargın, 2018).

2.6 Nanopartikül Üretim Yöntemleri

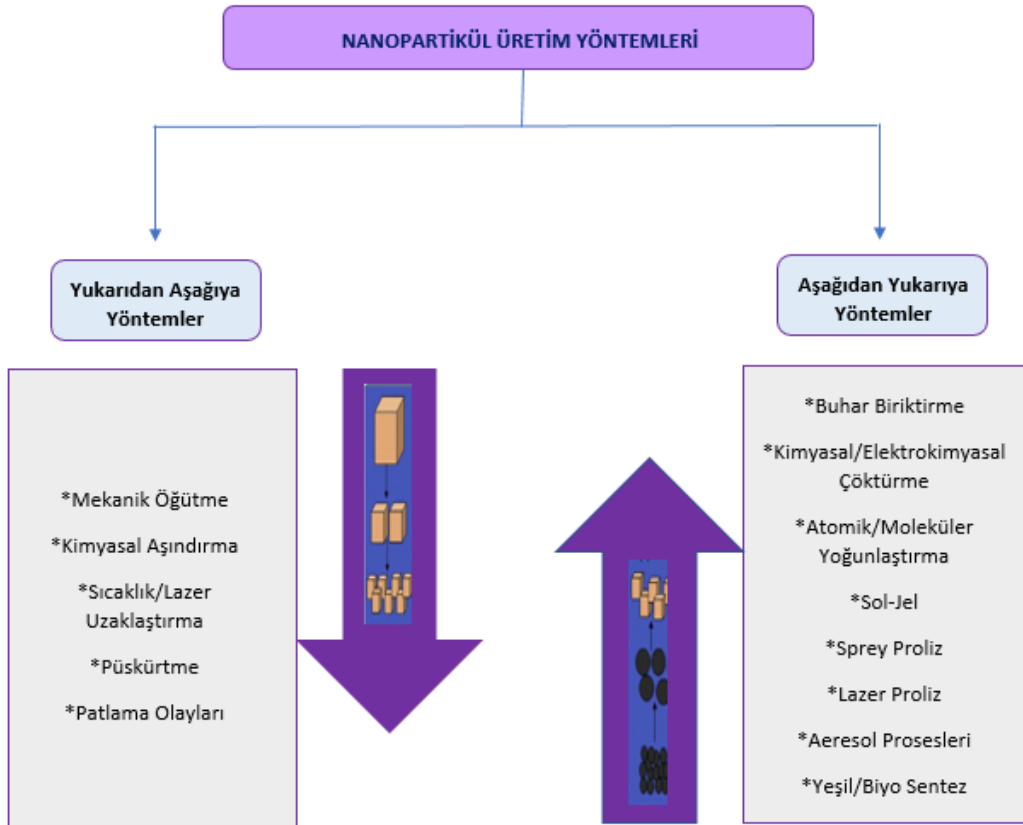
Nanopartiküller için literatürde birden fazla üretim yöntemi olduğu bildirilmektedir. Üretim yöntemi, bir nanomalzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (boyut, şekil, stabilite) ile uygulama alanına yön veren en kilit noktadır. Bu nedenle nanomalzeme üretilmeden önce doğru ve uygun yöntemin belirlenmesi oldukça önem taşımaktadır. Nanoparçacıkların sentezi için kullanılan çeşitli yöntemlerde temel olarak iki yaklaşım söz konusudur;

- **Yukarıdan Aşağıya Sentez Metodu:** Bu yöntem, büyük bir parçacığın nanoparçacık olarak kullanılabilen daha küçük parçacıklar haline gelebilmesi için dışarıdan oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duyan kimyasal ya da mekanik proseslerin uygulanması esasına dayanır. En çok tercih edilen yöntemler arasında kırma, öğütme, aşındırma, kimyasal

buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri yer alır. Bu yaklaşım metal bazlı nanoparçacıkların ve seramik nanoparçacıkların üretiminde kullanılmaktadır.

- **Aşağıdan Yukarıya Sentez Metodu:** Bu yöntem, karmaşık bir parçacığın üretimi için birkaç küçük parçacığın birleştirilmesine dayanır. Temel olarak, kendi kendini organize etme, organik/inorganik sınır yüzeyleri ve molekül sistemlerinin hazırlanan yüzeylere seçici kimyasal veya fiziksel olarak birleştirilmesi ilkelerini kullanır (Luther, 2006). Aynı zamanda geliştirme (inşa etme) süreci olarak da bilinir. Bu yöntemde, daha büyük partiküllerin sentezi için atomlar, moleküller ve nanopartiküller gibi küçük partiküller yer alır. Bu anlamda yeşil sentez, biyokimyasal sentez ve sol-jel yöntemlerine sıklıkla başvurulur. Bu yaklaşım özellikle metal oksit nanoparçacıkların ve metal nanokürelerin üretimi için kullanılmaktadır (Sasidharan vd., 2019).

Bu anlamda Şekil 2.11’de nanopartiküllerin üretim yöntemleri özetlenmiştir.

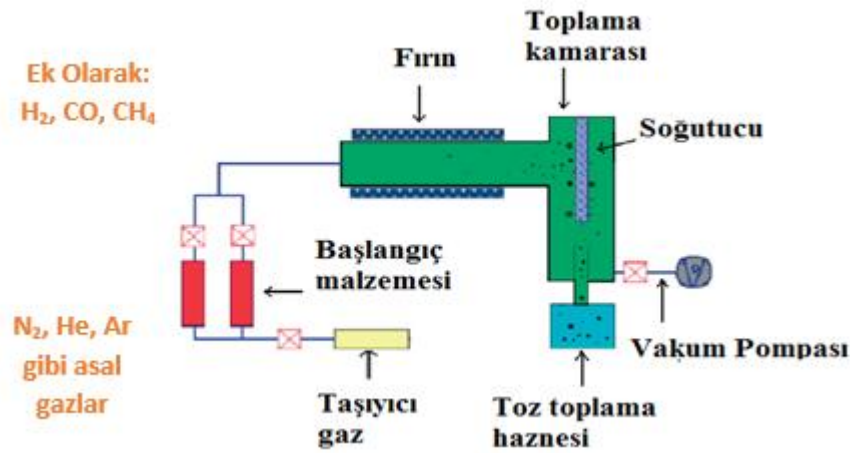


Şekil 2.11 Nanopartikül üretim yöntemleri

2.6.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (CVC) Yöntemi

Nano parçacık üretiminde sıklıkla başvurulan kimyasal sentez yöntemlerinden biri 1994 yılında Almanya’da geliştirilen kimyasal buhar yoğunlaştırma (Chemical Vapour Condensation, CVC) yöntemidir. Tek seferde yüksek oranda nano partikül eldesi için oldukça elverişli olan bu yöntem aynı zamanda neredeyse her türlü malzemeye uygulanabilir olduğundan dolayı başlangıç malzemesi olarak kolay ulaşılabilir ve ekonomik malzemeler kullanılıp yüksek verimli, oldukça saf ve yüksek performanslı nano katılar elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Yöntem buharlaşma, piroliz/homojen çekirdekleşme, kristalleşme ve toplama olmak üzere 4 adımda gerçekleşir. Şekil 2.12’de kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yöntemine ait düzenek sistemi gösterilmiştir. Yöntemin temeli, gaz fazına geçen malzemenin sıcaklık ile parçalanarak nano partiküle dönüşmesine dayanır. Elde edilen parçacıkların boyutu ve şekli gibi önemli karakteristik özellikleri taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin ayrışma sıcaklığı gibi parametreler başta olmak üzere çeşitli parametrelerden etkilenir (Ateş ve Bahçeci, 2015).



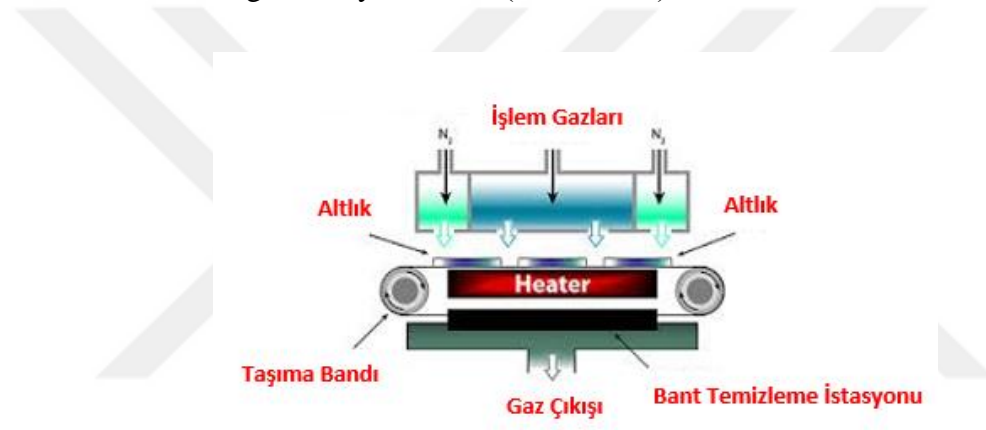
Şekil 2.12 Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yöntemine ait düzenek sistemi (Gürmen ve Ebin, 2008)

2.6.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi, gaz formunda bulunan bir maddenin taşıyıcı bir gaz, inert gazlar ve yüksek sıcaklık altında kimyasal reaksiyona girerek katalizör olarak belirlenen sıcak altlıklar üzerinde buhar olarak biriktirilmesi ve bu buharın altlıklar üzerinde film tabakası şeklinde katı halde çökmesi/toplanması, ısıtılmış malzeme yüzeyinin katı ile kaplanması ilkesine dayanır.

Reaksiyon sonucu açığa çıkan istenmeyen ürünler Şekil 2.13'te gösterildiği gibi buhar şeklinde sistemden uzaklaştırılır. Sonucunda, yüksek saflık ve iyi özelliklere sahip toz malzeme, bulk malzeme ya da nano malzemeler üretilmektedir.

Bu yöntem kullanılarak yapılan proseslerde yüzeyde biriktirme hızı oldukça yüksektir. Genellikle bir malzeme üzerine ince film kaplanması adına yarıiletken sanayinde sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Ayrıca, üretilen ince filimler kalınlık ve madde miktarı açısından bakıldığında oldukça homojen bir dağılıma sahiptir. Sistemde gerekli olan gaz akış hızı, biriktirme süresi, basınç ve sıcaklık gibi parametreler kontrol edilerek nano metrik ölçüde malzeme üretilir. Yöntemin önemli bir dezavantajı ise sistem gereği kullanılan bazı gazların zehirli ve yanıcı olmaları neticesinde bertaraf edilirken ekstra filtreme sistemine gerek duyulmasıdır (Ünlü, 2018).



Şekil 2.13 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemine ait düzenek sistemi

2.6.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol-Jel yöntemi, aşağıdan yukarıya bir yaklaşım kullanılarak koloidal nanoparçacıkların hazırlanması için kullanılan bir yöntemdir. Yöntemin temeli, süspansiyon halinde bulunan ve katı metal tuzlarını içeren sıvı bir fazın belirlenen optimum ortam koşulları ve hızlandırıcı ilaveler yardımı ile katı bir jel oluşturmasına dayanır.

Sol-Jel yönteminden membran, fiber, optik sensör, kimyasal cihazlar için yeni materyallerin üretimi ile seramik imalatında, nükleer ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır (Onar, 2018). Ayrıca proses sayesinde oda sıcaklığında, yüksek sıcaklık koşullarına ihtiyaç duyulmadan inorganik oksit maddelerden istenilen özelliklere sahip camlar elde edilebilmektedir (Brinker ve Scherer, 1989).

Sol-Jel yöntemi 4 ana basamaktan oluşmaktadır. Bu adımlar;

- Ön başlatıcı malzeme tipine göre alkol ya da su bazlı, organik asit CH_3COOH (asetik asit), inorganik asit HNO_3 (nitrik asit), HCl (hidroklorik asit), HF (hidroflorik asit) ya da bazik NH_4OH (amonyum hidroksit) karakterli katalizör bulunduran bir çözelti içerisinde ön başlatıcı olarak bulunan metal tuzları ya da alkoksitlerin kademeli bir şekilde hidrolizi
- Hidroliz sonucu ortamda kalan metalden metal oksit bağlarının oluşumu ile monomer polimerizasyonunun başlaması
- Taneciklerin büyümesi ile jelleşmenin başlaması ve ağ yapısının oluşması
- İlave işlemler (yaşlandırma vb.) uygulanarak ya da ortam parametreleri değiştirilerek (sıcaklık, pH vb.) istenilen yapı ve büyüklükte malzemelerin elde edilmesi

aşamalarını kapsamaktadır.

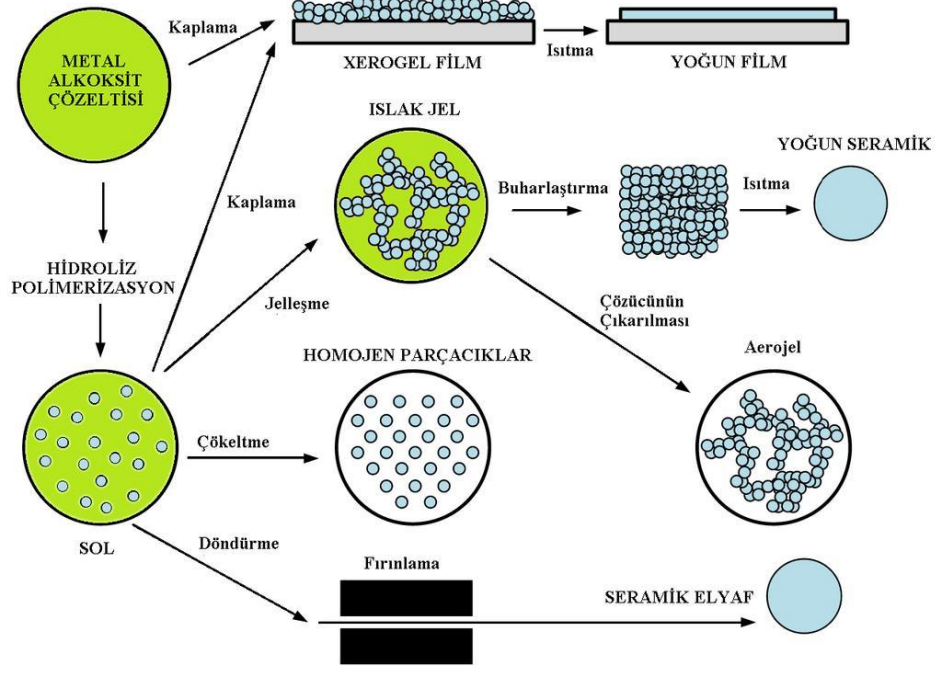
Sol-Jel yönteminin avantajları;

- Düşük sıcaklıkta çalışıldığı için ekonomik olmanın yanında malzemenin termal anlamda bozunmasının da önüne geçilir
- Yüksek saflık ve homojenliğe sahip ürünler elde edilir
- Her basamağın kendi içinde kontrolüne imkan sunduğu için istenilen özelliklerde (şekil, boyut vb.) geniş yelpazede ürün elde edilebilmesine olanak tanır
- Sistemin uygulanması için basit bir düzenek kurulması yeterlidir

Sol-Jel yönteminin dezavantajları;

- Büyük ölçekli üretime izin vermez
- Çok aşamalı sisteme sahip olduğu için işlem süresi uzundur
- Üretilen tozların maliyeti yüksektir

Şekil 2.14'te Sol-Jel yöntemine ait uygulanma prosesi gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Sol-Jel yöntemi uygulanma prosesi (Ateş ve Bahçeci, 2015)

2.6.4 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem kullanılarak yapılacak sentezde başlangıç maddesi ve çözücü otoklav sistemine (Şekil 2.15) konularak düşük işlem sıcaklığı altında tepkimeye sokulur. Bu yöntem, kapalı sistem içerisinde gerçekleştiği için ortamda yüksek basınç söz konusudur. Bunun bir getirisi olarak, uygulanan proses sonunda tanecik yapıları kontrol edilebilecek düzeyde ve oldukça küçük boyut aralığına sahip nano partiküller toz formda elde edilebilmektedir (Tok vd., 2007).

Sistem düzeneği oldukça basit olup hidrotermal yöntemlerde çözücü olarak aynı zamanda katalizör görevi de gören su kullanılmaktadır. Organik çözücülerin kullanıldığı yöntem ise solvotermal yöntem olarak isimlendirilir. Temeli başlangıç malzemesinin çözücü içerisinde yüksek basınç altında çözünmesine dayansa da bununla birlikte sıcaklık, pH gibi diğer ortam koşulları değiştirilerek de hedefe kolayca ulaşılabilir ve partiküllerin yapısı (susuz, kristal, amorf) ile boyutları istenildiği gibi şekillendirilebilir. Saf oksit tozlarının üretiminde de oldukça önemli bir yere sahip olan bu yöntemde partikül boyutları sıcaklık ile partikül şekilleri ise başlangıç malzemesi ile kontrol edilebilmektedir (Somiya ve Roy, 2000).

Üretilen partiküller nano boyutlu, homojen dağılıma sahip, oldukça saf, yüksek kristal özellik gösteren ve düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için az da olsa hidroksil ve alkil grupları içeren malzemelerdir. Yüzeylerinde buldukları bu gruplar sayesinde apolar veya

polar çözücü sistemleri içerisinde kolaylıkla reaksiyon vererek şeffaf ince film hazırlanmasına elverişlidirler.



Şekil 2.15 Hidrotermal reaktör

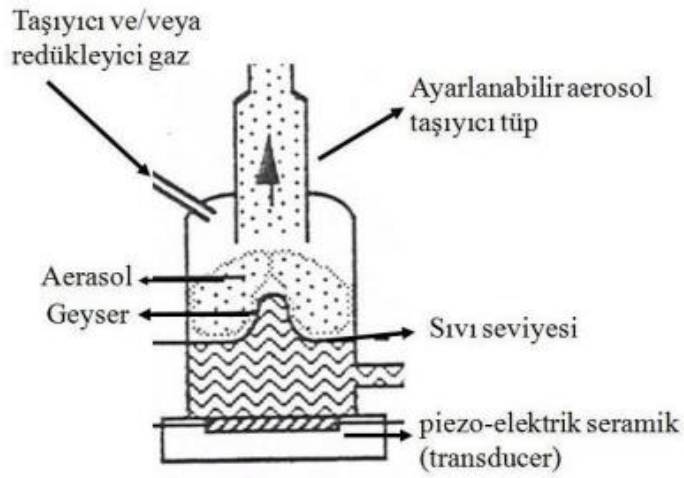
2.6.5 Elektrokimyasal Sentez Yöntemi

Elektrokimyasal sentez yönteminde katı yüzeylerde inorganik depozitler meydana getirilerek yüzeyin kaplanması söz konusudur. Yöntem, analit metalin anotta okside olması ile çözeltiliye geçen metal iyonlarının katoda göç ederek indirgenmesi sonucunda oksidasyon basamağı sıfır olan metalin oluşmasına dayanır. Toz haldeki metalik parçacıklar için de sıklıkla kullanılan bu işlem esnasında istenmeyen metal tozlarının (yan ürün) oluşumu ve aglomerasyonun önüne geçilmesi adına çeşitli stabilizörler (amonyum tuzları gibi) kullanılmaktadır. Yöntemin avantajları arasında elde edilen parçacık boyutunun, akım yoğunluğunun değişimi ile basitçe kontrol edilebilmesi, yüksek verim ve kolay izalasyon sayılabilir (Reetz ve Helbig, 1994).

2.6.6 Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi

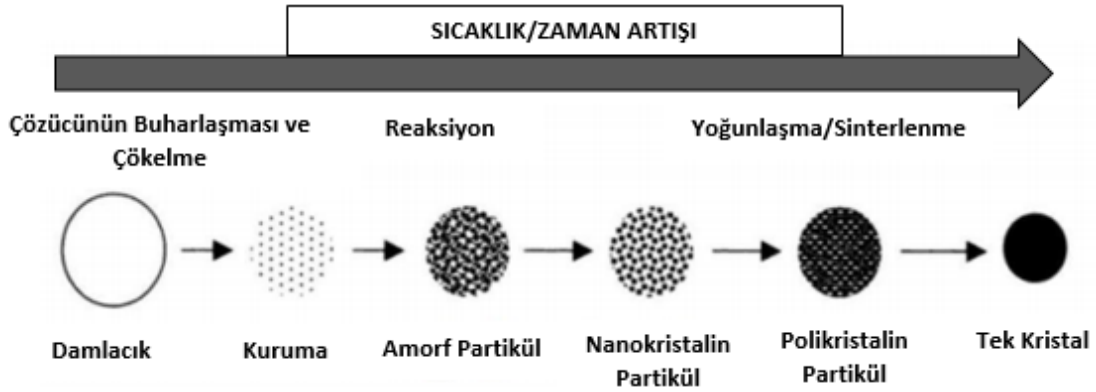
Toz üretim teknolojisi açısından oldukça önemli bir yere sahip olan ultrasonik sprey piroliz (USP) yönteminin temeli, aerosol oluşumuna dayanır. Aerosol oluşumu yüksek frekanslı ultrasonik dalganın (100 kHz-10 MHz) gaz-sıvı ara yüzeyine gönderilmesine dayanan basit bir yöntemdir (Tsai vd., 2004). USP yönteminde ilk olarak ultrasonik atomizör tarafından yüksek saflıkta üretilecek metal tuzlarını içeren başlangıç çözeltilisinin atomizasyonu ile birbirinden ayrık aerosol formlu damlacıklar oluşur. Açığa çıkan bu damlacıklar taşıyıcı gaz yardımı ile ısıtılmış bölgeye geçerler. Bu sırada sıcaklığın etkisiyle çözücü buharlaşarak damlacıktan uzaklaşır ve damlacık boyutunda çekilme meydana gelir. Uygun süre içerisinde ısıtılmış bölgede bekleyen damlacığın termal

parçalanma ile dönüşümü başlar ve sonucunda faz değişiminin kontrolü ile katı formda çökme olayı gerçekleşir. Aerosol oluşum mekanizması Şekil 2.16’da gösterilmiştir.



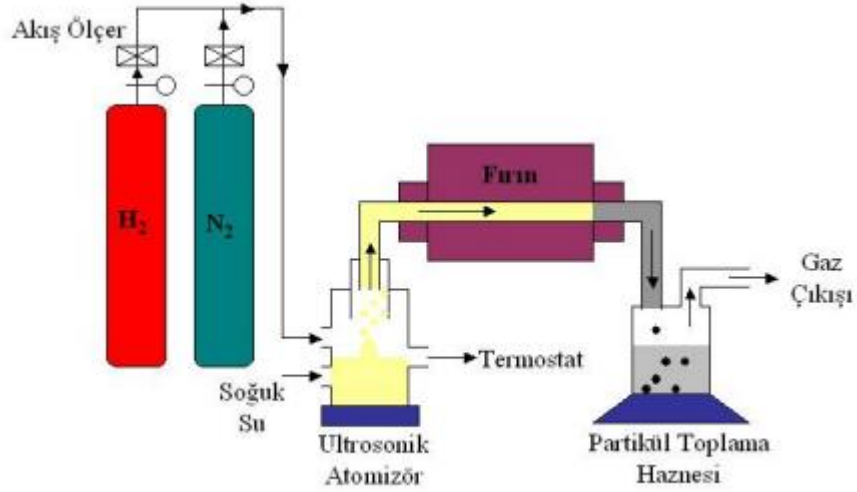
Şekil 2.16 Aerosol oluşum mekanizması (Gençer, 2009)

USP yöntemi kullanılarak elde edilen taneciklerin boyutu; damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltisinin özelliklerine, sıcaklık, ısı bölgede bekleme süresi ile atomizörün frekansına bağlı olarak değişim göstermektedir (Jokanovic vd., 2004). Şekil 2.17’de sıcaklık ve zamana bağlı olarak ultrasonik spreylendirme yöntemi ile kristal elde etme aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.17 Ultrasonik spreylendirme yöntemi kristal elde etme aşamaları (Gençer, 2009)

Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek derecede sıcaklığa maruziyet sonucunda büyük ve yoğun partiküllerin oluştuğu, aksine kullanılan ultrasonik atomizör frekansının artmasıyla da partikül boyutunda küçülmenin meydana geldiği (Ebin, 2007) ve partikül boyutu ile başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun doğru orantılı olduğu kanıtlanmıştır (Wang vd., 2008). Yönteme ait düzenek Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18 Ultrasonik spre piroliz düzeneği (Gençer, Ö., 2009)

Bu yöntem kullanılarak ekonomik ve basit bir şekilde çözeltilerden aglomere olmamış, oldukça geniş aralıkta değişen kimyasal boyuta, bileşime ve morfolojiye sahip, küresel, nano boyutlu metalik bileşiklerin toz ve ince film halinde kontrollü bir şekilde üretilmeleri mümkündür (Gürmen ve Ebin, 2008).

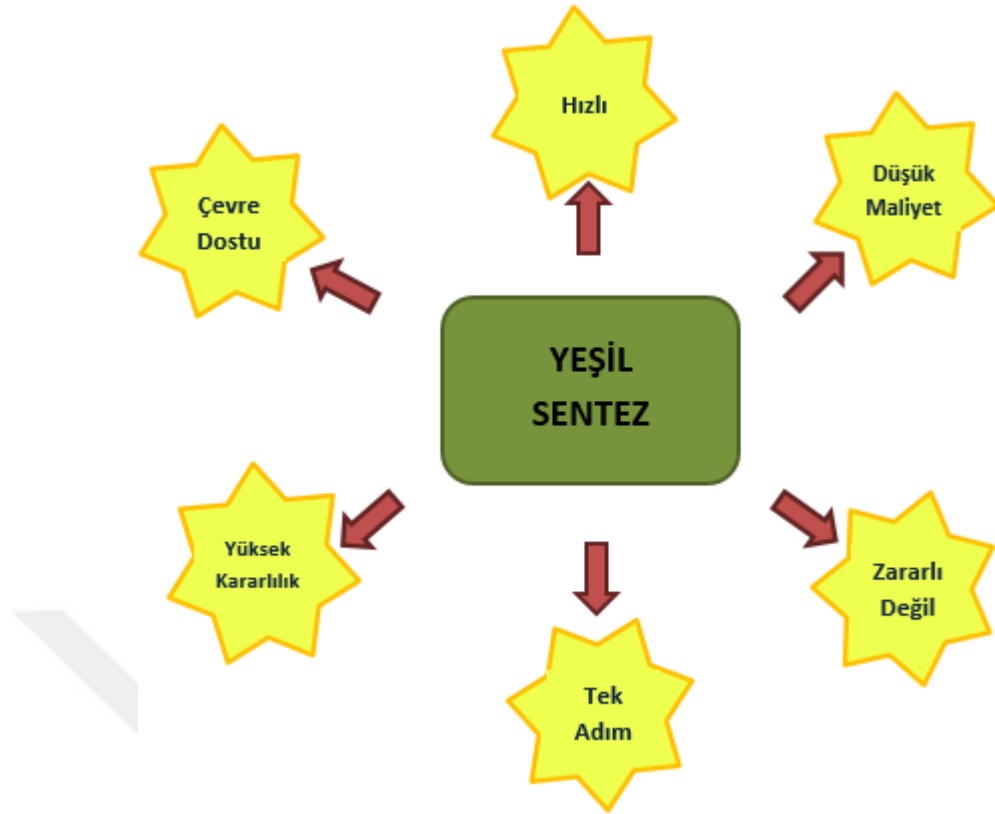
2.6.7 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme yönteminde nano boyutta elde edilmek istenen metalin tuzuna ait çözelti ile çöktürücü ve stabilize edici ajan çözeltisi belirlenen oranlarda karıştırılır. Reaksiyonun tamamlanabilmesi için uygun pH, sıcaklık ve zaman dilimi altında karıştırma işlemi uygulanır. Oluşan nano partiküller süzme işlemi ile alınarak birkaç kez santrifüj altında yıkandıktan sonra etüve alınırlar. Son olarak optimum sıcaklık altında kül fırınında kalsinasyona uğratılırlar.

Oldukça ekonomik ve kolay uygulama prosesine sahip olan kimyasal çöktürme yönteminde uygulanan başlangıç sıcaklığı, pH, karıştırma süresi ve kalsinasyon sıcaklığının kristal büyüklüklerinde ve parçacık yapısı ile çaplarında önemli rolü bulunmaktadır.

2.6.8 Biyosentez/Yeşil Sentez Yöntemi

Günümüzde, metal nanoparçacıkların yeşil sentezi, nanobilimin ilginç bir konusudur. Üstün özellikli ürünlerin üretimine kolaylıkla olanak sağlayan yeşil sentez yöntemine ait avantajlar Şekil 2.19'da özetlenmiştir.



Şekil 2.19 Yeşil sentezin avantajları

Yapılan pek çok çalışma doğrultusunda nanoparçacıkların sentezinde kullanılan ve bitkilerin kullanıldığı yeşil sentez yönteminin, insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ortadan kaldıran, alternatif ve çevre dostu bir yöntem olduğu öne sürülmüştür.

Son yıllarda birçok bitkinin farklı parçaları indirgeyici ajanlar olarak işlev gören alkaloidler, flavonoidler, fenoller, terpenoidler, alkoller, şekerler ve proteinler gibi metabolitleri içerdiklerinden nanopartiküllerin biyosentezi için kullanılmıştır. Aynı zamanda gruplar iyi bir kaplama maddesi (nanopartikülleri sararak özelliklerini artırırlar) ve stabilize edici görevi de görürler.

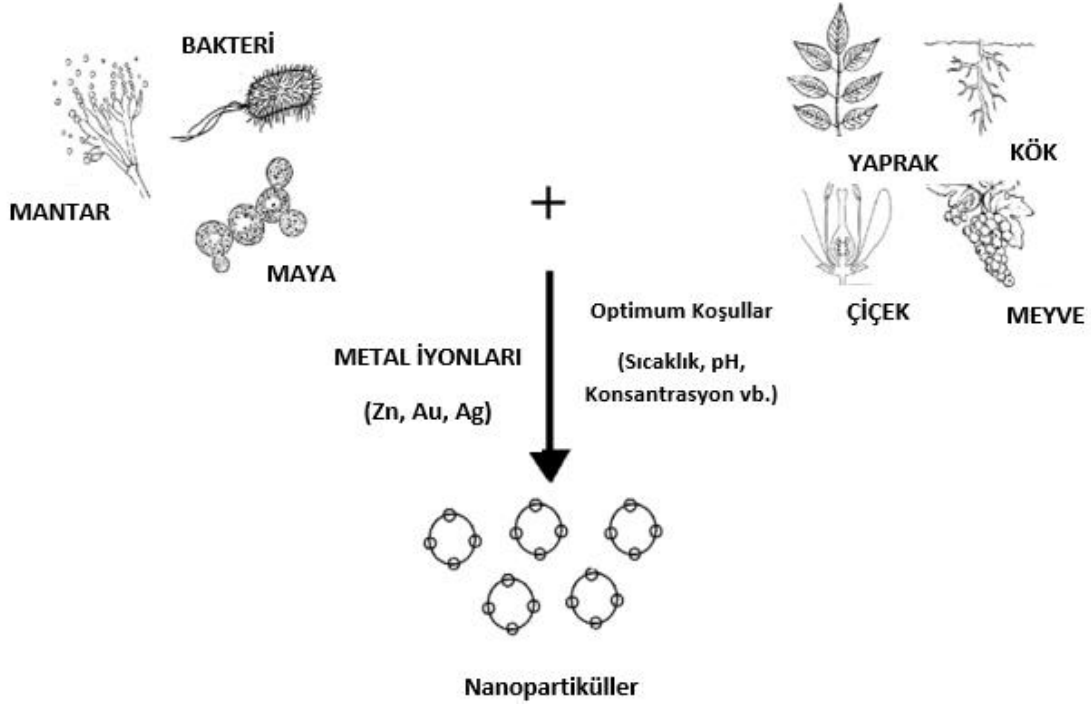
Bu nedenle araştırmacılar dikkatlerini, nanoparçacıkların sentezi için yapraklarında, çiçeklerinde veya köklerinde aroma veya renk olan yani metal iyonlarını metal nanoparçacıklarına indirgeyecek kimyasalları içeren tüm bitki türlerine odaklamışlardır.

Nanopartikül üretiminde uzun zamandır kullanılan fiziksel, kimyasal teknolojiler sayesinde yüksek çözünürlüklü, istenilen küçüklükte partiküller, kısa sürede üretilebilmesine rağmen toksik içeriklerinin yüksek olması, partikül kararlılıklarının iyi olmaması ve kullanılan teknolojilerin pahalı olması nedeniyle daha çok yeni

teknolojilerin araştırılması gerekmektedir (Narayanan ve Sakthivel, 2010). Günümüzde daha ucuz, çevre dostu, toksik etki yaratmayan biyolojik yöntemlerin yer aldığı “yeşil nanoteknoloji” ön plana çıkmaktadır (Bar vd., 2009). Nano sentez çalışmalarının çoğunda elde edilen nano yapıların belirli bir büyüklüğe ve morfolojiye sahip olmaları hedeflenmektedir. Klasik sentez yöntemleri ile nanopartiküllerin istenilen büyüklük ve morfolojide sentezlenebilmeleri mümkün olmasına rağmen bu yöntemlerin sahip oldukları dezavantajlar nedeniyle yeşil nanoteknoloji ile daha ekonomik, basit ve toksik madde içermeyen yöntemler araştırılmaktadır. Yeşil nanoteknoloji, atık ürünler problemini azaltan, insan sağlığına zararı olmayan, kolay uygulanabilir yöntemleri, nanoteknoloji bilimi kapsamında araştıran çalışma yöntemleri olarak ifade edilmektedir (Duncan, 2011). Yeşil nanoteknoloji kapsamında özellikle yeşil bitki ekstraktları ve mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Bitki olarak genellikle çok kolay temin edilebilen ve bol miktarda bulunabilen bitkiler kullanılmakta ve elde edilen nanopartiküllerinin daha stabil olduğu bilinmektedir (Thombre vd., 2014). Bitkileri kullanarak nanoparçacık sentezi geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlere bir alternatif olup; nanopartiküllerin biyolojik sentezinin sadeliği, çevre dostu olması ve geniş antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle önem kazandığı bilinmektedir. Metal nanotaneçiklerin klasik sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun olmaması gibi birçok dezavantaj içermektedir.

Yöntemin temeli, bir metal tuzunun bitki ekstraktı ile karıştırılması ve oda sıcaklığında birkaç saat süreyle inkübasyona tabi tutulduktan sonra, metal tuzunun ilgili nanoparçacıklara indirgenmesine dayanmaktadır. Yöntemin şematik olarak gösterimi Şekil 2.20’de ifade edilmiştir.

Bu teknik kullanılarak sentezlenen nanoparçacıklar, antimikrobiyal uygulamalarda, biyosensörlerde, toksik bileşiklerin ve böcek öldürücülerin parçalanmasında ve atık su tesisleri gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Sasidharan vd., 2019).



Şekil 2.20 Yeşil sentez yöntemi ile nanopartikül üretim aşamaları

2.7 Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri

Gelişen ve büyüyen nanoteknoloji sayesinde hayatımızın bir parçası haline gelmiş olan nanopartiküller oldukça küçük boyutlara sahip olmanın yanında yüksek reaktivite davranışı göstermektedirler. Nanoteknoloji ile nano boyuta indirgenen son ürün nanopartiküller, kendilerini oluşturan bileşenlerin manipüle edilmesiyle üretildikleri için tamamen farklı elektriksel, optik, mekanik özellikler sergilemektedirler.

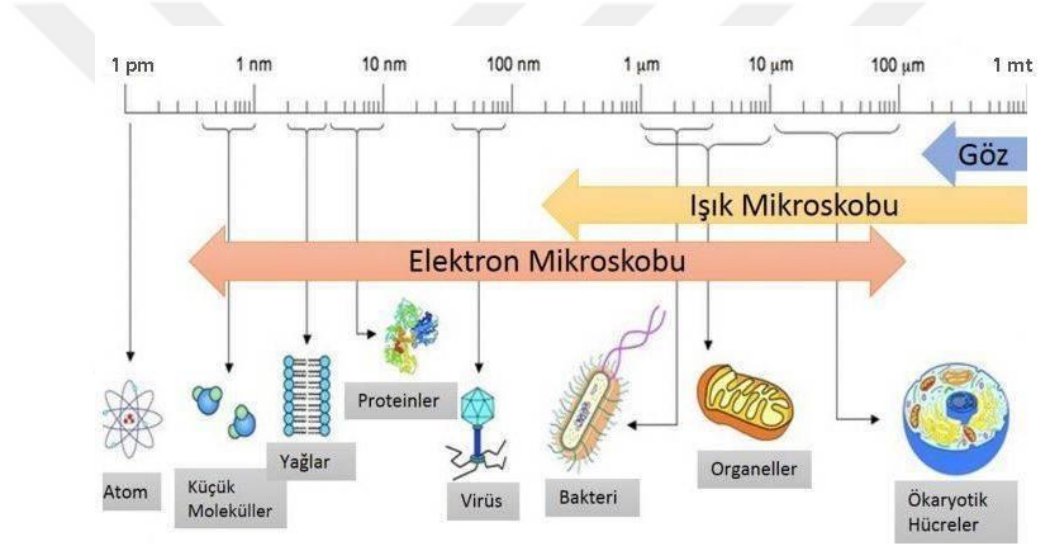
Nanomalzemelerin karakterizasyonu, malzemenin gelişimini kontrol etmek ve üretim faaliyetlerine yön vermek açısından tüm aşamalar adına önemli bir yere sahiptir. Farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak nanopartikülün tespit edilen şekil, morfoloji, boyut, boyut dağılımları, sahip oldukları yüzey yükleri, kimyasal bileşenleri ile partikül sayıları gibi birden fazla nicelik sayesinde üretilen nanopartikülün istediğimiz özelliklere sahip olup olmadığının kontrol edilmesinin yanında, insan ve çevre üzerine olan toksisite davranışları ile diğer risk gruplarının dahilinde olan özelliklerinin ve uygulama alanlarının da belirlenmesine olanak sağlar.

Nano boyuttaki malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi adına kullanılan karakterizasyon yöntemlerini temel olarak 4 ana başlık altında toplamak mümkündür;

1. Mikroskopik Yöntemler
2. Spektroskopik Yöntemler
3. Kromatografik Yöntemler
4. Diğer Yöntemler

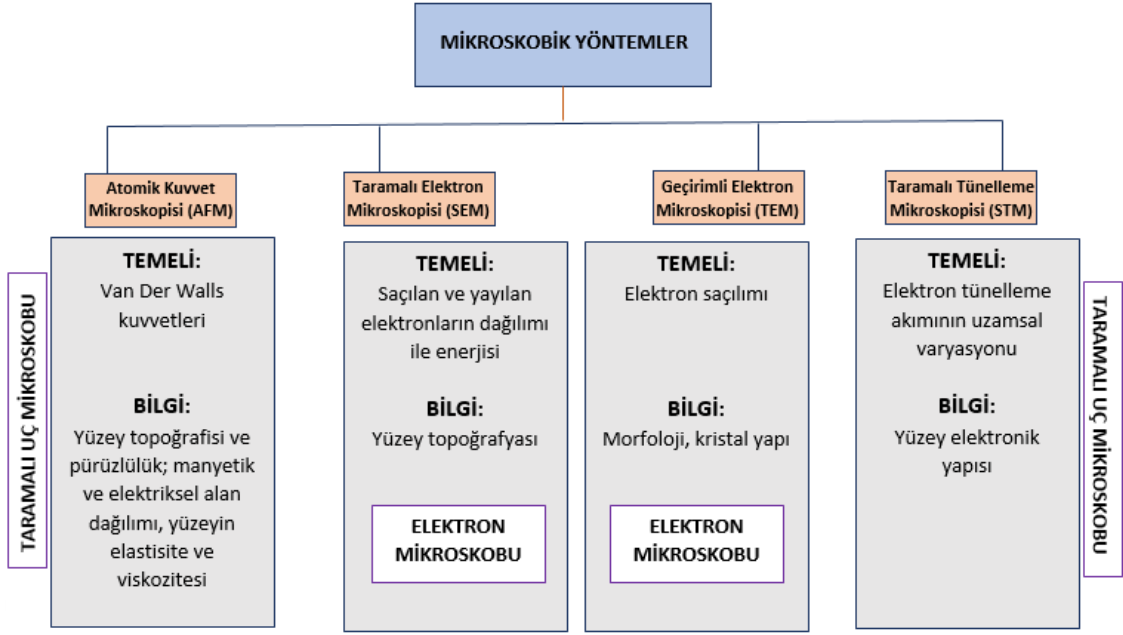
2.7.1 Mikroskopik Yöntemler

Günümüzde mikroskopik anlamda görüntüleme tekniklerinde elektron mikroskopları kullanılmaktadır. 17. yüzyılda icat edilen ışık mikroskopunun görüntüleme için ışığa ihtiyaç duyması ve ışığın dalga boyunun yüksek olması sonucu çözünürlüğün düşmesi ile malzemelerin yeterince büyük ölçekte görüntülenmesine olanak vermemesi üzerine 1931 yılında Ernst Ruska ve Max Knoll tarafından yüksek hızlı elektron gönderimine dayanan elektron mikroskobu geliştirilmiştir. Şekil 2.21’de insan gözü ile farklı mikroskopların algılayabildiği tarama alanları karşılaştırmalı olarak ifade edilmiştir.



Şekil 2.21 İnsan gözü ve farklı mikroskopların algılayabildiği tarama alanları

Elektron mikroskobu sayesinde elektronların yaydığı ışınlarla ilgili yapıların bir milyon defa büyütülebilmesi, ışık mikroskopuyla görüntülenemeyen, aralarında virüslerin de bulunduğu pek çok mikroorganizma ve küçük yapıların görüntülenmesi mümkün olmuştur. Bu anlamda mikroskop kullanımına dayanan yöntemler Şekil 2.22’de şematize edilmiştir.

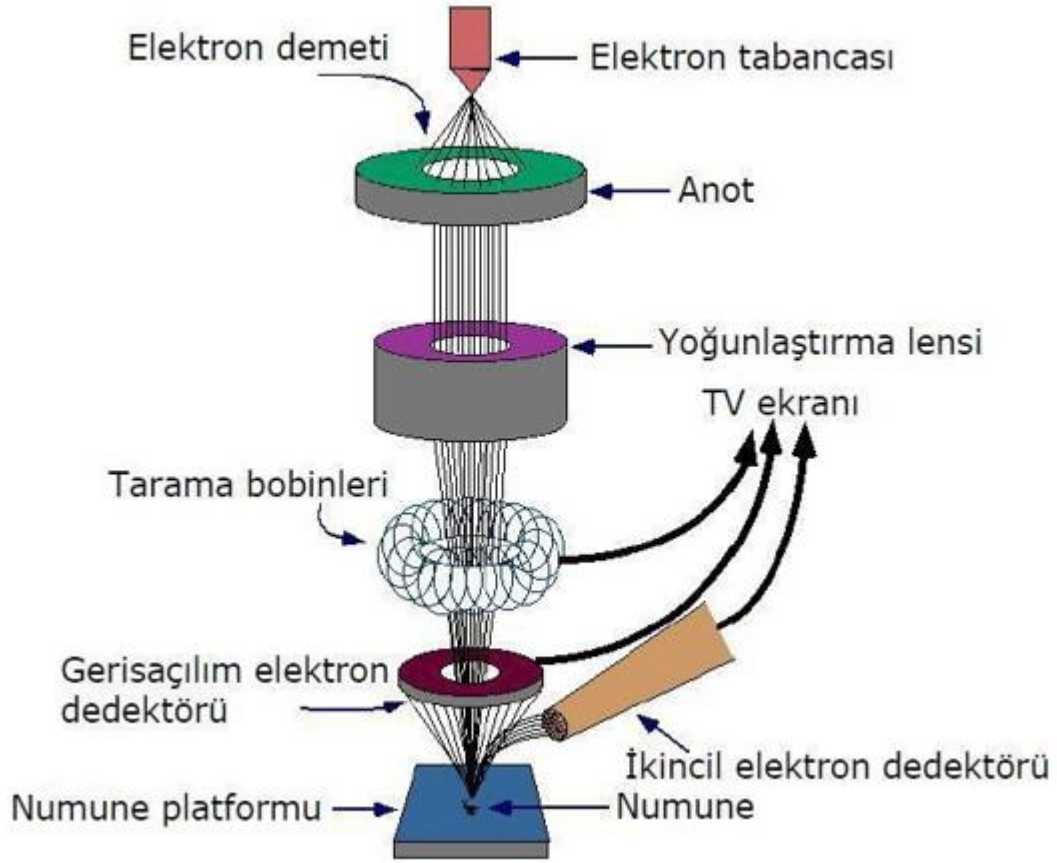


Şekil 2.22 Mikroskop kullanımına dayanan yöntemler

Yaygın olarak kullanılan elektron mikroskoplarını; taramalı elektron mikroskopu (SEM; Scanning Electron Microscope) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM; Transmission Electron Microscope) olarak sıralamak mümkündür.

2.7.1.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM; Scanning Electron Microscope)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), vakum altında yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için elektron tabancası yardımı ile yüksek enerjili elektron demetinin bir takım manyetik merceklere geçtikten sonra analiz edilecek katı madde üzerine odaklanıp gönderilerek yüzeyin ince tabakalar halinde taranması, dedektör tarafından sinyalin tespit edilip görüntüye taşınması olayıdır (Şekil 2.23). Tarama esnasında, gönderilen elektron demetinin saçılmasıyla elektronlar ve ışınlar yayılarak yüzey topoğrafyası ile maddeye ait fiziksel ve kimyasal özellikler hakkında son derece önemli bilgilere ulaşmamız sağlanır.



Şekil 2.23 SEM çalışma prensibi

Taranan katı madde yüzeyi ile elektron demetinin çarpışması sonucu açığa çıkan elektron ve ışın kaynakları şu şekilde özetlenebilir;

- **X-Işınları:** Malzemeye ait iç kabuk elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır. Malzeme atomlarının bileşimi (cinsleri) hakkında bilgi verir.
- **Katot Işıması:** Malzeme atomlarının valans (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır. Malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.
- **Auger Elektronları:** Malzeme atomlarının iç kabuklarından gelen elektronlardır. Malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.
- **Birincil Geri Saçılan Elektronlar:** Elektron demetine ait elektronlardır. Malzeme atomları ve yüzey şekli hakkında bilgi verir.
- **İkincil Elektronlar:** Malzeme atomlarından gelen elektronlardır. Beraberlerinde X-ışınları da yayarlar. Malzeme yüzey topoğrafyası ve morfolojisi hakkında bilgi verir (Erkoç, 2010).

SEM tekniği kullanılarak analiz edilmek istenen maddenin sahip olması gereken özellikler;

1. Malzeme iletken olmalı ve yüzeyi olabildiğince temiz olmalıdır.
2. Ağır atomlardan (atom numarası yüksek) oluşan malzemeler daha hassas bir şekilde görüntülenmektedir. Bu malzemeler, birincil geri saçılan elektron taraması yapılan görüntülerde daha parlak görünerek farklı kimyasal yapıya sahip fazlar arasında daha kolay ayırt edilebilirler.

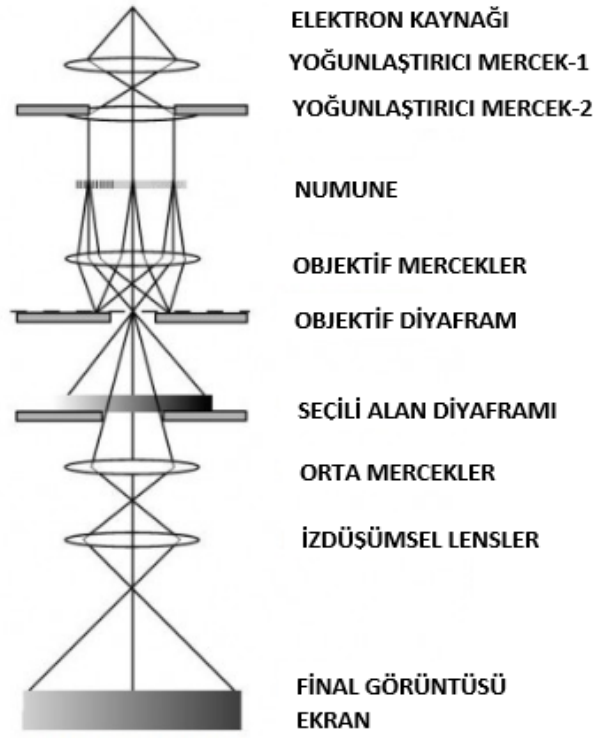
Görüntü kalitesi üzerinde;

1. Elektron demetinin hassasiyeti (Elektron oldukça dar bir bölgede oluşturulmalıdır),
2. Elektron demetindeki elektronların enerjisi,
3. Vakum sistemindeki kirliliğın etkisi bulunmaktadır.

2.7.1.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM; Transmission Electron Microscope)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yönteminde, yüksek enerjili elektron demetinin elektron geçirgen, çok ince ve homojen bir malzemenin içinden geçmesiyle yol alması izlenir (Şekil 2.24). Elektronlar enerji seviyelerine göre ya malzemenin altından doğrudan geçmekte (aydınlık alan görüntüsü) ya da çeşitli düzlemlerinden kırınımına uğramaktadır (karanlık alan görüntüsü). Bu bilgiler eş zamanlı olarak görüntüleme ve kırınım teknikleriyle kolayca elde edilebilmektedir. Oluşan sinyaller sonucu açığa çıkan görüntüler, malzemeye dair kusurlar ile malzemenin kristal yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir (Duyar, 2015).

TEM yöntemi ile madde atomik çözünürlüğe kadar görüntülenebilmektedir. Öyle ki 0.14 nm'ye kadar rahatça görüntü alınabilmektedir. Ayrıca TEM, malzemeye dair elektron dağılımına bakılarak da manyetik özelliklerin saptanabilmesini sağlayan bir karakterizasyon yöntemidir (Ayas, 2015).



Şekil 2.24 TEM çalışma prensibi

2.7.2 Spektroskopik Yöntemler

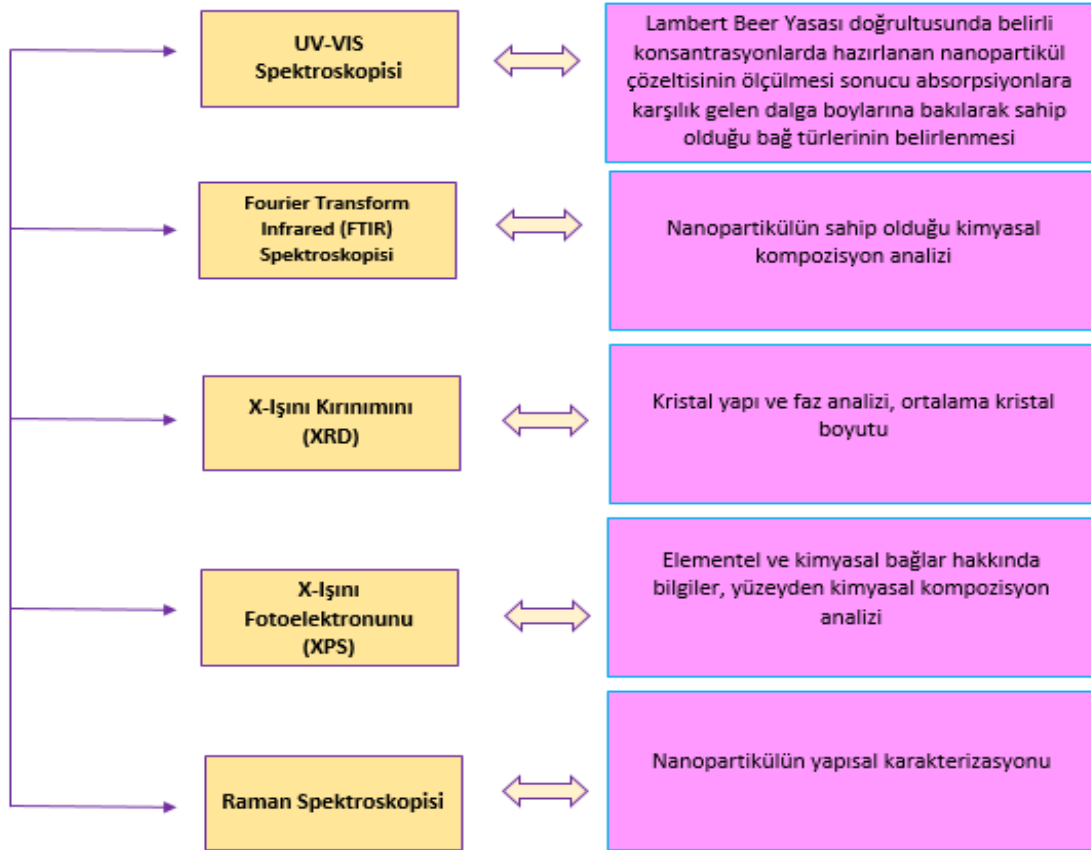
Spektroskopi yöntemi, maddelerin ışınla olan etkileşimlerine dayanan, maddelerin bir enerji düzeyinden diğerine geçerken soğurduğu veya yaydığı ışığı yani elektromanyetik dalgaları tespit ederek maddenin yapısı hakkında çıkarımlar yapan tekniktir.

Spektroskopik analiz yöntemlerinde herhangi bir madde, nesne veya numune üzerine bir uyarıcı parçacık veya tanecik gönderilir. Daha sonra elektron, nötron, proton, atom veya molekül gibi maddenin yapıtaşlarının bu uyarıcıya karşı tepkisi ve davranışı incelenerek ölçülür. Deneysel frekanslardan yararlanılarak atomlar, moleküller veya çekirdekler arasındaki kuvvetlerin etkileşimleri incelenir. Atom, molekül ya da çekirdeklerin yapılarını ortaya koyacak deneysel verileri toplamaya imkân verir. Spektroskopide; atom ve molekül enerji seviyeleri, moleküler geometriler, kimyasal bağlar, moleküllerin etkileşimleri ve ilgili süreçler hakkında veriler toplanır. Bu veriler için spektrum veya spektral çizgi terimleri kullanılır (URL-4).

Bir elektromanyetik ışın demeti bir numuneyi geçtiğinde, fotonlar numuneyle etkileşime girer. Absorbe (emilmiş) edilmiş radyasyon, bir numunedeki elektronları ve kimyasal bağları etkiler. Bazı durumlarda emilen radyasyon düşük enerjili fotonların emisyonuna

neden olur. Spektroskopi, radyasyonun numuneyi nasıl etkilediğine bakar. Yayılan ve absorbe edilen spektrumlar materyal hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Etkileşim, radyasyonun dalga boyuna bağlı olduğu için birçok spektroskopi türü bulunur (URL-4).

Nanopartiküllerin analiz ve karakterizasyonu için ışın ile maddenin etkileşimine dayanan çeşitli spektroskopik yöntemlerden en çok kullanılanlar Şekil 2.25'te özetlenmiştir.



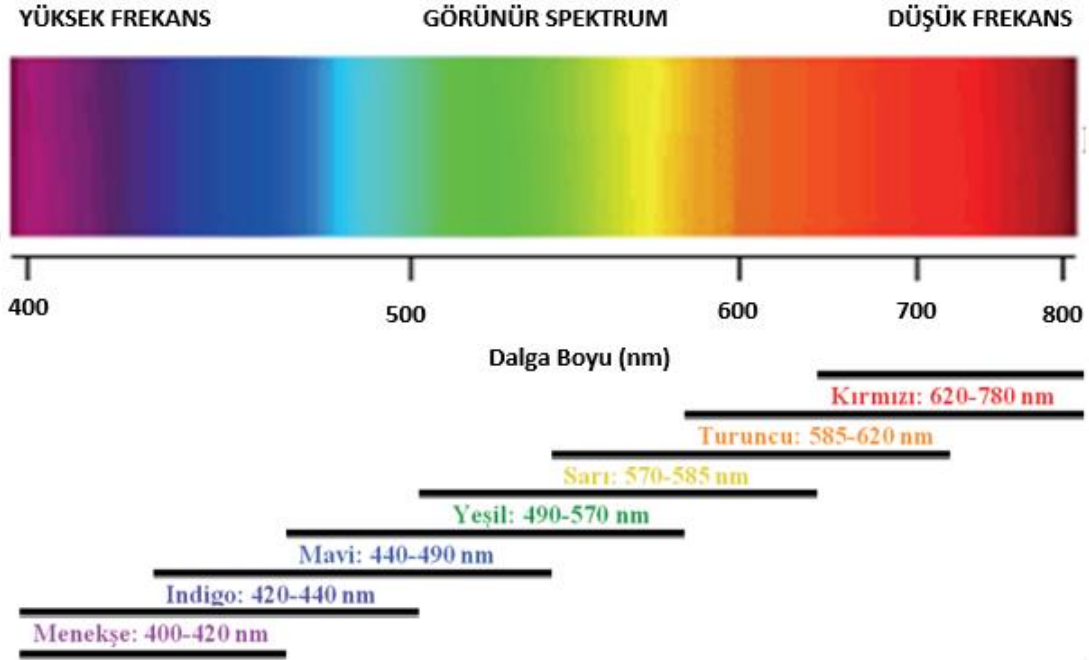
Şekil 2.25 Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler

2.7.2.1 UV-VIS Spektroskopisi

Madde ile ışının etkileşmesi çeşitli şekillerde olabilir;

- Işının geçmesi
- Işının kırılması
- Işının saçılması
- Işının yayılması
- Işının kırınımı
- Işının girişimi
- Işının absorpsiyonu

UV-VIS spektroskopisi, mor ötesi (UV-200-400 nm) ve görünür (VIS-400-800 nm) bölgede analiz edilen maddelerin ışını absorplamasına, bağ elektronlarının uyarılmasına dayanır. Şekil 2.26'da UV-VIS bölge dalga boyu skalası verilmiştir. Örnek üzerine gönderilen ışın, saçılır, yansır ya da absorplanır. Sonuç itibariyle ışın, başlangıca göre şiddeti azalmış olarak çözeltiyi terk eder. Işığın şiddetinde meydana gelen bu azalma absorplamanın arttığını göstermektedir.



Şekil 2.26 UV-VIS bölge dalga boyu skalası (Ateş, 2018)

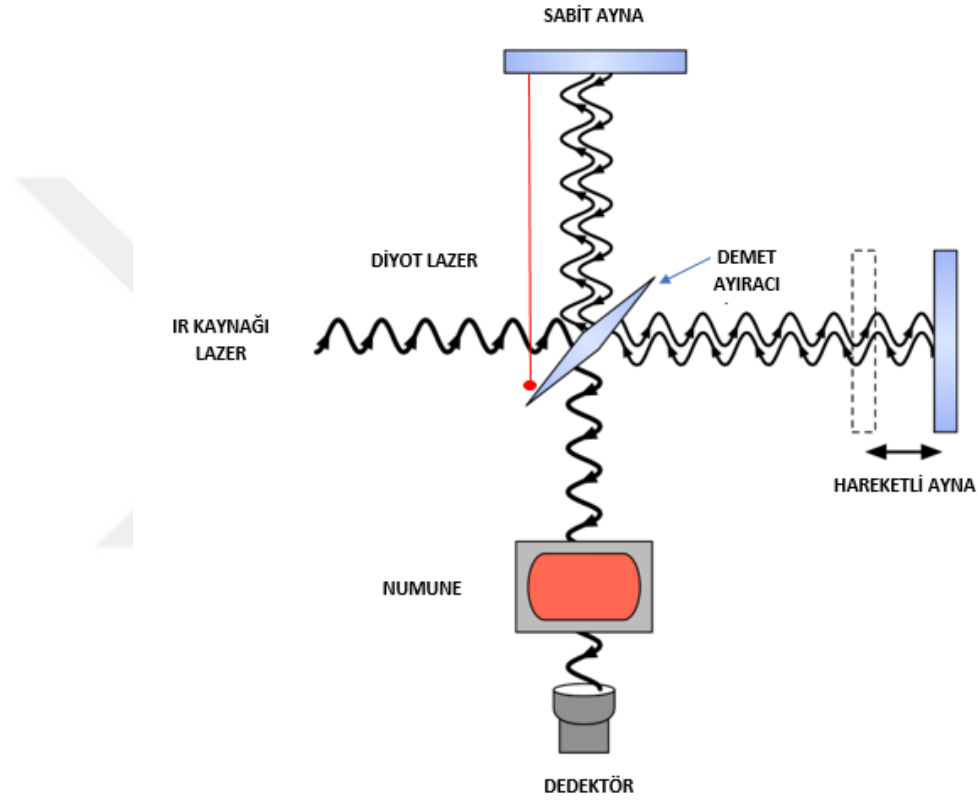
UV-VIS spektroskopi yöntemi, çözelti içinde bulunan moleküller, anorganik iyon ya da komplekslerin ölçümünde kullanılmaktadır. Bu maddelerin farklı dalga boylarında yaptıkları absorpsiyonlar sonucu uyarılan molekülün yapısını gösteren çok sayıda absorplama bantları meydana gelmektedir.

Çeşitli analitik yöntemlerin de desteği alınarak çalışılan dalga boylarına karşılık gelen absorpsiyon değerlerinin okunması sonucu örneğin konsantrasyonu hakkında fikir sahibi olunur.

Yöntem ayrıca oldukça kolay, ekonomik ve hızlı olduğu için nanopartiküllerin teşhis edilmesi, incelenmesi ve karakterizasyonu açısından sıklıkla kullanılmaktadır (Ateş, 2018).

2.7.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (F-TIR)

F-TIR yönteminin temeli, maddenin kızıl ötesi ışığı soğurması sonucu yapısında bulunan bağların titreşim hareketi yaparak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında titreşim spektrumlarının oluşmasına dayanır. Bu yöntemle analizi yapılacak maddenin mutlaka dipol momente sahip olması gerekmektedir. Çünkü titreşim bandının oluşabilmesi için titreşim esnasında moleküle ait elektriksel dipol momentin değişmesi gerekmektedir (Sarıbuğa, 2014). Şekil 2.27’de F-TIR cihaz sistemi verilmiştir.



Şekil 2.27 F-TIR cihaz sistemi

Yöntem, her bir titreşim hareketinin belli bir enerjide soğurulması prensibine dayandığı ve her bir fonksiyonel grubun da kendine has titreşim aralığı olduğu için alınan spektrumlar IR kütüphanesinde bulunan spektrumlarla karşılaştırılarak maddenin içinde bulunan fonksiyonel gruplar, bağlar, bağların durumu ve bağlanma yerleri, maddelerin birbirlerine ne kadar benzedikleri ile aromatik ve alifatik olma özellikleri tespit edilebilmektedir.

Uygulanmasının kolay ve hızlı olmasının yanı sıra maddenin saflığı hakkında kesin bilgi sunamaması, diğer yöntemlere ihtiyaç duyması dezavantajı olarak sayılmaktadır.

2.7.3 Kromatografik Yöntemler

Kromatografiye dayanan veya kromatografiyle ilgisi olan teknikler, numunelerdeki nanoparçacıkların ayrılması için kullanılabilir. Bu teknikler hızlı, hassas (detektöre bağımlı) ve tahribatsız oldukları için numuneler birden fazla analiz için kullanılabilirler. Bazı kromatografik araçlar bir dizi çözücünün kullanılmasına izin verse de numuneler genellikle orijinal ortamlarında çalıştırılmazlar. Bu da numunenin değiştirilmesine ya da örnek ile çözücü etkileşmesi gibi olumsuz sonuçlara sebebiyet verebilmektedir (Tiede vd., 2008).

Boyut ayırma işlemlerinde geleneksel analitik araçlara dedektör olarak ICP-MS, DLS vb. eklenerek gıda, su, biyota ve topraktaki farklı nano yapılar ölçülmekle kalınmaz, aynı zamanda bunların karakterizasyonu ve elementel olarak analizleri de yapılabilir (Tiede vd., 2008).

Nanopartiküllerin karakterizasyonunda en çok tercih edilen kromatografik teknikler Şekil 2.28’de özetlenmiştir (Dağlıoğlu ve Yılmaz, 2018).



Şekil 2.28 Nanopartikül karakterizasyonunda en çok kullanılan kromatografik yöntemler

2.7.4 Diğer Karakterizasyon Yöntemleri

Santrifüjleme ve filtrasyon teknikleri, boyut fraksiyonlamada ve numunelerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı olmalarının yanında oldukça hızlı, büyük hacimli ve ekonomik olmaları gibi önemli avantajlara da sahiptir.

Zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyeli) tekniği sayesinde sıvı ortamda dağılmış olarak bulunan nanoparçacıkların birbirlerine karşı uyguladıkları itme ve çekme kuvvetleri neticesinde yüzey yükleri belirlenmektedir (Baalousha ve Lead, 2007).

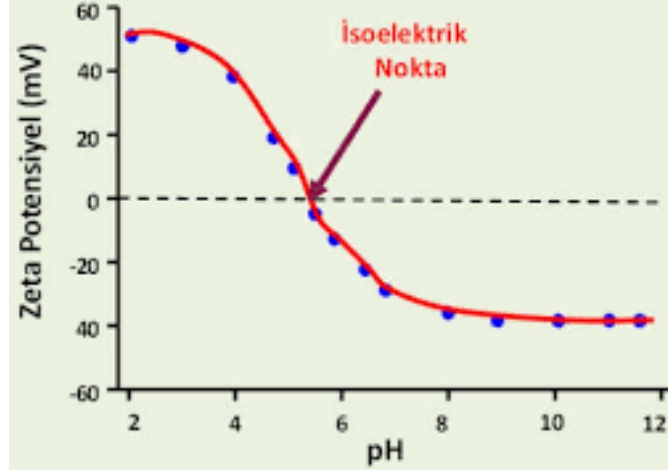
Zeta potansiyel değeri bir nanoparçacığın etkili elektrik yükünün ölçüsü olup aynı zamanda yük kararlılığının miktarını da belirtmektedir. Yüksek potansiyeller, parçacıklar arasında yüksek elektrostatik itmeyi meydana getireceğinden dolayı kararlılıkta da bir artış meydana gelmektedir.

Zeta potansiyel değeri, elektrostatik dağılma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. Nanoparçacığın içinde bulunduğu süspansiyon çözeltideki zıt yüklü iyonların birbirlerini çekmesi sonucu parçacığa yakın yerlerde bu iyonlara ait konsantrasyon değeri artışı meydana gelmekte ve buna bağlı olarak her parçacığın çevresinde elektriksel çiftli katman oluşmaktadır. Katmanın iç kısmındaki iyonlar birbirlerine güçlü bağlarla bağlanmış olup dış katmana doğru gidildikçe aradaki bağlar zayıflamakta ve bir yayılım/gevşeme hareketi göstermektedirler. Bu dış bölge içerisinde kayma yüzeyi adı verilen bir sınır bölgesi bulunmaktadır ki bu sınıra kadar yüklü parçacık ve onun etrafındaki iyonların tek bir parça gibi hareket ettikleri bölgedeki potansiyel zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Zeta potansiyel değeri +30 mV değerinden yüksek ya da -30 mV değerinden düşük ise parçacıklar kararlı olarak kabul edilmektedir (Ateş, 2018; Sarıbuğa, 2014).

Zeta potansiyel değerini etkileyen parametreler;

- Çözelti içeriği
- Parçacığın yapısı
- Yüzey yük yoğunluğu
- Çiftli katman kalınlığı (Elektriksel çekim kuvvetleri ile difüzyona bağlılık gösterir)
- Potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonu
- Çözelti pH'ı şeklinde sıralanabilir.

Düşük pH değerlerinde zeta potansiyeli pozitif; yüksek pH değerlerinde ise negatif eğilim göstermektedir. Zeta potansiyelinin 0 olduğu nokta izoelektrik nokta olup çözeltinin en az kararlı olduğu noktadır. Şekil 2.29'da referans zeta potansiyel-pH eğri grafiği verilmiştir.



Şekil 2.29 Zeta potansiyel-pH referans eğri örneği

BET analizi, katı toz ya da granül halindeki nanopartiküllerin gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanlarının bulunmasına dayanmaktadır.

Tablo 2.3'te nanopartiküllere ait en çok kullanılan karakterizasyon yöntemleri, bu yöntemlerin dayandığı teknikler ve sonucunda ölçülen nicelikler özetlenmiştir.

Tablo 2.3 Nanopartiküllere ait karakterizasyon yöntemleri ve ölçülen nicelikler

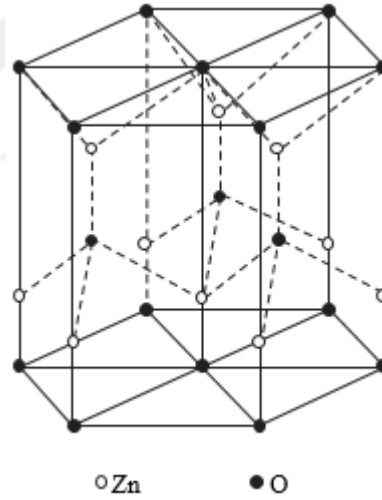
UYGULANAN İŞLEM	TEKNİK	ÖLÇÜLEN ÖZELLİK
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Agregasyon
XRD	Spektroskopik	
Zeta Potansiyeli	Diğer	
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Boyut
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Boyut Dağılımı
FFF, HDC, SEC	Kromatografik	
F-TIR, XRD, XPS	Spektroskopik	Kimyasal Yapı
CPC	Diğer	Partikül Sayısı
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Şekil
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Türleşme Sayısı
BET	Diğer	
XPS	Spektroskopik	Yüzey Kimyası
CE	Kromatografik	Yüzey Yükü
Zeta Potansiyeli	Diğer	

2.8 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Genel Özellikleri

Metal oksit nanoparçacıkları son yıllarda bilim dünyasında oldukça ilgi görmüş ve üzerinde yoğun şekilde çalışılmış malzemelerdir (Nava, 2017). Çinko oksit (ZnO), üstün ve ilgi çekici özelliklere sahip olmasından dolayı özellikle nano boyutlu parçacıkların üretilmesine elverişli olması nedeniyle dikkat çeken umut verici malzemeler arasında görülmüştür (Krol, 2017).

Fiziksel ve Kimyasal Özellik: Çinko kuvvetli bir indirgeyici ajandır. İndirgeme potansiyeli doğrultusunda çinko oksit oluşturmak adına kolayca oksitlenebilmektedir. Çinko oksit, 3.37 eV bant boşluğuna ve 60 meV'lik uyarma bağlama enerjisine sahip doğal n-tipli elektriksel yarı iletken özelliğe sahip bir metal oksittir (Krol, 2017). Bu özellik ona oda sıcaklığında UV ışığı kolayca emme gücü kazandırmaktadır. Tüm bunlara ek olarak boyutun küçülmesiyle, büyük ölçüde yüzey ve kuantum sınırlama etkilerinin sonucu olduğuna inanılan mükemmel optik, elektriksel ve mekanik özellikleri ile yüksek kararlılık, iyi mekanik mukavemet, yüksek miktarda elektron hareketliliğine sahip olan çinko oksit nanomalzemeleri iyi bir fotokatalitik aktiviteye de sahiptir (Ong, 2018).

ABD Food and Drug Administration (FDA) tarafından GRAS (genellikle güvenli olarak kabul edilir) metal oksit olarak kabul edilen çinko oksit (Agarwal, 2017) toksik olmayan, beyaz toz formatlı, 1.975°C erime ve 2.360°C kaynama noktasına sahip bir metal oksit nanopartikül olup çevre koşullarında termodinamik anlamda kararlı olan altıgen-wurtzit yapısında (Şekil 2.30) bulunmaktadır (Wong, 2016).

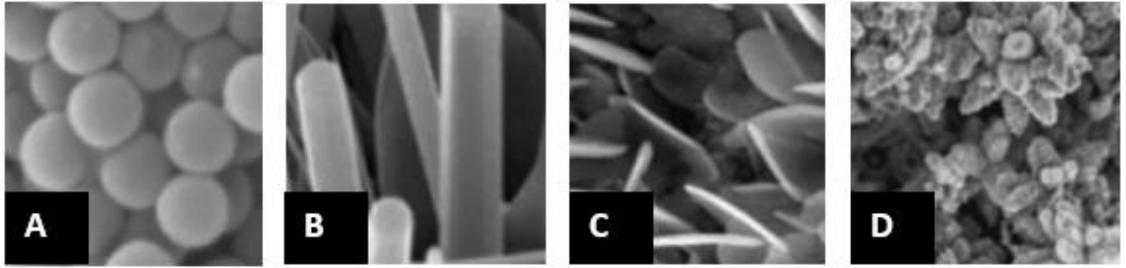


Şekil 2.30 Çinko oksit yapısı

Kristal Yapı ve Yüzey Özellikleri: Wurtzite çinko oksit, $a=0.3296$ ve $c=0.52065$ nm kafes parametrelerine sahip altıgen bir yapıya sahiptir (Wang., 2004). c eksenini boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş her tetrahedral çinko atomu dört tane oksijen atomu ile çevrili ya da merkezde bulunan bir oksijen atomu dört tane çinko atomu ile komşu pozisyonda bulunmaktadır (Barros, 2006). Çinko ve oksijen atomlarının bağ yaparak sp^3 bağını oluşturduğu tetrahedral kristal polar yüzeylere sahip yapı sayesinde çinko oksit nanopartikülleri piezoelektrik özelliğine sahiptir (Banerjee, 2006).

Elektriksel ve Optik Özellik: ZnO'nun elektriksel geçirgenliği yalıtkanlık ve iletkenlik arasında fiziksel yapısına bağılı olarak değişiklik göstermektedir. ZnO, varistör etki özelliğine sahip olup voltaj değişimlerine karşılık gelen akım değerlerinin doğrusal olmayan grafik sergilemesine neden olmakta, bu sayede ZnO ile yapılan malzemeler elektrik devrelerini ani voltaj değişikliklerine karşı koruyabilmektedir (Steele, 1991). Geniş bant aralığı, yüksek kırınım indisi ve yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan ZnO, geniş kullanım alanına sahip bir malzemedir (Wang., 2004).

Çinko oksidin nano yapıları sıfır boyutlu (0D), tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.31). 1D boyutlu ZnO yapılar nanorodlar, nanofiberler, nanoteller, nanotüpleri içerirken 2D ve 3D boyutlu ZnO nanoyapılarının örnekleri, sırasıyla nanosetler ve nanoçiçek yapıları olarak karşımıza çıkmaktadır (Ong, 2018).



Şekil 2.31 (A) 0D, (B) 1D, (C) 2D, (D) 3D çinko oksit yapıları (Ong, 2018)

2.9 Çinko Oksit Nanopartikül Üretim Yöntemleri

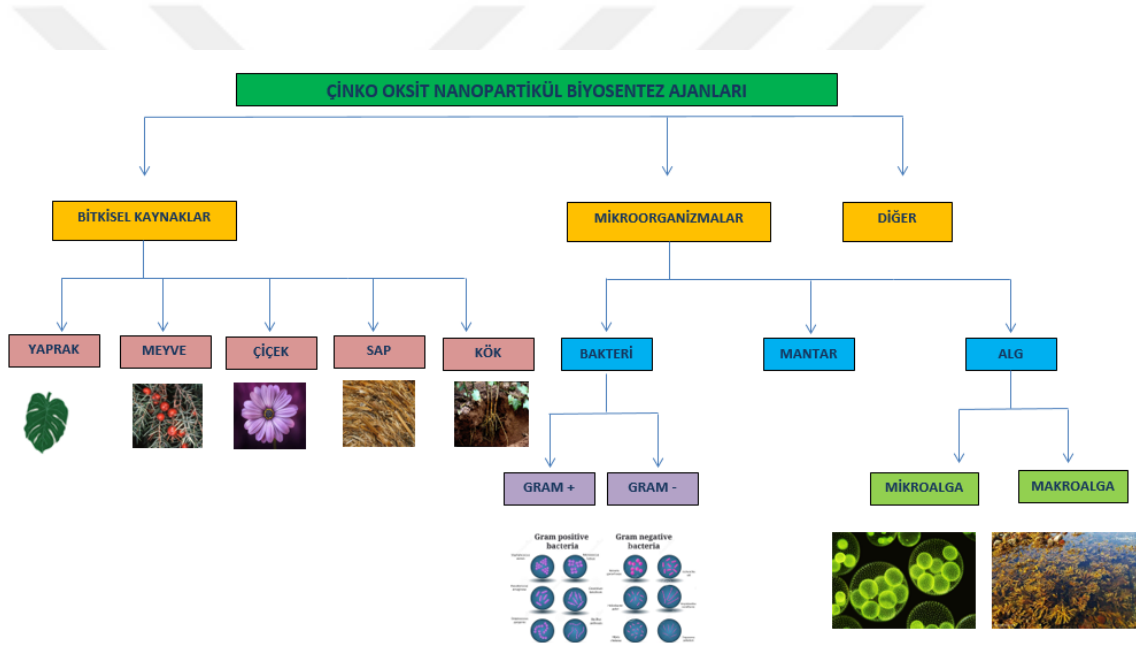
Çinko oksit nano yapılarının sahip olduğu elektriksel geçirgenlik, geniş bant aralıklı yarı iletken özellik, mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gibi üstün nitelikler sayesinde geniş kullanım alanına sahip olan bu nanopartiküllerin üretimi için sıklıkla tercih edilen hidrotermal, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, mikro-emülsiyon, çökeltme gibi çeşitli kimyasal sentez yöntemlerinin kullanımı doğrultusunda yapılan çalışmalara ait detaylı bilgiler Tablo 2.4'te özetlenmiştir.

Tablo 2.4 ZnO NP üretim yöntemleri

KAYNAK	YÖNTEM	ÖNCÜL KİMYASAL	MORFOLOJİ	BOYUT (nm)
Driess vd., (2003)	<i>Kimyasal Buhar Biriktirme</i>	Çinko Siloksit	Wurtzit	10-12
Hamedani vd., (2006)	<i>Mikrodalga Işınlaması</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂	Hekzagonal Nano Kristal	35-45
Singh vd., (2007)	<i>Sprey Piroliz Tekniği</i>	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Wurtzit Yapılı Nano Toz, Nano Film	50-100
Jiaguo ve Xiaoxiao (2008)	<i>Hidrotermal Yöntem</i>	ZnCl ₂	İçi Boş Küreler	16.8
Ergin vd., (2009)	<i>Sprey Piroliz Tekniği</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Polikristalin Yapılı ZnO Film	29.4
Reda (2010)	<i>Sol-Jel</i>	ZnCl ₂	Kümler	3
Kumar vd., (2011)	<i>Birlikte Çöktürme</i>	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Altıgen Wurtzit	20-40
Lim vd., (2011)	<i>Mikroemülsiyon</i>	Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	Nano Çubuk	80 ve 300
Muneer vd., (2012)	<i>Sol-Jel</i>	Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	Küresel	22.9
Farid (2012)	<i>Kimyasal Çöktürme</i>	ZnCl ₂	Disk Benzeri	Genişlik: 5-30 mm Kalınlık: 200-800
Kiomarsipour ve Razavi (2012)	<i>Hidrotermal Yöntem</i>	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Hekzagonal Nanokristal, Submikro Yapı, Mikroçubuk	Çap: 50, 200, 500 Uzunluk: 300, 1 µm ve 2 µm
Samanta ve Mishra (2013)	<i>Islak Analiz</i>	ZnCl ₂	Nano Disk	300-500
Wang vd., (2013)	<i>Hidrotermal Yöntem</i>	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Hekzagonal Mikroyapı	0.5-3 µm
Ghosh vd., (2014)	<i>Sonokimyasal Sentez</i>	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2D ZnO Pul	200-400
Chandran vd., (2014)	<i>Sol-Jel</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Hekzagonal Yapı	55 ± 2.1
Özbay ve Gülce (2014)	<i>Kimyasal Çöktürme</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂	Hekzagonal	20-40
Hasanpoor vd., (2015)	<i>Mikrodalga Destekli Sentez</i>	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	İğne, Çiçek	50-150
Anand ve Srivastava (2015)	<i>Elektrokimyasal Yöntem</i>	Zn Elektrod	Küresel, Silindirik	K: 50-100 S: 150-200
Laurenti vd., (2015)	<i>Kimyasal Buhar Biriktirme</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Nano Çubuk	Çap: 90 ± 27 Uzunluk: 564 ± 150
Gültekin vd., (2016)	<i>Hidrotermal Yöntem</i>	Zn(NO ₃) ₂	Hekzagonal Yapı Nano Çubuk	150-250

2.9.1 Yeşil Yolla Sentezlenen Çinko Oksit Nanopartiküller ile İlgili Literatür Araştırması

Çalışmamız kapsamında çinko oksit nanopartiküllerin üretimi yeşil sentez (biyosentez) yoluna başvurulmuş ve yapılmıştır. Basit ve ekonomik oluşu, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun, geniş yelpazede ticari üretime elverişli olması gibi avantajlarından dolayı günümüzde sıkça kullanılan bir yöntem haline gelen yeşil sentez metodu aynı zamanda NP'lerin bitkiler, mikroorganizmalar, algler ve enzimler kullanılarak biyolojik olarak üretilmesine imkan tanınması sayesinde fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara kıyasla ekolojik açıdan da olumlu ve sürdürülebilirdir. Şekil 2.32'de yeşil sentezde kullanılan bazı çinko oksit nanopartikül biyosentez ajanları verilmiştir.



Şekil 2.32 Yeşil sentezde kullanılan bazı çinko oksit nanopartikül biyosentez ajanları

Yeşil sentez yolu ile çeşitli bitkisel kaynaklar kullanılarak son 10 yıl içerisinde yapılan çalışmalar Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar

<u>STABİLİZE EDİCİ AJAN</u>	<u>KISIM</u>	<u>ÖNCÜ KİMYASAL</u>	<u>MORFOLOJİ</u>	<u>PARTİKÜL BOYUTU (nm)</u>	<u>FONKSİYONEL VE YARDIMCI GRUPLAR</u>	<u>ANALİZ YÖNTEMLERİ</u>	<u>KAYNAK</u>
<i>Aloe Barbadensis Miller</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	25-40	Fenolik Gruplar, O-H, C-H, C=C, C-N	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM	Sangeetha vd., (2011)
<i>Calotropis Procera</i>	Reçine	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Küresel	5-40	Alkoloidler	UV-VIS, PL, SEM, TEM, XRD	Singh vd., (2011)
<i>Parthenium Hysterophorus L.</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel Hekzagonal	%50'lik: 22-35 %25'lik: 75-90	N-H, Amin Tuzları, Fosfor Bileşikleri	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX	Rajiv vd., (2013)
<i>Calotropis Gigantea</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	30-35	---	SEM, XRD	Vidya vd., (2013)
<i>Yumurta Akı</i>	Ak	Zn (CH ₃ COO) ₂	Küresel	8-22	---	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, AFM	Shoeb vd., (2013)
<i>Citrus Aurantifolia</i>	Meyve	Zn (CH ₃ COO) ₂	Küresel Altıgen Wurtzit	50-200	---	PL, SEM, XRD	Samat ve Nor (2013)
<i>Coriandrum Sativum</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂	Altıgen Wurtzit	66	Alkoloidler	F-TIR, SEM, XRD, EDAX	Gnanasangeetha ve Thambavani (2013)
<i>Eichhornia Crassipes</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	32 ± 4	---	UV-VIS, SEM, TEM, XRD, EDX	Vanathi vd., (2014)
<i>Ocimum Basilicum L. Var.</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Altıgen Wurtzit	50	---	TEM, XRD, EDX	Abdul vd., (2014)
<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	Kabuk	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	İğne Aglomeratlar	50.95	Polifenoller, O-H, H-O-H	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD, XPS, AFM	Yuvakkumar vd., (2014)
<i>Borassus Flabellifer</i>	Meyve	Zn (NO ₃) ₂	Çubuk	55	O-H, C-H, C=O, C=C, C-N, -CO-C-	UV-VIS, F-TIR, TEM, XRD, EDX, Zeta P.	Vimala vd., (2014)
<i>Camellia Sinensis</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Wurtzit	16	Fenolik Bileşikler	UV-VIS, XRD VE F-TIR	Senthilkumar vd., (2014)
<i>Anisochilus Carnosus Wallich</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Altıgen Wurtzit	30-40	Fenolik Bileşikler	F-TIR, PL, FE-SEM, TEM, XRD	Anbuvarannan vd., (2015)
<i>Rifolium Pratense</i>	Çiçek	0.5 M ZnO	Küresel	60-70	O-H, -C-O, -C-O-C, C=C	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD, EDX	Dobruca ve Długaszewska (2015)

Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar (devamı)

<i>Azadirachta Indica</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Küresel	9.6-25.5	Fenol, Alifatik Amin, Aromatik Amid	UV-VIS, F-TIR, TEM, XRD, EDX	Bhuyan vd., (2015)
<i>A. Vera</i>	Yaprak	---	Küresel, Altıgen	25-65	---	UV-VIS, PL, SEM, TEM, XRD	Qian vd., (2015)
<i>Vitex Negundo L.</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Küresel	75-80	OH, C-H, C=C	UV-VIS, XRD, DLS, CD	Ambika ve Sundrarajan (2015)
<i>Spathodea Campanulata</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	20-50	Polifenoller, Nitril Grupları	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX	Ochieng vd., (2015)
<i>Solanum Nigrum</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Altıgen Wurtzit	20-30	---	UV-VIS, F-TIR, PL, FE-SEM, TEM, XRD, XPS, TG-DTA	Ramesh vd., (2015)
<i>Agathosma Betulina</i>	Kuru Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Yarı Küresel Aglomeratlar	12-26	O-H	ATR-FTIR, HRTEM, XRD, EDS	Thema vd., (2015)
<i>Pongamia Pinnata</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Altıgen Wurtzit	26	O-H, C=O, C-O-H	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX	Ambika vd., (2015)
<i>Plectranthus Amboinicus</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Çubuk	88	Fosforlu Bileşikler	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD, EDX	Fu ve Fu (2015)
<i>Moringa Oleifera</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Küresel	26	β-karoten, protein, C vitamini, Karboksilik Asit	UV-VIS, F-TIR, PL, FE-SEM, XRD, EDX	Elumalai vd., (2015)
<i>Phyllanthus Niruri</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Altıgen Wurtzit	26	O-H, C=O, C-H	UV-VIS, F-TIR, PL, FE-SEM, TEM, XRD	Anbuvarnan vd., (2015)
<i>Seidlitzia Rosmarinus</i>	Yaprak	Zn(CH ₃ COO) ₂	Altıgen Wurtzit	13	---	F-TIR, SEM, XRD, EDX	Aladpoosh ve Montazer (2015)
<i>Cassia Fistula</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Altıgen Wurtzit	5-15	Polifenoller, Flavonoidler	UV-VIS, PL, TEM, PXRD	Suresh vd., (2015)
<i>Camellia Sinensis</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂	Agregat	853	---	UV-VIS, SEM	Shah vd., (2015)

Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar (devamı)

<i>Aloe Barbadensis Miller</i>	Yaprak	ZnSO ₄	Küresel, Oval, Hekzagonal	8-18	Fenolik Bil., Aminler, Antrakinonlar	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD	Alia vd., (2016)
<i>Rosa Canina</i>	Meyve	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	CH: 13.3 MI:11.3	Esterler, C-O, C=O, O-H, C-H,	F-TIR, SEM, XRD, EDX, DLS	Jafarirad vd., (2016)
<i>Cocos Nucifera</i>	Öz Suyu	Zn (NO ₃) ₂	Küresel, Altıgen	20-80	İndirgeyici Şekerler, Ketonlar, Alifatik, Aromatik Aminler	UV-VIS, F-TIR, TEM, Zeta P.	Krupa ve Vimala (2016)
<i>Azadirachta Indica</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Hekzagonal Disk	9-40	O-H, H ₂ O- CO ₂	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, PXRD, XPS	Madan vd., (2016)
<i>S. Albüm</i>	Yaprak	ZnSO ₄	Nano Çubuk	100	N-H, O-H, b-Santalol	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, Zeta P.	Kavithaa vd., (2016)
<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	Kabul	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Küresel	25-40	Fenolik Bileşikler	UV-VIS, FE-SEM, HR-TEM, XRD	Karnan ve Selvakumar (2016)
<i>Anchusa İtalica</i>	Çiçek	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Altıgen	8-14	Yağ Asitleri, Tanenler, Saponinler, Flavonoidler	UV-VIS, F-TIR, FE-SEM, XRD	Azizi vd., 2016
<i>Artocarpus Heterophyllus</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Wurtzit	15-25	Fitokimyasal Maddeler	SEM, TEM, XRD, EDS	Vidya vd., (2016)
<i>Carissa Edulis</i>	Kuru Meyve	Zn (NO ₃) ₂	Çiçek	50-55	Fenolik, Flavonoid ve Terpenoidler	UV-VIS, F-TIR, SEM, HR-TEM, XRD	Fowsiya vd., (2016)
<i>Kahve Tozu</i>	Öğütülmüş Çekirdek	Zn (CH ₃ COO) ₂	Altıgen	18-38	Karboksilik Asit (-COOH), Fenol (-OH)	F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX, CD	Koupaie vd., (2016)
<i>Domates</i>	Gövde	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	20-70	Askorbik Asit	UV-VIS, SEM, XRD, AFM	Sutradhar ve Saha (2016)
<i>Limonia Acidissima L.</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	12-53	Si-O-Si, C-O, C-C, N-O, C=C, C-CH ₂ C-H	UV-VIS, F-TIR, HR-TEM, XRD, AFM	Bheemanagouda vd., (2016)

Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar (devamı)

Coriandrum Sativum	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Wurtzit	30-150	Fenolik Gruplar, -OH, COO-, C-N	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX	Goutam vd., (2017)
C. Guianensis Aubl	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Altıgen wurtzit	---	Heterosiklik Aktif Bileşenler	UV-VIS, F-TIR, FE-SEM, XRD	Sathishkumar vd., (2017)
Lagerstroemia Speciosa	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂	Altıgen	40	Fenolik Bileşikler, Alkolooidler	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDX, TGA, Zeta P.	Saraswathi vd., (2017)
Camellia Sinensis	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Değişken	9-17.5	Aromatik Yapılar, C=C, C=O, C-H	F-TIR, HR-TEM, XRD	Nava vd., (2017)
Suaeda Aegyptiaca	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	Küresel	<80	Fenolik Bileşikler ve Flavonoidler	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD	Rajabi vd., (2017)
Eclipta Alba	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Altıgen wurtzit	3-9	Flavonoidler, Kinonlar, Organik Asitler	UV-VIS, TEM, XPS	Singh vd., (2018)
Raphanus Sativus	Kök	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Küresel	60-100	Lukozinolat, Miyrozinaz, izotiyosiyonat	SEM, XRD	Kumar vd., (2019)
Ananas Comosus	Meyve	Zn (NO ₃) ₂	Hekzagonal	30-57	Askorbik Asit	UV-VIS, FE-SEM, XRD, EDX	Ahmad vd., (2019)
¹ Matricaria Chamomilla L. ² Olea Europaea ³ Lycopersicon Esculentum M.	¹ Çiçek ² Yaprak ³ Meyve	1M ZnO	Kübik	¹ 48.2 ² 65.4 ³ 61.6	Saponinler, alkaloidler, flavonoidler	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD	Ogunyemi vd., (2019)
Thymus Vulgaris	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Düzensiz	50-60	Flavonoidlerin, Fenollerin, Saponinler	UV-VIS, F-TIR, TEM, XRD, DLS	Zare vd., (2019)
Pithecellobium Dulce	Kabuk	Zn (CH ₃ COO) ₂	Küresel	30	Fitokimyasallar	UV-VIS, SEM, XRD	Mathumitha vd., (2019)
Trianthema Portulacastrum	Yaprak	ZnSO ₄	Küresel	25-90	Hidroksil ve Fenolik Bileşenler	UV-VIS, F-TIR, SEM, HR-TEM, XRD, EDX, XPS	Khan vd., (2019)

Tablo 2.5 Yeşil sentez ile ZnO NP üretimini kapsayan çalışmalar (devamı)

<i>Peltophorum Pterocarpum</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Altıgen Wurtzit Çiçek	11.64	Fenolik Bileşikler	UV-VIS, F-TIR, SEM-EDS, XRD, TGA, BET	Pai vd., (2019)
<i>Sesamum indicum L.</i>	Tohum	ZnSO ₄ . 7H ₂ O	Küresel	70	Fenolik Bileşikler, Aromatik Yapılar	F-TIR, SEM, XRD, Zeta P.	Zafar vd., (2020)
¹ <i>Beta vulgaris</i> , ² <i>Cinnamomum tamala</i> , ³ <i>Cinnamomum verum</i> , ⁴ <i>Brassica oleracea var. Italica</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	¹ Küresel, ² Çubuk, ^{3,4} Topak Küresel	¹ 14 ² 19, ³ 27, ⁴ 30	Fitokimyasallar	F-TIR, SEM, TEM, XRD	Pillai vd., (2020)
<i>Ailanthus altissima</i>	Meyve	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Küresel	5-18	Flavonoidler ve fenolik bileşikler	F-TIR, SEM, TEM, XRD	Awwad vd., (2020)
<i>Euphorbia Hirta</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	20-25	Alkaloid, flavanoid, sponinler	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD	Ahmad ve Kalra, (2020)
<i>Aloe</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂	Küresel	20-40	---	UV-VIS, FE-SEM	Kumar vd., (2020)
<i>Capparis Zeylanica</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Küresel	32-40	Fito-Bileşikler	UV-VIS, F-TIR, PL, SEM, TEM, XRD, AFM	Nilavukkarasi vd., (2020)
<i>Boswellia Mukul Gum</i>	Reçine	Zn (NO ₃) ₂	Altıgen Wurtzit	20-50	---	UV-VIS, F-TIR, SEM, XRD	Nourbakhsh vd., (2020)
<i>Calliandra Haematocephala</i>	Yaprak	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	Altıgen Wurtzit Çiçek	19.45	Asetilamino Asetilamino, Hidroksi (Mono & Di) Tüevleri	UV-VIS, F-TIR, FE-SEM, EDS, BET, SSA	Vinayagam vd., (2020)
<i>Geranium wallichianum</i>	Yaprak	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Hekzagonal	18	Ursolik Asit, Herniarin, Stigmasterol, B-Sitosterol, Herniarin	UV-VIS, F-TIR, SEM, TEM, XRD, EDS, RAMAN	Abbasi vd., (2020)

2.10 Çinko Oksit Nanopartikül Kullanım Alanları

Çinko oksit uzun yıllar, güneş hücreleri, gaz sensörleri, dolgu malzemesi olarak tekstil sanayisi, direnç malzemesi olarak seramik ve cam sanayi, antiseptik ve kurutucu özelliği sayesinde ilaç sanayi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang, 2004). Atık suların arıtılmasında önemli bir fotokatalizör olarak görev almaktadır (Tanaka vd., 2000). UV filtreleme özellikleri nedeniyle güneş koruyucu losyonlar gibi kozmetik ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İlaç verme, anti-kanser, anti-diyabetik, antibakteriyel, antifungal ve tarımsal özellikler gibi çok çeşitli biyomedikal uygulamalara sahiptir. Ayrıca kauçuk üretimi, boya, sudaki sülfür ve arseniklerin giderilmesi, protein adsorpsiyon özellikleri ve dental uygulamalar için de kullanılmıştır (Agarwal, 2017). ZnO nanopartiküllerinin sıvı ve organik çözücüler ile uyumluluk göstermesi birçok malzeme prosesine katılımını ve geniş bant aralığına sahip olması ise nano ölçekli optoelektronik ve piezoelektrik nanojenaratörlerle birlikte biyoteknolojide kullanılmasını sağlamaktadır (Ameen vd., 2011). Optik pompalama için düşük eşik değerine sahip olması, radyasyon direnci ve biyo-uyumluluğu gibi özellikleriyle birçok aygıt yapımı için ideal bir adaydır. Şekil 2.33'te çinko oksit nanopartiküllerin çeşitli kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.33 Çinko oksit nanopartiküllerin sanayide kullanım alanları

2.10.1 Kozmetik Sektöründe Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı

Nanoteknoloji endüstrisi bilimsel çalışmalar kapsamında incelendiğinde, nanoboyutlu tozların en fazla kullanıldığı alanın kozmetik sektörü olduğu görülmektedir. Kozmetik sektöründe öne çıkan nanopartiküllerden biri çinko oksit (ZnO) yapısıdır. Çinko oksit partikülleri ayak koruma kremleri ve merhemlerde kullanılmaktadır. ZnO, toksik olmaması ve cilde uyumlu olması; UV azaltıcı etkisi gibi özellikleri ile insan sağlığı ile ilgili alanlarda da kullanımını beraberinde getirmektedir. Çinko oksit kozmetik uygulamalarda morötesi koruyucular içerisinde etkin bir kullanıma sahiptir (Wang, 2004). ZnO nanopartikülleri kozmetik uygulamalarda, bakteri ve mantarların gelişimini önlemesinin yanında nano boyuta indiğinde şeffaf hale gelmesi, UVA ve UVB ışınlarına karşı koruma özellikleriyle kişisel bakım ürünlerinin başta güneş kremlerinin üretiminde oldukça yaygın olarak tercih edilmektedir (Çeliker, 2008). ZnO yapılar önemli avantajlara sahiptir. ZnO biyouyumlu oluşu sebebi ile biyomedikal (yara bandı, eldiven, maske, yanık örtüleri) uygulamalarında doğrudan kullanılabilir. Nano çinko oksit, UV özelliğinden dolayı kozmetik başta olmak üzere diğer ARGE çalışmaları ve endüstriyel ürünlerde dolgu ve yarı mamül olarak tercih edilmektedir. Titanyum dioksit (TiO₂) ve Çinko oksit (ZnO) içeren nanoparçacıkların kimyasal ajanlar gibi UV maruziyeti ile yapılarında bir farklılaşma olmaz. Bu nedenle UV-A ve UV-B radyasyonundan korunmak için TiO₂-NP ve ZnO NP içeren güneş kremleri kozmetik endüstrisinde ticari olarak üretilmektedir (Labouta ve Schneider, 2013).

2.10.2 Tekstil , Boya, Gıda ve Tarım Sektörlerinde Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı

Nanopartiküller bazı tekstil ürünlerine ilave edildiğinde uzun süreli antimikrobiyal özellik sağlarlar, böylece kullanıldığı yüzeylerde mikropların büyümesinin engellenmesi için uygun ortam yaratılmış olur. Ayrıca tekstil ürünlerinde ZnO nanopartiküllerin kullanılması UV ışınlarına karşı koruma sağlar ve renksiz olduğundan insan gözüyle fark edilemezler. Günümüzde mevcut olan yüz maskeleri, eldivenler ve yanık-yara örtüleri bakterilere karşı kısmen işlev görmektedir. Bunun en büyük sebeplerinden biri bakterilerin boyutlarında saklıdır. Bakteriler yaklaşık 1000 nm yani 1 mikron büyüklüğündedirler. Sentezlenen ZnO nano boyutlu malzemeler genel itibarıyla 100 nm'nin altında oldukları ve bu değer bakterilerin geçemeyeceği büyüklükte olduğu için söz konusu materyallerin yapımında kullanılacak olan pamuk ve bambudan üretilen tekstillerin üretimi için avantaj teşkil etmektedirler.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kumaş yüzeyleri nanomalzemelerle kaplanarak kumaşa üstün özellikler kazandırılmaktadır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, pamuk kumaş yüzeyleri ZnO nano çubuklar ile kaplanarak süperhidrofobik pamuk kumaşlar elde edilmiştir (Ultav, 2014). Lim vd., 2010 tarafından yapılan bir çalışmada ise ZnO kaplanmış akıllı tekstil ürünleri elde edilerek; sağlık, askeri veya çevresel uygulamalarda kullanılmak üzere giyilebilir sensörler üretilmiştir. Yadav vd., 2006 tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ZnO NP'ler pamuk kumaşlar üzerine entegre edilmiş ve nanopartiküllerin kumaşlara kazandırdığı yeni özellikler test edilmiştir. Uygulanan testler neticesinde, %2 çinko oksit NP'leri ile muamele edilen pamuk kumaşlarda %75 UV emme aktivitesi gözlemlenirken aynı zamanda nanopartikül entegreli kumaşların hava geçirgenlik testlerinde de üstünlükler görülmüştür.

Boya yapımında ZnO nanoparçacıklarının kullanılması boyaya koku önleyici, UV emici ve antibakteriyel özellik kazandırmaktadır. Kimya sektörü açısından ZnO nanopartikülleri yüzey boyalarına ilave edildiğinde, kamusal alanlardaki antimikrobiyal yüzeyler, verimliliği arttıran ve enfeksiyon zincirini önlemeye yardımcı olan temiz, sağlıklı ve daha güvenli bir iç mekan ortamları sağlamaktadırlar.

ZnO nanopartiküller plastik gibi malzemelere katıldığında faydalı antibakteriyel ve mantar önleyici ajanlar haline almaktadırlar. Yine gıdaların raf ömrünü koruyucu ve arttırıcı ambalaj paketleri yapımında kullanıldığında ürünlerin uzun süre antibakteriyel özellik kazanmasını sağlayarak yüzeylerin ve ürünlerin temiz ve hijyenik olmasını sağlamaktadırlar.

Tarımsal anlamda önemli bir yere sahip olan ZnO NP'ler ile nanosensörler pestisitlerin, herbisitlerin, gübrelerin ve böcek ilaçlarının verimli kontrolü ve hassas salınımı ile kalıntı tespiti için yüksek hassasiyet, düşük tespit limitleri, süper seçicilik ve hızlı yanıtlar sunmakta ayrıca toprak nemi ve topraktaki besin maddelerini de tespit edebilmektedirler. Bitkiler nanofertilizatörleri hızla emebilir. Nano kapsüllenmiş yavaş salınımlı gübreler, gübre tüketiminden tasarruf edebilir ve çevre kirliliğini en aza indirebilir. ZnO nanotozlar gübre ve böcek ilacı olarak da başarıyla kullanılabilirler (Sabir vd., 2014).

Prasad vd., 2012, çinko oksit NP'lerin gıda ürünlerinin verimini ve büyümesini artırma potansiyellerini incelemiştir. Yer fıstığı tohumları farklı konsantrasyonlarda 25 nm ortalama partikül büyüklüğüne sahip çinko oksit nanopartikülleri ile muamele edilmiştir. Tohum çimlenmesini, fide canlılığını ve bitki büyümesini teşvik eden 1000 ppm

konsantrasyonda çinko oksit nano ölçekli yapının kullanılması ve bu çinko oksit nanopartiküllerinin yer fıstığı içindeki kök ve kök büyümesinin artmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır.

2.10.3 Elektronik Sektöründe Çinko Oksit Nanopartikül Kullanımı

Çinko oksit nano yapılarının elektronik sektörü için önemi üstün özelliklerine bağlı olarak her geçen gün artmaktadır. Bu partiküller elektronik alanda biyosensör uygulamaları için üretilen elektrotlarda kullanılabildiği gibi elektrot malzemesi olarak boya ile duyarlı hale getirilen güneş pillerinde de kullanılmaktadır. Çinko oksit yarı iletkeni ışık yayan diyot uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Ameen vd., 2011; Chauhan vd., 2011; Dawood ve Sen, 2015). Çalışmalar çinko oksit nanopartiküllere ilave edilen Mg katkılama işleminin artmasıyla bant boşluk değerinin yükseldiğini ve bu sayede partikül boyutunda küçülme meydana geldiğini göstermiştir. Geniş bant aralıklı Mg katkılı çinko oksit yarı iletkenlerinin güneş pilleri, gaz sensörleri, likit kristal ekranlar, ısı aynaları, ultra yüksek sıcaklık alev algılaması ve havadan alınan füze uyarı sistemleri için uygun olduğu bildirilmiştir.

2.10.4 Yeşil Yolla Sentezlenen Çinko Oksit Nanopartiküllerin Kullanım Alanları ile İlgili Literatür Araştırması

Tablo 2.6 Yeşil sentez ile üretilen ZnO NP'lerin uygulama alanlarını kapsayan çalışmalar

<u>STABİLİZE EDİCİ AJAN</u>	<u>İŞLEM</u>	<u>SONUC</u>	<u>KULLANIM ALANI</u>	<u>KAYNAK</u>
<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	ZnO NP İle Kaplanan Kumaşların S.Aureus, E.Coli'ye Karşı Analizi	Kaplanmış Kumaşlarda Üstün Antibakteriyel Özellik	TEKSTİL	Yuvakkumar vd., (2014)
<i>Borassus Flabellifer</i>	Çinko Nano Çubukların Mcf-7 ve Ht-29 Hücreleri ile Etkileşimi	İnsan Meme ve Kolon Kanseri Hücreleri ile Biyouyumluluk	TIP	Vimala vd., (2014)
<i>Camellia Sinensis</i>	S.Aureus, K. Pneumoniae, P. Aeruginosa ve E.Coli İle Etkileşim	Sentetik İlaça Göre Daha Üstün Antibakteriyel Aktivite	ANTİBAKTERİYEL SAĞLIK	Senthilkumar vd., (2014)
<i>Vitex Negundo L.</i>	ZnO NP -HSA (İnsan Serum Albümini) Komplekslerin Eldesi	Biyolojik Görüntüleme, Biyoalgılama, Biyomedikal	TIP	Ambika ve Sundrarajan (2015)
<i>Solanum Nigrum</i>	S.Aureus, S.Paratyphi, V.Cholerae, E.Coli İle Etkileşim	Antibakteriyel Kabiliyet	ANTİBAKTERİYEL SAĞLIK	Ramesh vd., (2015)
<i>Kahve Tozu</i>	Proteinaz-K Enzimi ile Etkileşim	Termal Stabilitesini Arttırma, İkincil Yapısını Değiştirebilme, İç Floresansını Söndürme	TIP	Koupaei vd., (2016)
<i>Domates</i>	Güç Seviyeleri ile Yüzey Plazmon Seviyesi Gelişimi	Artan Güç ile Max. Zirve Sonucu Oluşan Gelişmiş Yapılı NP'lerin Eldesi	GÜNEŞ PİLLERİ	Sutradhar ve Saha (2016)
<i>Limonia Acidissima L.</i>	Mycobacterium Tuberculosis Hücre ile Etkileşim	Mycobacterium Tuberculosis Hücre İnhibisyonu	İLAÇ BİLEŞENİ TIP	Bheemanagouda vd., (2016)
<i>Cocos Nucifera</i>	ZnO NP Katkılı Tetraetoksisilan (Teos) Sol-Jel Kaplamaların Eldesi	Biyofilm Oluşturma, Deniz Kirliliği ile Mücadele	ÇEVRE	Krupa ve Vimala (2016)

Tablo 2.6 Yeşil sentez ile üretilen ZnO NP'lerin uygulama alanlarını kapsayan çalışmalar (devamı)

<i>S. Albüm</i>	Çinko Nano Çubukların Mcf-7 Hücreleri ile Etkileşimi	İnsan Meme Kanseri Hücrelerinin İnhibisyonu	TIP	Kavithaa vd., (2016)
<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	ZnO NP ile Metil Oranj Boyasının UV Işıktaki Etkileşimi	Metil Oranj Boyasının Fotodegradasyonu	BOYA FOTOKATALİZÖR	Karnan ve Selvakumar (2016)
<i>C. Guianensis Aubl</i>	İnsan Patojenlerine Karşı İnceleme	Üstün Antibakteriyel Aktivite, Patojenik Hastalıklara Karşı Tedavi	TIP	Sathishkumar vd., (2017)
<i>Coriandrum Sativum</i>	ZnO NP'lerin Norfloksasin'e Karşı İncelenmesi	Referans Antibiyotiğe Karşı Üstün Antibakteriyel Özellik	ANTİBAKTERİYEL SAĞLIK	Goutam vd., (2017)

2.11 Mg Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküller

ZnO, yüksek mekanik ve ısı kararlılığına ve geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip olduğu için en umut verici malzemelerden biridir. Pratik uygulamalar için çok önemli olan ZnO nanoyapıların elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek ve kontrol etmek için farklı metallerle doping (katkılamak) yapmak etkili bir yöntem olarak araştırmacıları bu konuda çalışmaya yönlendirmiştir (Viswanatha, 2012).

ZnO'nun önemli bir özelliği, Zn yerine Mg, Cd, Ag, Al gibi metalleri katkılayarak bant boşluğunu ayarlayabilmesidir. ZnO nanopartiküllere Mg dopingi fotoluminesans ve optik bant aralığı gibi optik özelliklerini geliştirmek için etkili bir yöntemdir ve bu optoelektronik uygulamalar için iyi bir materyaldir (Rao, 2000). Çalışmalar Mg katkılamanın absorpsiyon spektrumunun maksimumunu düşük dalga boylarına (370-350 nm) doğru kaydırıldığını ve Mg katkılama arttıkça bant boşluğunun 3.36'dan 3.55 eV'ye yükseldiğini göstermiştir. Bant boşluğunun artması ile Mg katkılı ZnO nanopartiküllerinin partikül boyutunun küçüldüğü görülmüştür (Hammad vd., 2011). Aynı zamanda, ZnO oda sıcaklığında paramanyetik olduğundan, Mg ile doping yapıldığında oda sıcaklığında ferromanyetik özellikler göstermektedir. Bununla birlikte, Fe, Na ve Mn gibi diğer doping elemanları ZnO'nun optik bant boşluğunun azalmasına yol açmaktadır (Wong, 2008).

Mg katkılı ZnO, benzersiz optik, elektrik ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle önemli ilgi alanlarına sahiptir. Geniş bant aralıklı Mg katkılı ZnO yarı iletkenlerin güneş pilleri, gaz sensörleri, likit kristal ekranlar, ısı aynaları, ultra yüksek sıcaklık alev algılaması ve

havadan alınan füze uyarı sistemleri için uygun olduğu bildirilmiştir Kılınç vd., 2010; Wong, 2008). Ayrıca, ZnO ve Mg katkılı ZnO'nun hidrojen depolama davranışı gösterdiği de bulunmuştur (Kwon vd., 2004; Masuda vd., 2003).

2.11.1 Mg Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküller ile İlgili Literatür Araştırması

Mg iyon katkılı ZnO sentezi ve uygulama alanları üzerine yapılan diğer çalışmalara ait bazı kaynaklar Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7 Mg iyon katkılı ZnO sentezi ve uygulama alanları üzerine yapılan çalışmalar

	YAPILAN ÇALIŞMA	ETKİ/UYGULAMA ALANI	KAYNAK
OPTİK ÖZELLİK	Fotoluminesans ve optik bant aralığı gibi optik özelliklerin geliştirilmesi	Optoelektronik ve nanoelektronik cihazlarda optik özelliklere olumlu anlamda katkı	Band Gap Engineering And Enhanced Photoluminescence of Mg Doped ZnO Nanoparticles Synthesized By Wet Chemical Route (Arshad, Mohd vd., 2015)
	Mg katkılı ZnO ince filmlerin incelenmesi	Mg katkılı ZnO ince filmin katı halde ve optoelektronik uygulamada ümit verici bir malzeme olabileceği önerilmektedir.	Properties of Undoped ZnO and Mg Doped ZnO Thin Films By Sol-Gel Method for Optoelectronic Applications (Hashim vd., 2017)
ANTİBAKTERİYAL ve FOTOKATALİTİK ÖZELLİK	ZnO NP'lerle katkılı saf ve alkali metal iyonları için yapısal, optik, termal ve antibakteriyel özellikler üzerinde çalışılması	Bir dizi bakteri suşuna karşı olumlu anlamda katkı	Impact of Alkaline Metal İons Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ and Ba ²⁺ on The Structural, Optical, Thermal And Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles Prepared By Co-Precipitation Method (Hameed vd., 2013)
	Değişen Mg doping seviyeleri ile bakteri suşları üzerinde antibakteriyel özelliklerin incelenmesi	Katkılanmamış ZnO varlığında bakteri suşu hızlı bir şekilde yeniden büyüme göstermiştir. Yeniden büyüme başlangıçta Mg doping seviyesindeki artışla yavaşlamış ve daha sonra %10 Mg katkılı ZnO nano yapıların varlığında yok olmuştur.	Influence of Mg Doping Level on Morphology, Optical, Electrical Properties And Antibacterial Activity of ZnO Nanostructures (Iqbal vd., 2014)

Tablo 2.7 Mg iyon katkılı ZnO sentezi ve uygulama alanları üzerine yapılan çalışmalar (devamı)

ANTİBAKTERİYAL ve FOTOKATALİTİK ÖZELLİK	Mg katkılı ZnO örneklerinin gram pozitif S. Aureus ve gram negatif E. Coli bakteri suşları üzerindeki antibakteriyel aktivitesi difüzyon metodu ile test edilmesi	Antibakteriyel aktivite sonuçları, yeşil katkılı sentezlenmiş Mg katkılı ZnO nanopartiküllerinin güvenli bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilirliğini ve ayrıca çeşitli uygulamalarda bir foto katalizör olarak kullanılabilirliğini kanıtlamıştır.	Characterization of Mg Doped ZnO Nanoparticles Synthesized By A Novel Green Route Using Azadirachta Indica Gum And Its Antibacterial Activity (Geetha vd., 2017)
	Sentezlenen nanopartiküllerin (NP'ler) yapısı, morfolojisi, kimyasal bileşimi ve optik ve antibakteriyel aktivitesi saf ve Mg katkılı ZnO konsantrasyonları (%0-7.5M) açısından incelenmesi	Fotokatalitik çalışmalar, %7.5 Mg katkılı ZnO NP'lerin, UV-Vis ışınması altında, Rhodamine B (RhB) boyası için maksimum bozulma (%78) göstermiş. Antibakteriyel çalışmalar ise ZnO matrisi içindeki Mg iyonlarıyla doping yapmanın, tüm bakteri türlerine karşı antibakteriyel aktiviteyi arttırdığını göstermiştir.	Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis (Sadaiyandi vd., 2018)
TIP	Mg katkılı ZnO nanoparçacıklarının (ZnO NP'ler) yapısı, kimyasal bileşimi ve antibakteriyel aktivitesi, Mg-katkılı ZnO nanoparçacıklarına göre üç farklı konsantrasyonda (%5, %7,5 ve %10) incelenmesi	Mg katkılı ZnO nanoyapılarının yakın gelecekte bazı önemli enfeksiyonları tedavi etmek için potansiyel ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılacak umut verici bir aday olacağını ortaya koymuştur. Yüksek konsantrasyonların hem gram pozitif hem de gram negatif organizmaların hücre duvarı katmanını hedeflemede önemli bir rol oynayabileceği bulunmuştur.	Synthesis of Mg Doped ZnO Nanoparticles And Its Application In Medical Physics (Thannasi ve Sadaiyandi, 2019)
ELEKTRON EMİSYON	Saf ZnO ve Mg katkılı ZnO nanoyapılarının elektron emisyon performansının incelenmesi	Mg doping ile saha elektron emisyon performansı, muhtemelen doping seviyesi ile elektriksel iletkenlikteki artıştan dolayı önemli ölçüde etkilenmiştir. Bu çalışma, C. Aurantifolia'nın yeşil bir reaktif olarak kullanılmasının, alan elektron emisyon özelliklerine sahip ZnO nanoyapılarının sentezi için uygun olduğunu göstermiştir.	Magnesium Doped ZnO Nanostructures Synthesis Using Citrus Aurantifolia Extracts: Structural and Field Electron Emission Properties (Rafaie vd., 2015)

3.1 Çinko Oksit Nanopartiküllerin Antibakteriyel Aktivitesi

Nano boyutlu kristalin metal oksitler, biyolojik uygulamalara elverişli yüksek yüzey alanı ile sentezlenebildikleri için bilim dünyasının en dikkat çeken konularından biri haline gelmiştir (Akbar vd., 2019). Yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküller daha fazla temas veya sürtünme oluşturabildikleri için bu durum bakterilere nüfuz etmelerini kolaylaştırmaktadır. İnorganik antibakteriyel ajanlar organik antibakteriyel bileşiklere göre seçicilik, özgülük ve daha az toksisite gibi üstün özelliklerinden dolayı daha avantajlı konumdadırlar (Akbar vd., 2019).

İnorganik antibakteriyel ajanlar potansiyel uygulamalar gıda, ambalaj, kozmetik, tıp, sağlık endüstrileri vb. sektörler için önem arz etmektedirler.

ZnO, fizikokimyasal özellikleri ve biyo uyumlu olması nedeniyle biyosidal etkiye ve güçlü antibakteriyel kapasiteye sahiptir (Yusof vd., 2019). ZnO nanopartiküllerinin sıkça tercih edilmesinin bir diğer nedeni, ZnO'nun organik bazlı dezenfektanlar ve antibakteriyel ajanlara kıyasla çok daha kararlı ve daha uzun ömürlü bir yapıya sahip olmasıdır (Ahmad ve Kalra, 2020). ZnO nanopartiküller küçük boyutları sayesinde biyolojik moleküller ile kolayca etkileşime girebilirler. Yapılan çalışmalar neticesinde ZnO nanopartiküllerinin bakteriyel yüzeylere ve/veya bakteriyel çekirdeğe girebildiği görülmüştür. ZnO, şu anda bir antibakteriyel ajan olarak kabul edilmekte ve çok çeşitli bakteri türleri üzerinde önemli antibakteriyel aktiviteler göstermektedir (Ahmadi ve Namvar, 2020).

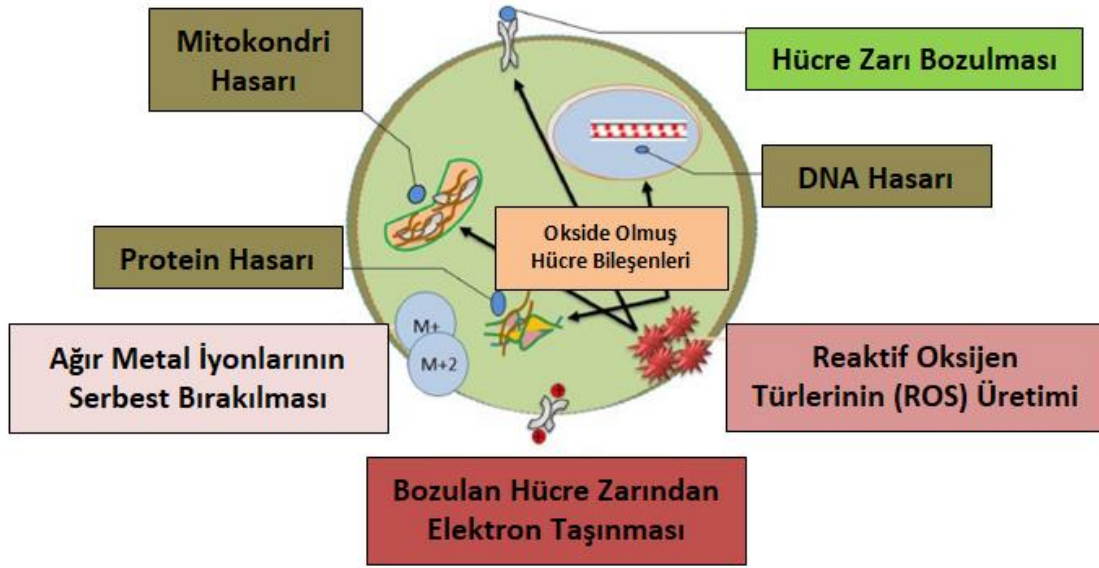
Literatürlerde bildirilen pek çok rapor doğrultusunda biyosentezlenmiş nanopartiküllerin kimyasal olarak sentezlenmiş nanopartiküllere kıyasla daha iyi antibakteriyel aktivite gösterdiği (Ahmad ve Kalra, 2020) ve ZnO nanopartiküllerin bakterilere karşı antibakteriyel aktivitelerinin, partikül büyüklüğüne, nanopartikül konsantrasyonuna, morfolojiye, spesifik yüzey alanına vb. bağlı olduğu bilinmektedir (Elumalai vd., 2015). Fenolik bileşiklerin antioksidan potansiyelleri yüksek olup bu antioksidanlar metal iyonlarını oldukça iyi bir şekilde indirgeyebilmektedirler. Protein, lipit ve amino asitlerin yüksek içerikleri, nanopartiküllerin büyümesini stabilize etmeye ve partikül

aglomerasyonunu inhibe etmeye yardımcı olur (Senthilkumar ve Sivakumar, 2014). Ek olarak, fitokimyasal flavonoid, bakteriyel hücrenin hücre duvarı ile plazma membran geçirgenliğinde artışa neden olan karmaşık bir yapı oluşturur, bu da iyon sızıntısına yol açar ve polifenollerin hidroksil grubu, hücre duvarının hidroksilasyonunu tetikler ve bu da bakteri hücreleri için toksik hale gelir (Kumar vd., 2019). Bu doğrultuda, biyosentezde kullanılan yaprak ekstraktında bulunan amino asitler, alkaloidler, flavonoidler ve fenolikler gibi fito-bileşiklerin varlığının yeşil sentezlenmiş ZnO'da kapatma ve stabilize etme ajanı olarak hareket etmelerinden ve partiküllerin boyutunu azaltmalarından, dolayısıyla küçük parçacıkların büyük yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı antibakteriyel aktiviteler için oldukça verimli ortam koşulları oluşmaktadır (Elumalai vd., 2015).

Antibakteriyel aktivite üzerine yüzey alanı ve nanopartikül konsantrasyonunun birinci dereceden etkili olmasının yanında kristal yapı ve parçacık şeklinin etkisinin az olduğuna değinilmiştir (Zhang vd., 2007). Olağanüstü fizikokimyasal özelliklerin daha küçük boyutlarda daha belirgin olması nedeniyle partikül büyüklüğünün önemli bir parametre olduğu, bakterilerdeki gözenek boyutuna kıyasla boyut olarak daha küçük olan ZnO nanopartiküllerin hücre zarından geçebilmesinin nanopartiküllerin boyutuna bağlı olduğu bildirilmiştir (Singh vd., 2018). Bununla birlikte, çinko oksidin çeşitli gram (+) ve gram (-) bakteri türlerine karşı antibakteriyel davranışının azalan parçacık boyutu ve artan konsantrasyon ile arttığı bulunmuştur (Yamamoto, 2001; Zhang vd., 2007; Ramesh vd., 2015; Ogunyemi vd., 2019; Awwad vd., 2020).

Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı, plazma membran proteinlerinin gözenekleri vasıtasıyla hücrelere nüfuz etmelerine izin vermekte ve bu durum hücre tahribatı ile sonuçlanmaktadır (Rajabi vd., 2017).

Şekil 3.1'de ZnO NP'lerin bakteri hücreleri üzerinde yaptıkları tahrip edici girişimler gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Bakteri hücre tahribatı

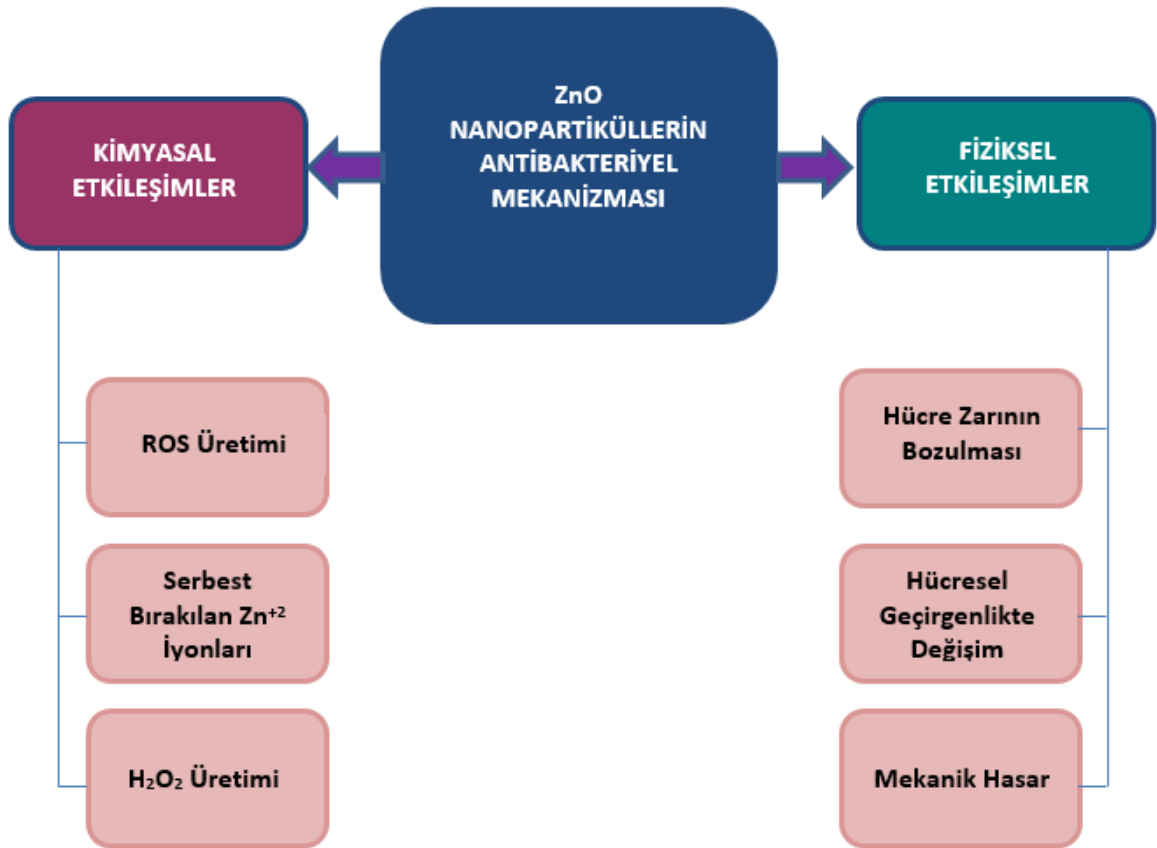
ZnO'nun antibakteriyel aktivitesinin olası nedeni, ZnO nanopartiküllerin hücre zarı yüzeyine doğrudan fiziksel etkileşim ile yapışabilmesi ve yüzey kusurları, pürüzlü yüzey dokusu sayesinde kazandığı aşındırıcı özellikleri ile membran duvarına mekanik hasar verip hücrenin geçirgenliğini arttırması ve oksidatif stres tarafından tetiklenerek solunum enzimlerini inaktive edebilmesidir (Rajendra vd., 2010; Anbuvaran vd., 2015; Bhuyan vd., 2015; Singh vd., 2018; Nilavukkarasi vd., 2020). Yapılan çalışmalar ZnO nanopartiküllerin, bakteri hücresinde membran stresine neden olan hücre metabolizmasının inhibisyonuna yol açarak hücrenin dış ve iç duvarını yırtıp hücre zarının düzensizleşmesine ve sitoplazmik içeriklerin dışarı akışı ile bakteri hücrelerinin çukurlaşması, deforme olması şeklinde meydana gelen hücre yapısındaki fizyolojik ve morfolojik değişimlere neden olurken eşzamanlı olarak bakteri büyümesinin azalmasına ve nihayetinde hücre ölümüne ve ayrışmasına sebebiyet verdiğini göstermektedir (Elumalai vd., 2015; Akbar vd., 2019).

ZnO nanopartiküllerin sahip olduğu antibakteriyel yetenek için temel etki mekanizmaları aşağıdaki şekilde önerilmiştir: (Akbar vd., 2020; Ahmadi ve Namvar, 2020).

1. Mikrobiyal hücre zarını düzensizleştiren mikrobiyal hücre yüzeyinde nanoparçacıkların birikmesi, yüzeyde oluşan kusurlar
2. Mikrobiyal hücre zarına bağlanabilen Zn^{+2} iyonlarının salınması
3. Reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşmasına bağlı oksidatif stres

ROS ve serbest iyonlar, mitokondride zayıflık ve oksidatif strese sebep oldukları için artan membran geçirgenliği, hücre duvarı hasarı gibi çeşitli mekanizmalar adına önemli faktörlerdendir (Ahmadi ve Namvar, 2020). Pek çok çalışma, reaktif oksijen türleri (ROS) tarafından indüklenen oksidatif stresin, nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesine katkıda bulunan ana mekanizma olduğunu göstermiştir (Akbar vd., 2020).

Şekil 3.2’de ZnO NP’lerin antibakteriyel mekanizmasına etki eden faktörler; kimyasal etkileşimler ve fiziksel etkileşimler olarak kategorize edilmiştir.



Şekil 3.2 ZnO NP’lerin antibakteriyel mekanizmasına etki eden faktörler

3.2 Antibakteriyel Aktiviteye Etki Eden Faktörler

3.2.1 Reaktif Oksijen Türleri (ROS) Etkisi

ZnO nanoparçacıklarındaki delikler ve elektronlar bir redoks reaktif sistemi olarak işlev görmektedir ve reaktif oksijen türleri üretmektedirler. Nanopartiküllerin antibakteriyel etkileri lipit peroksidasyonu, fosfor içeren elementler (DNA) ve proteinlerin denatürasyonu sonucu oksidatif stres ile etkisiz hale gelmeleri, hücresel antioksidanların yok edilmesi gibi hücresel membranın işlev bozukluğundan sorumlu kabul edilen güçlü oksitleyici ajanlar olarak işlev gören reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi ile

açıklanabilir (Goutam vd., 2017; Ahmadi ve Namvar, 2020). ROS, reaktif iyonik türler, radikal anyonlar ve hücre duvarı tahribatı ile hücrelere ve çeşitli hücresele bileşenlere zarar veren $O^{\cdot-2}$, HO^{\cdot} , H_2O_2 gibi molekülleri kapsamaktadır (Kumar vd., 2017).

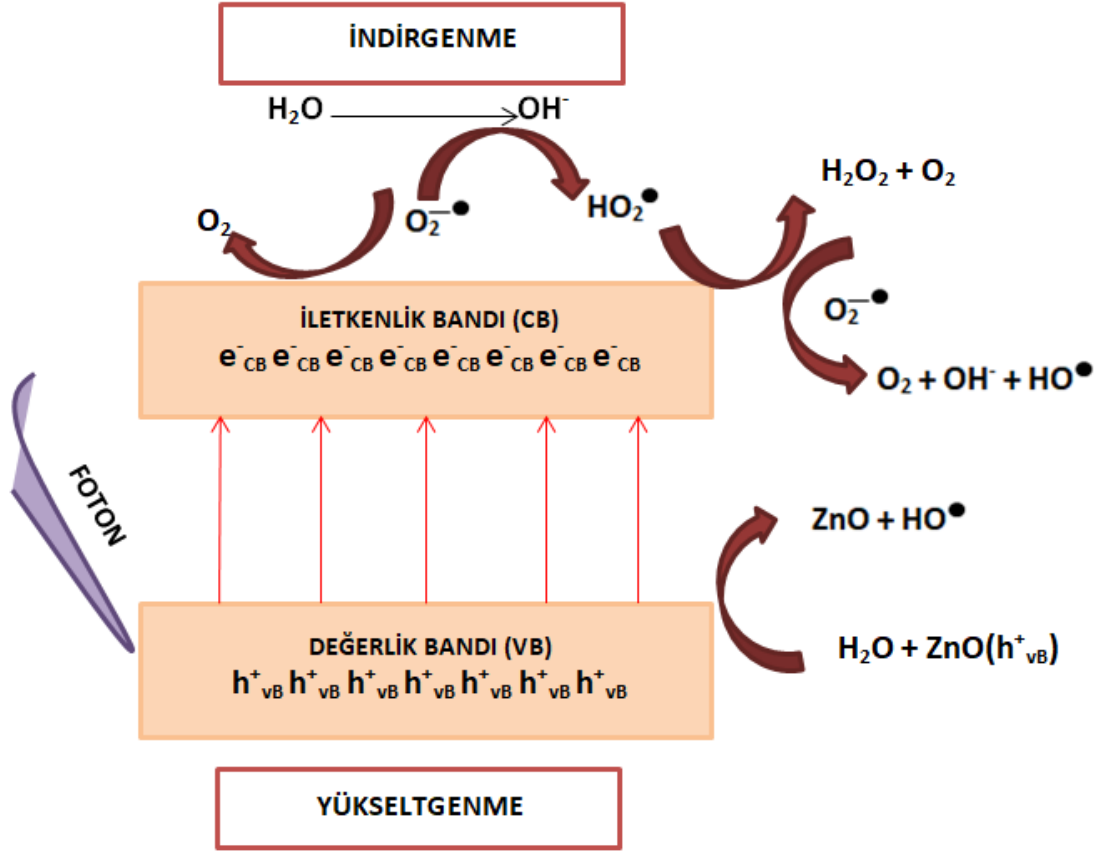
Nanopartiküllerin yüzey alanı büyüdükçe, ROS üretimi artış göstermektedir. Küçük boyutlu çinko oksit nanoparçacıkların büyük özgül yüzey alanı ile büyük yüzey oksijen boşluğu ve kusurlara sahip oldukları, dolayısıyla yüksek antibakteriyel özellik sergiledikleri belirtilmiştir (Kumar vd., 2017; Akbar vd., 2020).

Ramesh ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada, ZnO nanopartiküllerin yeşil sentezi *Solanum Nigrum* yaprak ekstraktının biyo-indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir (Ramesh vd., 2015). Elde edilen nanopartiküller 20-30 nm boyutta ve wurtzit altıgen yapıdadır. Antibakteriyel davranış gram+ (*S. aureus*) ve gram- (*S. paratyphi*, *V. cholerae*, *E. coli*) bakterileri üzerinde incelenmiş ve olumlu sonuçlar bulunmuştur. Bununla birlikte ZnO NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin, büyüklüğe bağlı olduğu ispat edilmiş; boyut ne kadar küçükse, antibakteriyel aktivitenin o kadar iyi olduğu sonucu çıkarılmıştır.

3.2.2 Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Etkisi

Negatif yüklü süperoksit anyonları ve hidroksil radikalleri hücre zarına nüfuz edemezken, hidrojen peroksit hücre zarına kolayca nüfuz edebilmekte ve hücre içindeki lipitler, DNA ve proteinlerle etkileşime girerek hücre ölümüne neden olabilmektedir (Akbar vd., 2020).

Hidrojen peroksit oluşum süreci Şekil 3.3'te anlatılmıştır.



Şekil 3.3 Hidrojen peroksit oluşum basamakları

Birim hacim başına düşen ZnO toz parçacıklarının sayısının, azalan parçacık boyutu ile arttığı; toz numunelerin parçacık boyutunun azaltılmasının ise ZnO yüzeyinden üretilen H₂O₂ miktarını arttırması ile H₂O₂'nun bakterileri inhibe ettiği (Yamamoto, 2001) ve bunun izinde nanopartikül konsantrasyonunun artmasıyla antibakteriyel davranışın artış gösterdiği (Elumalai vd., 2015) bildirilmiştir.

Zafar ve grubunun yaptıkları çalışmada Zn NP'lerin antibakteriyel potansiyelleri farklı konsantrasyonlar (50, 100, 150 ve 200 µg/mL) baz alınarak E. coli, P. Aeruginosa, (gram negatif), S. aureus and S. pneumoniae (gram pozitif) bakterilerine karşı değerlendirilmiştir (Zafar vd., 2020). Zn NP'lerin inhibisyon bölgesinin karşılaştırılmasında standart olarak antibiyotik (gentamisin) kullanılmış olup 200 ppm'lik çözeltinin bakterilere karşı en yüksek inhibisyon bölgesini ortaya çıkardığı bulunmuştur.

Bakterilerin ortam içinde hücre ölümleri gerçekleştikten sonra, çinko oksit nanoparçacıkları H₂O₂ üretimini durduramazlar. Çünkü bakteriler artık tamamen çinko oksit nanoparçacıkları ile kaplanmış durumdadırlar. Böylece yüksek bakterisit aktivite özelliği gösterirler (Anbukkarasi vd., 2015).

3.2.3 Zn²⁺ İyonları Etkisi

ZnO NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna yol açan Zn²⁺ iyonlarının salınmasına bağlı olabileceği ve bu durumun doğrudan bakteriler üzerinde etki edebileceği bildirilmiştir (Madan vd., 2016). ZnO nanopartiküller hücreye difüze olamazlar, ZnO NP'lerin antibakteriyel mekanizması hücresel yüzeydeki tiol protein ve enzim grubuna güçlü bir şekilde bağlanan ve böylece bakteriyel ölüme neden olan toksik konsantrasyona ulaştıklarında Zn²⁺ iyonlarının hücre dışına salınmasına bağlanır (Ogunyemi vd., 2019). Serbest kalan Zn²⁺ iyonları, negatif yüklü bir bakteriyel membrana bağlanarak hücre zarından difüze olup amino asitlerin metabolizmasını ve aktif taşıma durumunu etkileyerek enzim ile protein seviyelerinde değişikliklere neden olurlar (Kumar vd., 2019). Sonucunda, mitokondriyal zayıflık, bakteri hücrelerinde oksidatif stres, bakteri zarında delik ve boşlukların oluşması, indirgen şeker ve proteinlerin sızması ile solunum zincirinin inaktivasyonu gerçekleşerek hücre ölümü meydana gelir (Ahmadi ve Namvar, 2020). Zn²⁺ iyonlarının ZnO nanomalzemelerinden salınımını etkileyen faktörler; konsantrasyon, morfoloji, yüzey kusurları, uygulanan yöntem tipi ve antimikrobiyal aktivitelerin değerlendirilmesi için alınan ZnO numunesinin ortam koşulları şeklinde sıralanabilir (Kumar vd., 2017).

Oluşan etkileşimler, yüzeyler arasında uyarılmış tekli oksijen konsantrasyonunu artırır. Singlet oksijenler çoğunlukla reaktiftir ve daha sonra antibakteriyel aktiviteyi arttırmakla görevlidir (Ahmad ve Kalra, 2020). Bu güçlü elektrostatik etkileşimler nedeniyle plazma zarlarının dış yüzeyinde 10 nm'den büyük nanoparçacıkların biriktiği ve bakteri membranının yüzey potansiyelini nötralleştirip bunun sonucu olarak yüzey geriliminin ve membran depolarizasyonunun arttığı ifade edilmiştir. Bu durum, membran bozulmasında ve morfolojisinde değişiklik, oksidatif stresin indüklenmesinde, membran geçirgenliğinde artış, hücre içi sıvının sızıntısı ve bakteriyel hücre ölümüne neden olan durumları meydana getirmektedir (Kumar vd., 2017).

3.2.4 Gram(+) ve Gram(-) Bakteri Türü Etkisi

ZnO partikülleri hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterileri inhibe etmek için etkilidir (Zhang vd., 2007). Yusof vd., 2019, ZnO nanopartiküllerinin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı sırasıyla 16 ve 13 mm inhibisyon bölgesi sergilediği bulunmuştur.

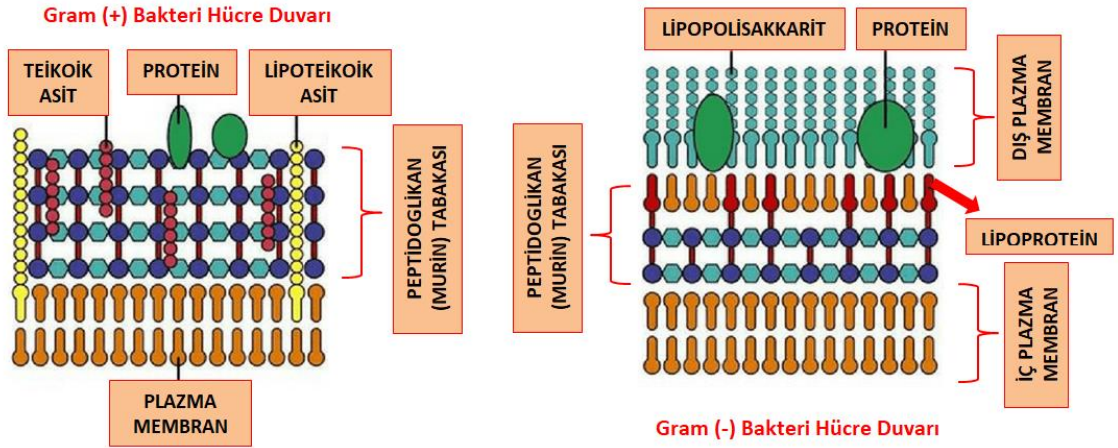
Madan vd., 2016, belirli bir konsantrasyonda ZnO NP'lerin *Klebsiella aerogenes* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı spesifik fakat *E.Coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'a karşı

etkili olmadığını göstermiştir. Belirli bakteriler üzerindeki bu seçici aktivite, bu dört bakteri türünün bakteri hücre zarının yapısal ve bileşimsel içeriğindeki farklılıklara ve metal oksit NP'lerin yüzey morfolojisine atfedilmiştir. Gram pozitif bakteriler, çok katmanlı ve peptidoglikan polimeri olan bir sitoplazmik membrana ve daha kalın bir hücre duvarına sahiptir. Gram-negatif bakteri duvarı ise ince bir peptidoglikan tabakası olan ekstra bir dış zar ve bir plazma zar olmak üzere iki hücre zarından oluşmaktadır (Yusof vd., 2019). Gram negatif bakterilerin hücre duvarının kimyasal bileşimi hem yapısal hem de işlevsel olarak gram pozitif tiplerden daha karmaşıktır (Nilavukkarasi vd., 2020).

Daha kalın bir peptidoglikan tabakasına sahip gram pozitif bakteriler gram negatif bakterilere kıyasla Zn^{2+} iyonlarını bırakmaya daha az duyarlıdır. Bunun nedeni, daha kalın peptidoglikan tabakasının negatif yüklü olması ve zıt yüklü Zn^{2+} iyonlarının bu tabakada hapsolmuş olmasından kaynaklanmaktadır. Zn^{2+} iyonları gram pozitif bakteri hücrelerinde hücre büyümesini geciktirir, biyokimyasal süreçlere müdahale eder ve hücre ölümünü daha basit bir şekilde gerçekleştirir (Kumar vd., 2017).

Zeta potansiyeli, ROS konsantrasyonundan ve dolayısıyla ZnO nanomalzemelerinin konsantrasyonundan doğrudan etkilenir. Hücre ve ortam arasında bulunan zeta potansiyel değerine bağlı olarak nanoparçacıklar gelişmiş parçacık yüzeyi reaktivitesi ve mikrobiyal patojenlere yapışma sağlar ve böylece yüzey özellikleri bakterilerin nüfuz etmesine izin vererek bakterilerin hücre duvarları ile etkileşimlerini etkiler. Bu nedenle, patojenin membran biyolojisi ile ortamın kimyasal ve fiziksel özellikleri arasındaki etkileşimin, bakterisidal özelliklerin önemli yönü olduğu bildirilmiştir (Goutam vd., 2017) ve gram negatif bakterilerin, gram pozitif bakterilere kıyasla daha yüksek negatif zeta potansiyel değeri sergilediği ifade edilmiştir (Kumar vd., 2017).

Şekil 3.4'te Gram(+) ve Gram(-) bakteri hücre duvarları yapısı verilmiştir. Tüm bu bilgiler ve değerlendirilen diğer çalışmalar ele alındığında, gram negatif bakterilerin ZnO nanoparçacıklara gram pozitif bakterilere göre daha dirençli olduğu görülmüştür. Gram pozitif bakterilere kıyasla gram negatif bakteri büyümesinin inhibisyonu için daha yüksek ZnO NP konsantrasyonlarının gerekli olduğu ve ZnO NP'lerin parçacık boyutu küçültme ve konsantrasyon artışı ile antibakteriyel aktivitesi ve antibakteriyel etkisinin zamana bağlı yavaş bir şekilde açığa çıktığı kanısına varılmıştır (Ahmadi ve Namvar, 2020).



Şekil 3.4 Gram(+) ve Gram(-) bakteri hücre duvarları

3.2.5 Sıcaklık Etkisi

ZnO parçacıkların yüksek sıcaklıkta işlenmesi, antibakteriyel aktiviteleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında işleme tabi tutulması, difüzyon için daha yüksek aktivasyon enerjisi sağlaması ve bu etkinin de kristal ZnO NP'lerin büyümesine ve daha düşük bir antibakteriyel aktivite özelliği kazanmasına neden olmaktadır (Zhang vd., 2007; Azizi vd., 2016).

3.2.6 Çözücü Ortam Etkisi

Camellia sinensis bitki özleri kullanılarak yapılan çalışmada, üretilen ZnO NP'lerin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Bitki ekstraktının bakterilere karşı duyarlı olduğu ve maksimum inhibisyon bölgesinin Pseudomonas aeruginosa'ya, minimum inhibisyon bölgesinin ise Staphylococcus aureus'a karşı olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, metanol ile hazırlanan ekstrakt test edilen bakterilere karşı en yüksek aktiviteyi gösterirken etanolik ve sulu ekstraktın, metanolik ekstraktan sonra neredeyse benzer aktivite gösterdiği bulunmuş ancak kloroform ekstraktında hiçbir aktivite kaydedilmemiştir (Shah vd., 2015).

3.2.7 Işık Etkisi

ROS üretimi, UV veya görünür ışık ile oksijen varlığında iyi açıklanmış ve ZnO nanomalzemelerinin bakterisidal aktiviteleri ROS oluşumu yoluyla doğrulanmıştır. Ancak karanlık koşullarda da süperoksit türlerinin üretimi bulunmuştur (Akbar vd., 2020). Karanlık koşullarda ROS üretimi ışığın yokluğunda ZnO kristalinin yüzeyinde bulunan kusurlara bağlanabilir. ZnO n tipi yarı iletken olduğu için bu kusurlar elektronların yakalanmasından sorumludur. Bu elektronlar, farklı mekanizma adımlarıyla

karanlık koşullar altında ROS üretmek için oksijeni azaltmak üzere salınabilirler (Kumar vd., 2017).

3.2.8 Mg⁺² Katkılama Etkisi

ZnO ile yapılan antibakteriyel çalışmalar, alkali metal iyonlarının ZnO NP'lere katkılıandığında daha fazla antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmalar ZnO matrisi içine Mg iyonlarıyla doping yapmanın, tüm bakteri türlerine karşı antibakteriyel aktiviteyi arttırdığını göstermiştir.

Tekstilde kir ve mikroorganizmaların büyümeleri sırasında oluşabilecek hoş olmayan kokular en büyük problemlerden biridir. Pamuklu kumaşlara hazırlanan çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları ve Mg katkılı ZnO nanoparçacıkların kaplanması ile kumaşların antimikrobiyal aktiviteleri ve su itici özellikleri artırılmış ve ayrıca bu kaplama pamuklu kumaşlara mükemmel aşınma direnci özelliği kazandırmıştır (Shaban vd., 2018).

3.3 Yeşil Sentezlenmiş Çinko Oksit Nanopartiküllerin Antibakteriyel Aktiviteleri ile İlgili Literatür Araştırması

Tablo 3.1 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin antibakteriyel aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar

<u>İNDİRGEYİCİ</u> <u>AJAN</u>	<u>BAKTERİYEL ORGANİZMA</u>		<u>YÖNTEM</u>	<u>KAYNAK</u>
	<u>Gram (+)</u>	<u>Gram (-)</u>		
<i>Sargassum Myriocystum</i>	Staphylococcus Aureus, S. Mutans	V. Cholerae, Neisseria Gonorrhoea, K. Pneumoniae	Disk Difüzyon	Nagarajan vd., (2013)
<i>Camellia Sinensis</i>	Staphylococcus Aureus	Klebsiella Pneumoniae, Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli	Well Difüzyon	Senthilkumar vd., (2014)
<i>Anisochilus Carnosus Wallich</i>	Staphylococcus Aureus	Salmonella Enterica, Vibrio Cholerae, Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Anbuvarannan vd., (2015)
<i>Rifolium Pratense</i>	Staphylococcus Aureus	Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli	Well Difüzyon	Dobrucka ve Długaszewska (2015)
<i>Azadirachta Indica</i>	Staphylococcus Aureus, Streptococcus Pyogenes	Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Bhuyan vd., (2015)
<i>A. Vera</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	Well Difüzyon	Qian vd., (2015)

Tablo 3.1 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin antibakteriyel aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar (devamı)

<i>Pongamia Pinnata</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Ambika vd., (2015)
<i>Moringa Oleifera</i>	Staphylococcus Aureus, Bacillus Subtilis	Pseudomonas Aeruginosa, Proteus Mirabilis	Disk Difüzyon	Elumalai vd., (2015)
<i>Camellia Sinensis</i>	Staphylococcus Aureus	Pseudomonas Aeruginosa, Proteus Mirabilis, Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Shah vd., (2015)
<i>Emblica Officinalis</i>	Bacillus Subtilis, S. Pneumoniae, Staphylococcus Epidermidis	K. Pneumoniae, Salmonella Typhi, Escherichia Coli	Well Difüzyon	Anbukkarasi vd., (2015)
<i>Hibiscus Subdariffa</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	---	Bala vd., (2015)
<i>Rosa Canina</i>	Staphylococcus Aureus, Listeria Monocytogenes	Salmonella Typhimurium, Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Jafarirad vd., (2016)
<i>Azadirachta Indica</i>	Staphylococcus Aureus	Pseudomonas Aeruginosa, Klebsiella Aerogenes, Escherichia Coli	Well Difüzyon	Madan vd., (2016)
<i>Anchusa Italica</i>	Staphylococcus Aureus, Bacillus Megaterium	Salmonella Typhimurium, Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Azizi vd., 2016
<i>Suaeda Aegyptiaca</i>	Staphylococcus Aureus, Bacillus Subtilis	Escherichia Coli	Well Difüzyon	Rajabi vd., (2017)
<i>Eclipta Alba</i>	---	Escherichia Coli	Well Difüzyon	Singh vd., (2018)
<i>Raphanus Sativus</i>	---	Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Kumar vd., (2019)
<i>Ananas Comosus</i>	---	Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Ahmad vd., (2019)
¹ <i>Matricaria Chamomilla L.</i> ² <i>Olea Europaea</i> ³ <i>Lycopersicon Esculentum M.</i>	---	Xanthomonas Oryzae Pv. Oryzae	Agar Difüzyon	Ogunyemi vd., (2019)
¹ <i>Beta Vulgaris,</i> ² <i>Cinnamomum Tamala,</i> ³ <i>Cinnamomum Verum,</i> ⁴ <i>Brassica Oleracea Var. Italica</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	Agar Difüzyon	Pillai vd., (2020)
<i>Ailanthus Altissima</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Awwad vd., (2020)

Tablo 3.1 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin antibakteriyel aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar (devamı)

<i>Sesamum Indicum</i> L.	Staphylococcus Aureus, S. Pneumoniae	Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Zafar vd., (2020)
<i>Euphorbia Hirta</i>	Staphylococcus Aureus, Streptococcus Mutans, Clostridium Absonum	Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Ahmad ve Kalra, (2020)
<i>Aloe</i>	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli	---	Kumar vd., (2020)
<i>Capparis Zeylanica</i>	Staphylococcus Epidermidis, Enterococcus Faecalis	Salmonella Paratyphi, Shigella Dysenteriae	Agar Difüzyon	Nilavukkarasi vd., (2020)
<i>Geranium Wallichianum</i>	Staphylococcus Aureus, Bacillus Subtilis	Pseudomonas Aeruginosa, Klebsiella Pneumoniae, Escherichia Coli	Disk Difüzyon	Abbasi vd., (2020)

4.1 Fotokataliz

Çevre ve su kirliliği, sanayinin ve teknolojinin gelişmesi ile paralel olarak artmaktadır. Çevresel sorunlara neden olan ana problemlerden biri tekstil, boya, mürekkep, plastik, ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanılan boyar maddelerdir (Tanaka vd., 2000). Bu boyalar asidik, bazik, azo, antrakinin ve metal kompleksleri gibi farklı fonksiyonel gruplar içerirler. Boyaların çoğu mutajenik ve kanserojen etkiler içermekte ve insanlarda büyük sağlık sorunları meydana getirebilmektedirler (Ratna, 2012). Dünya’da üretilen boyaların yaklaşık %1-20 arası boyama işlemleri sırasında işlenememekte ve çevreye tekstil atık suyu olarak verilmektedir (Houas vd., 2001). Bu renkli atık suların çevreye verilmesi ötrofikasyona neden olmakta, boyadaki renk içeriği fotosentezi engellemekte ve dolayısıyla su türlerinin gelişimini engellemektedir (Sannino vd., 2013). Bunun yanında her 220 yılda dünya çapında su kullanımı 2 katına çıkmaktadır. Bu durum insan nüfusunun büyüme hızının 2 katı kadardır (Han vd., 2009). Tüm bu nedenlerden dolayı temiz su kaynaklarına ulaşmak gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır. Boyalar koagülasyon, flokülasyon, aktif karbonda adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi yöntemler ile kolayca uzaklaştırılmazlar. Geleneksel yöntemler toksik kimyasallar içerdiğinden ve çevreye zararlı toksik ara ürünler ürettiğinden ve bu bileşiklerin toksik olmayan bileşiklere dönüştürülmesi karmaşık yapılar ve yüksek stabilite nedeniyle zor olduğundan, yeşil yöntemler araştırmacıları toksik kimyasalların kullanımını en aza indirmeye ve sulu ortamda işlemler yaparak atık oluşumunu azaltmaya teşvik etmektedir (Wang vd., 2007).

Fotokataliz, ışık absorbe ederek katalizör veya substrat ile gerçekleşen reaksiyonlardır. Fotokatalizlenme olarak da adlandırılan bu sistemler, ışığın ve yarı iletkenlerin, organik kirliticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanmaktadır. Bu şekilde sudaki ve havadaki organik kirlilikler parçalanabilmektedir.

4.2 Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilirler. İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Fotokatalizörlerin sahip olması gereken özellikler

Geniş bant aralık değerine sahip olmalı
Sentezi basit olmalı ve uygulanacak yöntem kolay entegre olabilmeli
Nano boyutlu olup aynı zamanda oldukça saf ve üstün özellikli kristal yapıya sahip olmalı
Yüzey alanı büyük olmalı
Diğer metallerle kolayca katılabilir özellikte olmalı
UV ışık ve görünür ışık ile aktifleşebilmeli; Fotokatalitik özelliğe sahip olmalı
Organik kirleticilerin verdiği zararı minimum seviyelere indirebilmeli
Toksik olmamalı
Düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir olmalı

Fotokataliz döngüsü, gerçekleşmesi için tek fazın yeterli olduğu homojen sistemlerde ya da fotokatalizör ile ara yüzey ortamı gerektiren heterojen sistemlerde olmak üzere 2 farklı reaksiyon ortamında gerçekleşebilir.

Tüm çevresel, endüstriyel vb. atık ve kirliliklerin üstesinden gelmek için araştırmacılar son zamanlarda, çevresel olarak toksik olmayan reaktiflerin, solventlerin ve sentez sırasında istenmeyen yan ürünlerin bulunmaması nedeniyle organik kirleticilerin ayrışması için yeşil sentezlenmiş yarı iletken metal oksit nanopartiküllerini yeşil bir heterojen katalizör ajan olarak tercih etmektedirler (Lee vd., 2015).

Literatür raporları doğrultusunda, partikül boyutu, yapısı ve morfolojisinin fotokatalitik aktivite üzerinde oldukça etkili olduğu düşünülmektedir (Saraswathi vd., 2017). Yeşil sentez yöntemiyle üretilen metal oksit nanopartikülleri, kimyasal sentez ile üretilenlere kıyasla daha küçük tanecik boyutlarına ve daha büyük yüzey/hacim oranına sahip oldukları için organik kirleticilerin tutunabilecekleri aktif bölgelerin sayısı daha fazla ve fotokatalitik bozunma verimi daha yüksektir.

Yapılan çalışmalar ile yüksek fotokatalitik aktivitenin yeşil sentezlenmiş nano yapılarda nanopartiküllerin yüzeylerine tutunup kristal büyümelerini engelleyen ve boyut küçültücü ajan olarak işlev gören, bitki içeriğinde bulunan fenol türevleri gibi fitokimyasal bileşiklerden kaynaklandığı vurgulanmıştır (Zare vd., 2019; Khan vd., 2019; Nourbakhsh vd., 2020).

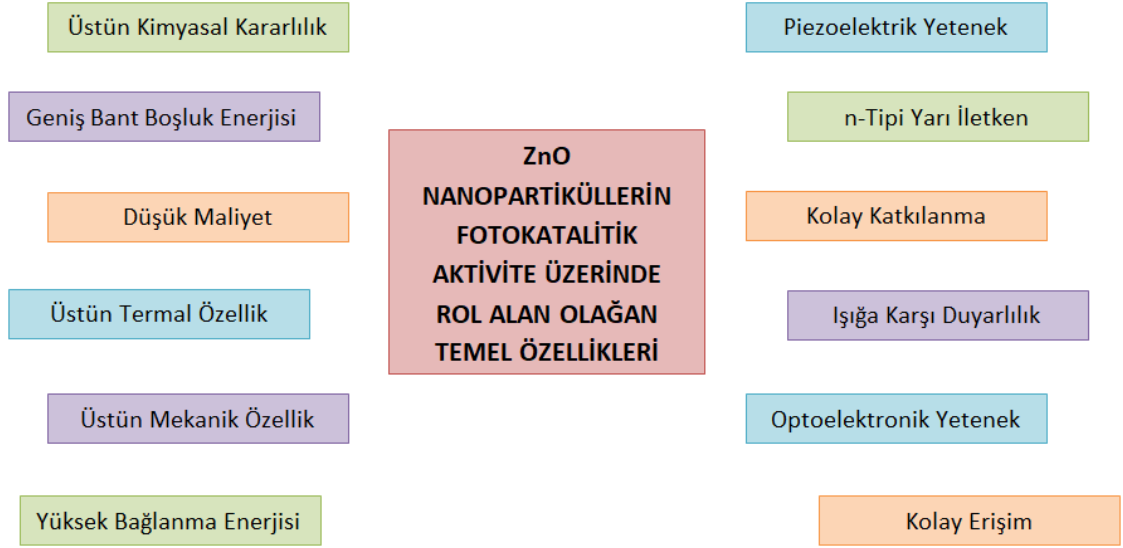
Fu ve Fu (2015) tarafından yapılan araştırmada, *Plectranthus amboinicus*'un yaprak ekstraktını kullanarak biyosentez ile ortalama boyutu 88 nm olan çubuk şekilli çinko oksit nanopartikülleri başarılı bir şekilde sentezlediklerini ifade etmişlerdir. Biyosentezlenen ZnO NP'lerin fotokatalitik aktivitesi, tekstil endüstrisinde tipik bir kirletici olan metil kırmızısı boyasının fotodegradasyonu ile değerlendirilmiş ve hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanan ZnO NP'lerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, yeşil sentezlenen ZnO NP'lerin kimyasal sentezlenenlere oranla daha üstün fotodegrade etme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

4.2.1 Çinko Oksit Fotokatalizörler

Son yıllarda çinko oksit üzerinde, yüksek katalitik verim ve güçlü adsorpsiyon kabiliyeti özelliklerinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır (Nagajyothi vd., 2013; Davar vd., 2015). ZnO'nun bu denli tercih edilmesinin ana sebebi, UV ışığı ya da güneş ışığı ile uyarıldığı zaman pek çok aktif bölgeye sahip olması ve OH radikallerini üretme yeteneği ile fotokatalitik ve fotolüminesans özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzeme olmasına dayanmaktadır.

ZnO, geniş bant boşluk enerjisine (3.37 eV), büyük bir uyarma bağlama enerjisine (60 meV) ve UV ışığı soğurma gücüne sahip olan bir yarı iletken fotokatalizördür (Ong vd., 2018).

ZnO'nun geniş karakteristik yüzey alanı, aktif yüzeyine daha fazla kirletici maddenin tutunmasına olanak verir ve böylece daha fazla kirletici maddenin OH radikalleri tarafından saldırıya uğramasına neden olur. Yüzeyde oluşan zincir reaksiyonu, toksik olmayan ürünler üretmek için kirleticilerin bozulma oranını arttırmaktadır (Ong vd., 2018). Şekil 4.1'de ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivite üzerinde rol alan temel özellikleri sıralanmıştır.



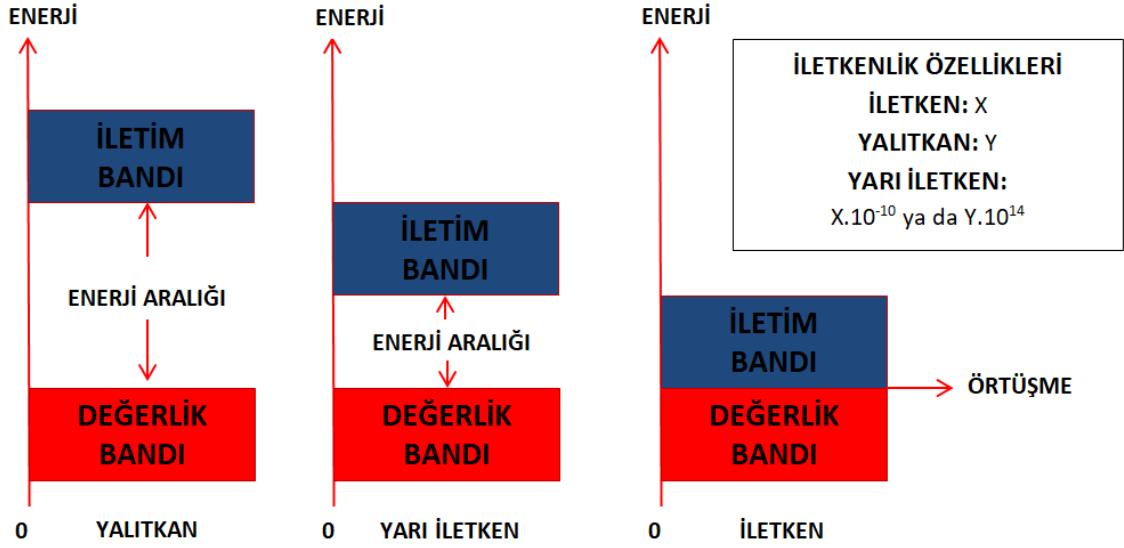
Şekil 4.1 ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivite üzerinde rol alan olağan temel özellikleri

4.3 Fotokatalitik Bozunma Mekanizması ve Bant Teoremi

Yarı iletkenlerin fotokatalitik etkinliği bant teoremi ile açıklanmaktadır. ZnO nanopartikülleri ışık altında, sahip oldukları bant boşluk değerlerinden daha yüksek enerjiye sahip fotonlar ile uyarıldıklarında elektron deliği (e^-/h^+) çiftleri üretme kabiliyetine sahiptirler (Zare vd., 2019).

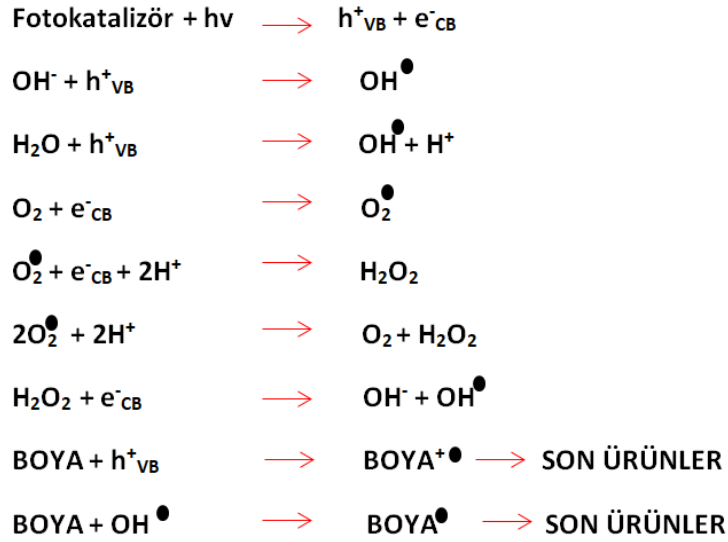
Başlangıçta yüzeyleri uyarılan ZnO NP'ler, üzerlerinde bulunan bu radyasyon sayesinde değerlik bandında bulunan bir elektronun iletim bandına göç etmesi ve ardında değerlik bandında bir delik meydana getirmesi eğilimindedirler (Anbuvarann vd., 2015; Vidya vd., 2016). Tüm bu süreç devam ettikçe, eski deliklerin döngü gereği yeniden doldurulması ve yeni deliklerin oluşumu ile birden fazla elektron deliği (e^-/h^+) çifti açığa çıkmaktadır. Bu mekanizma, organik kirleticilerin fotodegradasyonuna hizmet için ilk adımın başarıyla gerçekleşmesine zemin hazırlamaktadır (Vinayagam vd., 2020).

Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant diyagramları Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir.



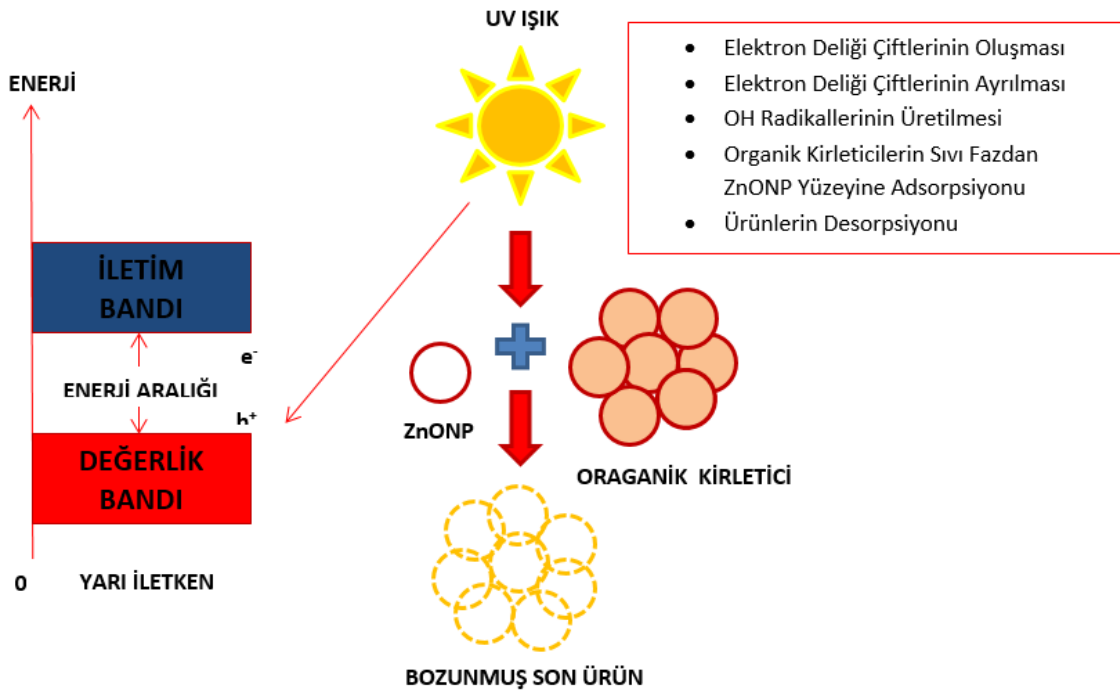
Şekil 4.2 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant diyagramları

Üretilen elektron deliği (e^-/h^+) çiftleri ZnO NP'lerin yüzeyine geçerek burada redoks tepkimelerini meydana getirmekte ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna hizmet etmektedirler. Delikler yükseltgeyici ajan olarak hareket etmekte ve hidroksil radikalleri oluşturmak adına su ve OH^- iyonları ile tepkimeye girmektedirler. İletim bandında bulunan elektronlar ise indirgeyici ajan statüsünde olup ZnO fotokatalizörünün yüzeyine adsorbe edilen oksijeni ve aktif radikaller üretmek için emilen yüzeyi azaltmakla ve O_2^- oluşturmakla görevlidirler. Tüm bu üretilen serbest radikaller ve bilhassa hidroksil radikalinin, fotokatalitik bozunmanın meydana geldiği çinko oksit yüzeyine fiziksel olarak tutunmuş ve ışık ile uyarılmış halde bulunan organik kirleticilere saldırarak onları hızlı bir şekilde CO_2 , H_2O gibi zararsız bileşiklere dönüştürürler (Anbuvaran vd., 2015; Ong vd., 2018; Pai vd., 2019). Fotokatalitik aktivite için kimyasal reaksiyon basamakları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Fotokatalitik aktivite reaksiyon basamakları

ZnO NP'lerinin fotokatalitik etkinliği Şekil 4.4'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.4 ZnO NP kullanımı ile UV ışık altında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon

4.4 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Fotokatalitik aktivite, heterojen sistemlerde yarı iletken metal oksit nanopartiküllerinin yüzeyinde gerçekleşen fotodegradasyon olayının hızının ve zamana bağlı veriminin bir ölçüsüdür.

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen temel faktörler;

1. Katalizör Cinsi, Konsantrasyon
2. Katalizör Yüzey Alanı ile Partikül Boyutu
3. Anyon ve Katyon İlavesi, Konsantrasyon (Katkılama)
4. Organik Kirletici Türü, Derişim
5. pH
6. Sıcaklık
7. Işık Kaynak Türü, Şiddeti ve Etkisi şeklinde sıralamak mümkündür.

4.4.1 Çinko Oksit Nanopartikül Konsantrasyonu ve Boyut Etkisi

Ortamda bulunan ZnO fotokatalizörlerinin artan miktarı ile üzerine tutunan boya moleküllerinin sayısı paralel olarak artış göstermektedir. Başlangıçta belirli eşik değerine kadar ortama ilave edilen fotokatalizör konsantrasyonu ile görülen artış, fotokatalizör yüzeyinde bulunan aktif yerlerin sayısına bağlı olarak organik kirleticiyi etkisiz hale dönüştürmek için üretilen hidroksil ve süperoksit radikallerinin sayısına atfedilmiştir (Behnajady vd., 2006; Selvam vd., 2013).

Buna bağlı olarak, konsantrasyondaki artış ile belirli bir değere kadar artan fotodegradasyon olayının zaman içerisinde azalım eğrisi çizmesi, süspansiyonda oluşan bulanıklık ile aynı zamanda fotokatalizör üzerinde yoğunlaşan ve birikmeye meyilli olan parçacıklar arasında giderek artan etkin çarpışma sayısının ve ışık Emilimi için azalan yüzey alanının metal oksit tarafından foton Emilimlerine engel olması (Vidya vd., 2016; Ashar vd., 2016) ve bu sayede fotodegradasyon olayı için oldukça önem arz eden elektron deliği (e^-/h^+) çiftlerinin oluşumunun azalması şeklinde açığa çıkmaktadır (Vaizoğullar, 2017).

Bu yargılardan hareketle, kullanılacak maksimum fotokatalizör miktarının değeri;

- Fotokatalizörün sentez yöntemine, yüzey alanı, tanecik boyutu gibi özelliklerine,
- Organik kirleticilerin yapılarına
- Çözelti ortamında bulunan diğer faktörlerin de etkisine (sıcaklık, pH, ışık şiddeti vb.) bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Bir araştırma grubu (Nava vd., 2017) tarafından yapılan çalışmada, çinko kaynağı olarak çinko nitrat maddesi ile ligasyon ajanları olarak işlev gören flavonoidler, limonoidler, karotenoidler içeren indirgeyici ajan niteliğinde farklı meyve ekstratlarını (*Lycopersicon esculentum* (domates;M1), *Citrus sinensis* (portakal;M2), *Citrus paradisi* (greyfurt;M3) ve *Citrus aurantifolia* (limon;M4)) kullanıp biyosentezini gerçekleştirdiği çinko oksit

nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerini UV ışık altında 4 saat boyunca her 30 dakikada bir ölçüm almak suretiyle metilen mavisi boyasına karşı incelemişlerdir. Yüzey morfolojileri kullanılan ekstrakta bağlı olarak ekstraktların kimyasal bileşimi nedeniyle boyut ve şekil dağılımında değişiklik gösterirken çoğu örnek üstün fotokatalitik aktivite sergilemiştir (180 dakikada sırasıyla; %97, %95, %77, %97). ZnO NP örnekleri için UV ışınması altında metilen mavisine karşı fotokatalitik degradasyon oranı sabitleri (K) M1, M2, M3, M4 numuneleri için sırasıyla; 0.0195, 0.0162, 0.0078 ve 0.0176 şeklindedir. Buradan hareketle, M1 örneğinin ZnO NP'lerinin, diğer numunelere kıyasla daha küçük bir partikül boyutu ve neredeyse monodispers bir boyut dağılımı nedeniyle diğer örneklerden daha yüksek bir fotokatalitik degradasyon oranı sabitine (K değeri) sahip olduğu, metilen mavisi moleküllerinin daha hızlı emilmesi ve bozulması için daha geniş bir yüzey alanı sağlayabildiği ve böylece 180 dakikada %97 oranında bozunma meydana getirdiği ifade edilmiştir.

4.4.2 pH Etkisi

Ortam pH'ı, fotokatalitik degradasyonda fotokatalizörün yüzey yükünü, bozunma hızını, belirli boyutlarda agregat oluşumunu ve reaksiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir.

ZnO NP'lerin asidik ve bazik süspansiyon şartlarında çözünmeleri göz önünde bulundurulduğunda, çinko oksit nanopartikülleri kullanılarak yapılacak olan çalışmalarda çözeltinin doğal pH ortamının sistematik bir biçimde arttırılması yoluna başvurulması gereklidir (Selvam vd., 2013).

Vidya vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada, jackfruit (*Artocarpus Heterophyllus*) yaprak ekstraktı kullanılarak yaprakta bulunan fitokimyasallar ve stabilize edici ajanlar sayesinde 15-25 nm aralığında, wurtzit yapılı olarak yeşil bir yöntemle kolaylıkla sentezlenen çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkların tekstil endüstrileri tarafından salınan temel bir su kirleticisi olan Rose Bengal boyasına karşı fotodegradasyon özelliği çeşitli ortam koşullarının değiştirilmesine dayanılarak araştırılmıştır. Düşük pH'ta anyonik boyanın protonlanmış formda kalmasının, boya moleküllerinin yarı iletken uzaklaşmasına ve fotokatalitik degradasyon yüzdesinin azalmasına sebep olduğu bildirilmiştir. Buna göre, pH arttıkça boya ve yarı iletken arasındaki itme azalır ve dolayısıyla fotokatalitik degradasyon artar. Ancak belirli pH'dan sonra yarı iletken yüzey

negatif yüklü hale gelir ve tekrar boya molekülünü iter, böylece fotokatalitik degradasyonu azaltır sonucu çıkarılmıştır.

4.4.3 Organik Kirletici (Boya) Konsantrasyonu Etkisi

Yarı iletken özelliğe sahip fotokatalizör kullanılarak yapılan çalışmanın fotokatalitik degradasyon verimi organik kirletici konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Bahsi geçen reaksiyon, yarı iletken fotokatalizör yüzeyine adsorbe olmuş organik kirleticinin oksidasyona uğratılarak zararsız hale getirilmesinden sorumlu OH radikallerinin varlığında gerçekleşmektedir. Bu bağlamda bozunma hızı, elektron deliği çiftleri yardımıyla OH radikalleri üretimini sağlayan fotokatalizör yüzeyinin aktif bölge sayısına bağlıdır (Vidya vd., 2016).

Fotokatalitik degradasyonun fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşmesine bağlı olarak, ortamda bulunan organik kirleticiler hızlı bir şekilde ZnO NP'lerin yüzeylerine tutunmaktadır. Artan organik kirletici moleküllerinin konsantrasyonu filtre görevi görerek, yarı iletken fotokatalizör üzerine daha az fotonun ulaşmasına ve aktif bölge sayısında düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca, ZnO NP konsantrasyonu ve dolayısıyla üretilen OH ve O₂ radikallerinin sayısı artan organik kirletici konsantrasyonuna rağmen sabit değerdedir. Tüm bunlardan dolayı, organik kirleticilere saldıran OH ve O₂ radikallerinin üretimindeki düşüşe bağlı olarak reaksiyon verimi azalmaktadır (Selvam vd., 2013; Behnajady vd., 2006).

Pudukudy ve Yaakob 2014, tarafından yapılan çalışmada fotokatalitik aktivite üzerine nanopartikül ve boya konsantrasyonlarının etkisi araştırılmış, sabit nanopartikül konsantrasyonunda (0.05gr) artan boya dozajı ile bozunma süresinin arttığı ancak ZnO NP konsantrasyonundaki artışın başlangıçta boya bozunması üzerine pozitif etki gösterip süreyi kısaltırken daha sonra hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.4.4 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon kinetiğini etkileyen önemli parametrelerin başında gelmektedir.

Bazı çalışmalarda sıcaklığın fotodegradasyon olayı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Yapılan bir çalışmada kalsinasyon sıcaklığındaki artışın çinko oksit nanopartiküllerin şekillerinde değişiklikler meydana getirdiği gibi elde edilen dar ve keskin pikler doğrultusunda (daha az kristal kusuru olan büyük partiküller) partikül büyüklüğünde de bir artışa neden olduğu kaydedilmiştir. Ek olarak, artan sıcaklıkla birlikte büyük bant

boşluğunun (ZnO çiçeği için 3.30 eV iken; küre formda 3.24 eV) ve lokal örgü bozukluklarının azaldığı gözlenmiştir (Ashar vd., 2016).

4.4.5 Uygulanan Işın Şiddetinin Etkisi

Fotokatalitik reaksiyonların meydana gelmesi için, kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin türüne ve sahip oldukları bant boşluk enerji değerlerine göre bir ışın demeti ile uyarılmaları gerekmektedir.

Fotokatalitik reaksiyon verimi, toplam enerji girişi ile ışık yoğunluğuna bağlıdır. Katalizör yüzeyine daha fazla radyasyon düştüğünde ve dolayısıyla daha fazla hidroksil radikali üretildiğinde bozunma hızı artış göstermektedir (Behnajady vd., 2006).

4.4.6 Mg Katkılama Etkisi

Yapılan pek çok çalışma ZnO nanoparçacıklara Mg dopinginin fotokatalitik aktiviteyi arttırdığını göstermiştir. Yapılan çalışmalarda araştırmacılar yüksek yüzey aktivitesi, kristal yapısı, dokusu ve morfolojik özelliği nedeniyle ZnO ve metal iyon katkılı ZnO nanoyapıların organik kirleticilerin parçalanması için en umut verici katalizör olarak kabul edilebileceği görüşündedirler. Uygun konsantrasyon değerlerinde yapılan Mg⁺² dopinginin ZnO üzerinde olası fotokatalitik aktivite için oynadığı rolü:

- Küçük kristal boyutlu nanopartikül eldesine,
- Fotojenere elektron deliği çiftlerinin rekombinasyonlarının azaltılmasına,
- Bant boşluk değerinde artışa,
- Daha fazla OH radikallerinin üretilmesine olanak vermesi şeklinde özetlemek mümkündür (Selvam vd., 2013).

Selvam vd., (2013)'nin yaptıkları çalışmada, çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ve Mg kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat çözeltileri kullanılarak çinko oksit ve Mg doplu çinko oksit nanopartiküllerin kimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin kimyasal yapıları ile özellikleri karakterizasyon yöntemleri doğrultusunda detaylı bir şekilde incelenmiş ve endokrin bozucu kuvvetli bir kimyasal olan 4-klorofenolü (4-CP) UV ışık altında fotokatalitik anlamda bozma kabiliyetleri araştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu saf ZnO nanopartiküller ortalama 15-45 nm boyutlu iken Mg katkılı ZnO nanopartiküllerin 5-22 nm boyut aralığında oldukları tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite için uygun ortam koşullarının saptanması adına ilk olarak 4-CP maddesinin doğal pH'ında başlangıç konsantrasyonu artırılarak yapılan çalışmada

foto bozunmanın 4-CP konsantrasyonunun artması ile azaldığı, bunun nedeninin daha fazla 4-CP molekülünün ZnO NP'lerin yüzeyine adsorbe olmalarına ve bu durumun moleküle saldırması gereken radikallerin üretiminin azalmasını tetiklemesine neden olduğu şeklinde ifade edilmiştir. Ek olarak, artan konsantrasyonla birlikte gelen fotonların fotokatalizör madde üzerine ulaşmalarının ve buna bağlı olarak fotokatalizör tarafından emilebilen foton miktarının da azalması sonucu bozunma veriminin düştüğüne yer verilmiştir. ZnO NP konsantrasyonu artırılarak yapılan testler sonucunda belli bir konsantrasyon ile artış gösteren bozunma aktivitesi daha sonra konsantrasyonun artışı ile negatif etki göstermiştir. Bunun nedeni, taneciklerin kendi aralarında birikmesine bağlı olarak yüzeylerinin foton ememez hale gelmesi olabileceği olarak ifade edilmiştir. ZnO NP'lerin asidik ve bazik ortamlarda çözünmeleri baz alınarak doğal pH ortamının kademeli bir şekilde artırılması ile yapılan pH çalışmalarında maksimum bozunma verimine pH 8 ortamında rastlanırken pH 11'den sonra verimin azaldığı görülmüştür. Benzer şekilde, artırılan 4-CP konsantrasyonu ile bozunmanın ters orantılı olduğu yapılan testler sonucunda saptanmıştır. Yapılan başka bir deney sonucuna göre Mg katkılı çinko oksidin saf çinko okside göre daha fazla fotokatalitik özellik gösterdiği ancak konsantrasyonun artması ile belli bir değerden sonra bu süreci olumsuz etkilediği kanıtlanmıştır. Belirlenen optimum koşullarda yapılan çalışmada 150 dakikada %99,6'lık bir verim başarıyla elde edilmiştir.

Wang vd., (2015), çinko nitrat heksahidrat ve magnezyum nitrat heksahidrat çözeltilerini başlangıç maddeleri olarak kullanıp değişik konsantrasyonlarda Mg katkılı ZnO nanopartikülleri otomatik yakma yöntemiyle sentezlemişler ve oluşan wurtzit yapılı, 60-70 nm boyut aralıklı Mg-ZnO NP'leri yapısal ve fotokatalitik özellikler açısından detaylı analize tabi tutmuşlardır. Artan Mg içeriği (katyon konsantrasyonu) ile optik bant boşluğu değerinin 3.28 eV'den 3.56 eV'ye değiştiğinin görülmesi üzerine Mg (0.57 Å) ve Zn (0.60 Å) 'nin yakın iyonik yarıçapları nedeniyle, kafes sabitini etkilemeden bant boşluğunun ayarlanmasının sadece Mg içerikleri değiştirilerek kontrol edilebiliyor olmasına vurgu yapmışlardır. Mg katkılı ZnO ve katkısız ZnO nanopartiküller arasında boyut ve morfolojisi açısından önemli bir farklılık görülmesi de Mg katkısının önemi 40 dakikalık süre zarfı sonunda metil turuncu boyasına karşı saf ZnO nanopartiküllerin fotodegradasyon verimi %30 iken katkılı nanopartiküllerde bu verimin %80'e doğru artış gösterdiği gözlenmiştir. Ek olarak, Mg konsantrasyonunun artmasıyla birlikte boya bozunması önemli ölçüde hızlanmış ancak belli bir değerin üzerine çıkıldıktan sonra etki

etmemesi, bu durumun sadece iyi dokusal özelliklere ve daha geniş bant boşluğuna sebebiyet vermesi gerçeğini göstermiştir.

4.5 Yeşil Sentezlenmiş Çinko Oksit Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktiviteleri ile İlgili Literatür Araştırması

Tablo 4.2’de yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri üzerine son 5 yıllık zaman dilimi içerisinde yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Tablo 4.2 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar

İNDİRGEYİCİ AJAN	BOYAR MADDE	ORTAM	SÜRE (dakika)	%VERİM	KAYNAK
<i>Anisochilus Carnosus</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	90	~100	Anbuvarnan vd., (2015)
<i>Azadirachta İndica</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	180	82	Bhuyan vd., (2015)
<i>Plectranthus Amboinicus</i>	Metilen Kırmızı	UV Aydınlatma	180	95.45	Fu ve Fu, (2015)
<i>Phyllanthus Niruri</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	30	~100	Anbuvarnan vd., (2015)
<i>Azadirachta İndica</i>	Metilen Mavisi	¹ UV Aydınlatma ² Güneş Işığı	120	¹ 85 ² 92	Madan vd., (2016)
<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	Metil Oranj	UV Aydınlatma	120	83.99	Karnan ve Selvakumar (2016)
<i>Artocarpus Heterophyllus</i>	Rose Bengal	UV Aydınlatma	60	80	Vidya vd., (2016)
<i>Carissa Edulis</i>	Kongo Kırmızısı	UV Aydınlatma	130	97	Fowsiya vd., (2016)
<i>Lagerstroemia Speciosa</i>	Metil Oranj	Güneş Işığı	100	93.5	Saraswathi vd., (2017)
¹ <i>Lypersperscon Esculentum</i> , ² <i>Citrus Sinensis</i> , ³ <i>Citrus Paradisi</i> , ⁴ <i>Citrus Aurantifolia</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	180	¹ 97, ² 95, ³ 77, ⁴ 97	Nava vd., (2017)
<i>Camellia Sinensis</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	120	84.37	Nava vd., (2017)

Tablo 4.2 Yeşil sentezlenmiş çinko oksit nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışmalar (devamı)

<i>Thymus Vulgaris</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	30	96	Zare vd., (2019)
<i>Pithecellobium Dulce</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	120	63	Mathumitha vd., (2019)
<i>Trianthema Portulacastrum</i>	Synozol Lacivert-KBF	Güneş Işığı	159	91	Khan vd., (2019)
<i>Peltophorum Pterocarpum</i>	Metilen Mavisi	Güneş Işığı	120	95	Pai vd., (2019)
<i>Boswellia Mukul Gum</i>	Metilen Mavisi	UV Aydınlatma	180	70	Nourbakhsh vd., (2020)
<i>Calliandra Haematocephala</i>	Metilen Mavisi	Güneş Işığı	270	88	Vinayagam vd., (2020)

5.1 Boyar Maddeler

Boyar maddeleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde ışığı emebilen ve boyaya renk veren kromofor gruplar ile belirgin ve derin bir renk vermek adına bazı ışıkları yansıtabilen oksokrom gruplar kapsamında 2 gruptan oluşan, organik veya inorganik bileşenler içeren maddeler olarak tanımlamak mümkündür.

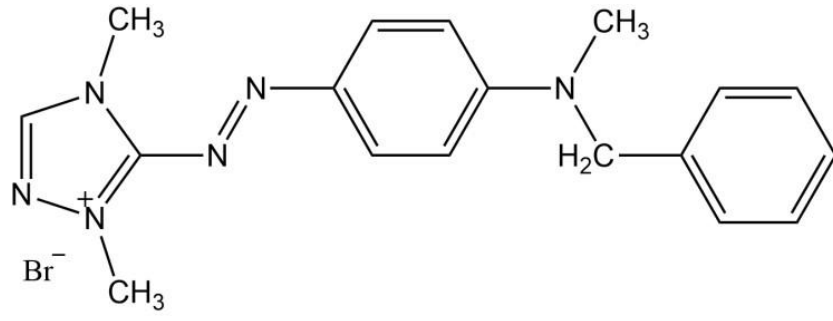
Bu çalışma kapsamında, elde edilecek ZnO NP'ler ve ZnOMg NP'ler ile tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerden olan Basic Red 46 (BR 46) için çevre ve canlı hayatı adına büyük tehlike arz eden tekstil atık sularından giderilmesi çalışmaları yapılacaktır. Bu boya maddesi azo boyar maddesidir ve kanserojen olan bu boyanın doğaya deşarj edilmeden önce arıtılması büyük önem taşımaktadır. Basic Red 46 boyar maddesinin fotokatalitik bozunması fotokatalizör kombinasyonları (ZnO NP/ZnOMg NP /UV/Güneş/pH) kullanılarak incelenecektir.



Şekil 5.1 Basic Red 46 boyar maddesi toz hali

Basic Red 46, koyu kırmızı/bordo renkli, toz bir boyar madde olup kokusuzdur. $C_{18}H_{21}BrN_6$ moleküler yapısına sahiptir. Moleküler ağırlığı ise, 401.3 g/mol'dür.

IUPAC ismi ise; 'N-benzyl-4-[(2,4-dimethyl-1,2,4-triazol-4-ium-3-yl)-diazenyl]-N-methylanilinebromide' şeklinde kayıtlara geçmiştir.



Şekil 5.2 Basic Red 46 boyar maddesi açık molekül yapısı

6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitkisi Genel Bilgi

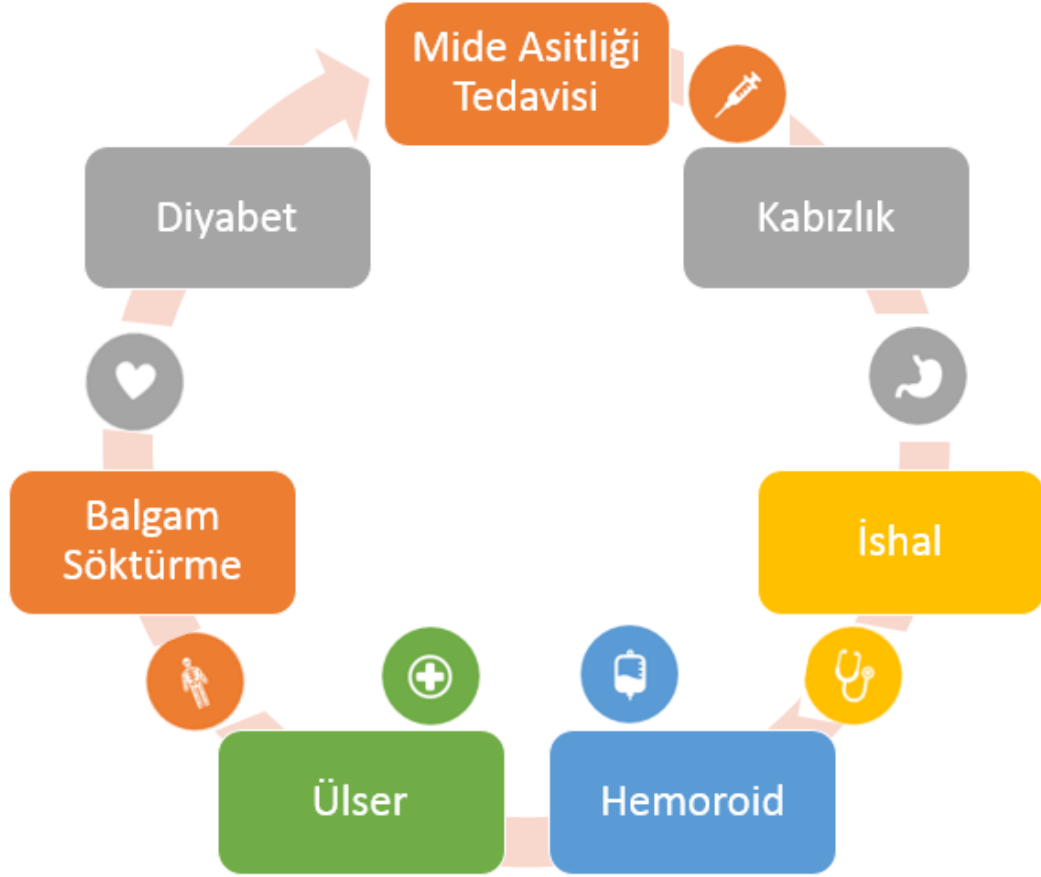
Işkın (*Rheum Ribes*) bitkisi, Asya Bölgesi'nin bazı kısımlarına özgü olarak yetişen endemik bir bitki türüdür. Türkiye, Pakistan, Hindistan, Çin ve İran gibi ülkelerde sıkça görülmektedir (Zahedi vd., 2015). Ülkemizde Haziran-Temmuz dönemlerinde hasat edilen ışkın (*Rheum Ribes*), soğuk hava şartları gibi sert iklim koşullarına dayanıklı bir bitki türü olarak kabul edilmektedir. Yüksek rakımlarda, kayalık bölge ile kurak iklim koşullarının görüldüğü yerler ve ağır kil oranına sahip asidik ya da bazik topraklarda büyümeye elverişlidir (Andiç vd., 2009).



Şekil 6.1 Işkın (*Rheum Ribes L.*) bitkisine ait görsel

Ortalama 15-40 cm uzunluğunda yeşil ve saplı bir bitki olup tıbbi bitkiler kategorisine giren ışkının insanlar tarafından tercihen sap kısımları taze olarak ya da pişirilerek tüketilmektedir (Aziz ve Sulaimani, 2013).

Işkın bitkisi (*Rheum Ribes*), Doğu ve Güneydoğu bölgesinde dağlık alanlarda yetişen ve oldukça yüksek polifenol içeriği olan bir bitkidir. Yapılan araştırmalar incelendiğinde ışkının gıda malzemesi olarak kullanılmasının yanında aynı zamanda çeşitli hastalık belirtilerine karşı da iyileştirici özelliğinin olduğu ve içerdiği polifenol maddesi sayesinde oluşmakta olan kanser hücrelerini yok ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.2 Işkın bitkisinin tedavi ettiği bazı hastalık çeşitleri

Serbest radikallere karşı savunma görevi gören önemli derecede antioksidan özelliğe sahip olduğu bilinen ışkının aynı zamanda, çinko, potasyum, demir, selenyum gibi mineraller ile flavonoid, A, C ve E vitaminlerini de içerdiği bilinmektedir (Zahedi vd., 2015).

(Sayyah vd., 2009) tarafından yapılan çalışmada, ışkın bitki çözeltilisinin antidepresan etkisinin kısmen bitki içeriğinde doğrudan bulunan flavonoidlerle ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Işkın bitkisi, içeriğinde yeşil sentezde görev alacak önemli fonksiyonel grupları içeren fenolik ve flavonoid bileşiklerden chrysin, naringenin ve quercetin'i içermektedir (Gregoris ve Stevanato, 2010). Bu etken maddeler yalnızca ZnO NP sentezinde değil endüstride önemli kullanım alanına sahip altın ve gümüş nanopartiküllerin sentezinde de önemli rol oynamaktadır.

6.2 Işkın (Rheum Ribes L.) Bitkisi Literatür Araştırması

Tablo 6.1’de ışkın bitkisi kullanılarak yapılmış çalışmalar ve bu çalışmalara ait sonuçlar özetlenmiştir.

Tablo 6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) bitkisi literatür araştırması

ÇALIŞMA	SONUÇ	ETKİ	KAYNAK
Işkın bitkisine ait kök, sap ve yaprak ekstraktlarının gram negatif patojenlere karşı antibakteriyel etkisinin araştırılması	Saplardan elde edilen ekstratlar kullanılarak yapılan çalışmaya kıyasla, kök ve yaprak özlerinin kullanıldığı çalışmalarda daha üstün antibakteriyel aktivitelere rastlanılmıştır.	Escherichia Coli, Klebsiella Pneumoniae, Proteus Vulgaris, Pseudomonas Aeruginosa ve Neisseria Gonorrhoeae’ e karşı olumlu; ANTİBAKTERİYEL ETKİ	(Fazlı vd., 2005)
Tıbbi amaçlar için kullanılan ışkın (Rheum ribes L.) ’ın kök ve saplarının kloroform ve metanol ekstraktları içerisindeki antioksidan aktivitesi araştırılması	Üstün antioksidan özellikler sergilendiği bulunmuştur.	ANTIOKSİDAN ETKİ	(Öztürk vd., 2007)
Hafif ila orta şiddette majör depresyon bozukluğunun tedavisinde ışkın bitkisinin hidroalkolik bir ekstraktının etkinliği ve güvenilirliği araştırılması	Işkın (Rheum ribes) hidroalkolik ekstraktın bazı anti-depresif etkilere sahip olduğu bulunmuştur.	MAJÖR DEPRESYON TEDAVİSİ ÜZERİNE OLUMLU ETKİ	(Sayyah vd., 2009)
Işkın bitkisinin metanolük yaprak ekstraktının mide ülseri tedavisi açısından araştırılması	Standart ilaç simetidin ile karşılaştırılabilir mide ülseri koruyucu aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.	MİDE ÜLSERİ TEDAVİSİ ÜZERİNE OLUMLU ETKİ	(Sindhu vd., 2010)
Işkın (Rheum ribes) ekstraktının cisplatin ile tedavi edilen sıçanlarda serum kolesterol düzeylerinin araştırılması	Işkın (Rheum ribes) ekstraktının ilgili sıçan türlerinde serum kolesterol düzeylerini düşürdüğü bulunmuştur.	SERUM KOLESTEROL SEVİYESİ İNDİRME ÜZERİNE OLUMLU ETKİ	(Mousa vd., 2013)

Tablo 6.1 Işkın (Rheum Ribes L.) bitkisi literatür araştırması (devamı)

Işkın ait etanol ve sulu kök ekstraktlarının antioksidan potansiyeli, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal temizleme etkinliği deneyi kullanılarak araştırılması	Fenolik bileşiklerin içeriğinin, etanol içerisinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu bulunmuştur.	Gram-pozitif (Staphylococcus aureus) ve Gram-negatif (Escherichia coli, Proteus mirabilis ve Pseudomonas aeruginosa) bakteri türleri üzerinde olumlu; ANTİBAKTERİYEL ETKİ	(Abdulla vd., 2014)
Sıçanlar üzerinde ışkın (Rheum ribes) ekstraktının Alzheimer hafıza eksikliği üzerindeki etkisinin araştırılması	Hafıza bozukluklarını belirgin bir şekilde kurtarabildiğini, bu bitkinin Alzheimer gibi nörolojik hastalıklar için potansiyel terapötik etkileri olduğu kanısına varılmıştır.	ALZHEİMER TEDAVİSİ ÜZERİNE OLUMLU ETKİ	(Zahedi vd., 2015)
Sıçanlar üzerinde ışkın bitki ekstraktının rejenerasyon ve onarım etkileri ile hipoglisemik mekanizmanın araştırılması	Günlük ışkın uygulaması kan glukozunu önemli ölçüde azaltmış ve Beta hücrelerinin aktivitesinde belirgin bir artışa ve Alfa hücrelerinin aktivitesinde azalmaya neden olmuştur.	HİPOGLİSEMİ TEDAVİSİ ÜZERİNE OLUMLU ETKİ	(Dizaye vd., 2019)
Işkın bitki ekstraktı ve NDV bazlı monoterapötikler ile in vitro ve in vivo yeni anti-kanser kombinasyon terapisi ile kanser hücreleri; AMN3, RD ve AMGM5 üzerindeki etkinin incelenmesi	Kombinasyonun güçlü sinerjistik hücre öldürme gösterdiği, kanser hücrelerinin canlılığını önemli ölçüde azalttığı ve normal hücrelerde sitotoksositeye sahip olmadığı bulunmuştur.	ANTI-KANSER ETKİ	(Al-Shammari vd., 2020)
Metil selüloz-Işkın (MCRE) film örneklerinin önemli patojen mikroorganizmalara karşı muhtemel yüksek antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinin araştırılması	Filmin bileşimine ışkın etanol özü ilavesi filmlerin hidrofobik özelliklerinde bir artışa neden olduğundan, filmlerin fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve alternatif bir biyobozunur gıda ambalajı olarak kullanılabilmesi önerilmektedir.	ANTİMİKROBİYAL VE ANTIOKSİDAN ETKİ	(Kalkan vd., 2020)

7.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, SigmaAldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışma esnasında kullanılan bütün kimyasallara ait bilgiler, Tablo 7.1’de gösterilmiştir.

Tablo 7.1 Deneylerde kullanılan malzeme listesi

KİMYASAL ADI	ÜRETİCİ FİRMA	KATALOG NUMARASI
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Merck	108802
Amonyak (NH ₃)	Merck	105432
Etil Alkol (C ₂ H ₅ OH)	Merck	100971
Basic Red 46	Merck	FB41349
Magnezyum Klorür (MgCl ₂)	Merck	105833
Fosfat Tuz Tamponu (PBS-A)	Sigma-Aldrich	P3813
3-(4,5-dimetiltiyazol- 2-yl)- 2,5difeniltetrazolyum-bromür (MTT)	Sigma-Aldrich	M5655

%1 Zn(CH₃COO)₂.2H₂O Çözeltisi: 5 gram Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tartılarak distile suda çözüldü ve hacmi balon jodede saf su ile 500 mL’ye tamamlandı.

%3 Zn(CH₃COO)₂.2H₂O Çözeltisi: 15 gram Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tartılarak distile suda çözüldü ve hacmi balon jodede saf su ile 500 mL’ye tamamlandı.

%1 MgCl₂ Çözeltisi: 1 gram MgCl₂ tartılarak distile suda çözüldü ve hacmi balon jodede saf su ile 100 mL’ye tamamlandı.

Stok Basic Red 46 Çözeltisi (100 µg/mL): 0.1 gram Basic Red 46 boyar maddesi tartılarak distile suda çözüldü ve hacmi balon jodede saf su ile 1000 mL’ye tamamlandı.

Standart Basic Red 46 Çözeltileri: Sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 µg/mL konsantrasyonda çözeltiler hazırlamak için stok çözeltilerden ayrı ayrı 50 mL’lik balon jodelere 2.5, 5, 7.5 ve 10 mL aktarıldı ve distile su ile hacmine tamamlandı.

MTT stok çözeltisi: MTT 5 mg/mL olacak şekilde PBS içinde çözüldürülerek solüsyon hazırlandı.

7.1.1 Kullanılan Bitkisel Materyaller

Çalışma kapsamında kullanılacak olan Işkın (Rheum Ribes L.) bitkisi, Türkiye Doğu Anadolu Bölgesi Muş il sınırları içerisinde yetişmiş olup İstanbul Halk Pazarından temin edilmiştir.



Şekil 7.1 Taze ışkın (Rheum Ribes L.) bitkisi

7.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarları ve Aletli Analiz Laboratuvarının bünyesinde bulunan cihazlardır. Ek olarak, çalışma içerisindeki karakterizasyon analizlerinin bir kısmı da yine üniversite bünyesinde bulunan YTÜ Merkez Laboratuvarı'ndan hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan cihazlara ait bilgi Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2 Çalışmada kullanılan cihazların listesi

CİHAZ ADI	MARKA/MODEL	KULLANIM AMACI
Spektrofotometre	Shimadzu/UV-1800	Fotokatalitik aktivite ve ZnO NP, ZnOMg NP'lerin sentez reaksiyonlarının izlenmesinde kullanıldı.
F-TIR Spektrometre	Bruker/Tensor 27	Sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin karakterizasyonunda kullanıldı.
Hassas Terazi	Kern/ABJ220-4M	Kullanılacak kimyasalların tartımında kullanıldı.

Tablo 7.2 Çalışmada kullanılan cihazların listesi (devamı)

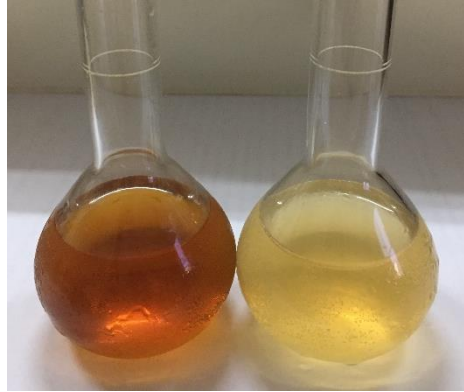
pH Metre	Thermo/Orion 5 Star	Reaksiyon ortamlarının pH'larının ayarlanması ve kontrolünde kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	İntersonik/Min4	Çözelti hazırlarken maddelerin çözündürülmesinde kullanıldı.
Vorteks	Kermanlar/0014 C	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph	ZnO NP ve ZnOMg NP sentez reaksiyonu ve fotokatalitik aktivite tayininde gereken karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Santrifüj	Centurion ScientificProSepE	ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin sentez reaksiyonu ve fotokatalitik aktivite tayininde kullanıldı.
Etüv	Philips Harris/DRC	Sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin sıvı fazdan uzaklaştırılmasında kullanıldı.
Kül Fırın	Elektromag/M1813	Sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin kalsinasyon işleminde kullanıldı.
Distile Su Cihazı	Elga/LA620	Çözelti hazırlamada ve reaksiyonlarda kullanılan distile suyun temini için kullanıldı.
UV Lamba Düzenegi	Özel tasarım (ışık yoğunluğu: 16 W / m ²)	Fotokatalitik aktivite tayininde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss Evo ® LS 10	Sentezlenen ZnO NP'lerin yüzey karakterizasyonu ve kimyasal yapısının analizinde kullanıldı.
Zeta Sizer	Malvern Nano ZS	Sentezlenen ZnO NP'lerin partikül boyutlarının, zeta potansiyellerinin ve izoelektronik noktalarının tayininde kullanıldı.

7.3 Metodlar ve Deneysel Hazırlıklar

7.3.1 Işıkın (Rheum Ribes L.) Bitki Ekstraktının Hazırlanması

Işıkın bitkisinin kurutulmuş gövdelerinden 50 gram tartıldı ve üzerine 500 mL distile su + etil alkol (1/1, v/v) çözeltisi ilave edildi. Manyetik karıştırıcı üzerinde 80°C'de 1 saat hem ısıtma hem de karıştırma işlemi uygulanarak sabit sıcaklıkta ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen karışım sırasıyla 2 defa kaba süzgeç kâğıdı ile 2 defa da mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Ekstraksiyon işlemi 3 kez tekrarlandı ve yaklaşık 900 mL süzüntü elde edildi. Elde edilen ekstrakt buz dolabında +4°C'de ve güneş görmeyecek şekilde alüminyum folyoya sarılarak koyu renkli cam şişelerde muhafaza edildi. Tüm

deneyler esnasında, tek seferde hazırlanan stok bitki çözeltileri 1:5 oranda saf su ile seyreltilerek kullanıldı (Şekil 7.2).



Şekil 7.2 Işkın (*Rheum Ribes L.*) sırasıyla derişik ve 1:5 seyreltik bitki ekstraktları

7.3.2 Işkın (*Rheum Ribes L.*) Bitki Ekstraktı Kullanılarak Yeşil Sentezle ZnO NP'lerin Eldesi

ZnO NP'lerin sentez reaksiyonunda, Işkın bitki gövdelerinden elde edilen sulu ekstrakt indirgeyici-stabilize edici ve çöktürücü ajan olarak $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (Zn-Ac) %1'lik çözeltileri kullanıldı. Optimum verimlilik için öncelikle sabit hacimdeki bitki ekstraktı ve Zn-Ac çözeltilerinin farklı hacim oranları kullanılarak ortalama 1 saat süreyle bitki ekstraktı üzerine Zn-Ac çözeltilerinin damla damla ilavesinden sonra literatürden yola çıkarak, NH_3 ile ayarlanan pH 10 reaksiyon ortamında ve ortalama $60^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında 2 saat boyunca magnetik karıştırıcıda hem ısıtma hem karıştırma (250 rpm) işlemleri uygulandı ve krem/beyaz çökeltilerin oluştuğu gözlemlendi. Bu işlemde sonra elde edilen ürünler (ZnO NP'ler) $+4^\circ C$ 'de karanlıkta 12-15 saat muhafaza edildi.

1 gece buzdolabında bekletilen ürünler 2 defa distile su ve 2 defa etanol kullanılarak 4000 rpm'de 15'er dakika santrifüjlendi. Bu şekilde yıkama işlemleri ile safsızlıklar giderildi. Santrifüj işleminden sonra, sentezlenen ZnO NP'ler etüvde $80^\circ C$ 'de 3 saat kurutuldu. Kurutulmuş ZnO NP'lerden 0.01 gram tartılarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltilerden 2.5 mL alındı ve 10 mL'ye distile su ile seyreltildi. Elde edilen çözeltilerin 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı. Ekstrakt ve Zn-Ac oranına karar verilen ZnO NP sentezi üzerine pH, sıcaklık, magnezyum iyonu katkısı gibi parametrelerin etkileri ise deneyler tekrarlanarak saptandı. Ek olarak, kalsinasyon sıcaklığının sentezlenen nanopartiküllerin boyutuna etkisi farklı sıcaklıklarda kül fırınında kalsinasyon işlemi yapılarak incelendi. Şekil 7.3'te ZnO NP'lerin yeşil sentezine ait adımlar gösterilmektedir.



Şekil 7.3 ZnO NP'lerin yeşil sentez basamakları

7.3.3 ZnO NP'lerin Yeşil Sentezine Etki Eden Parametreler

Çalışma kapsamında,

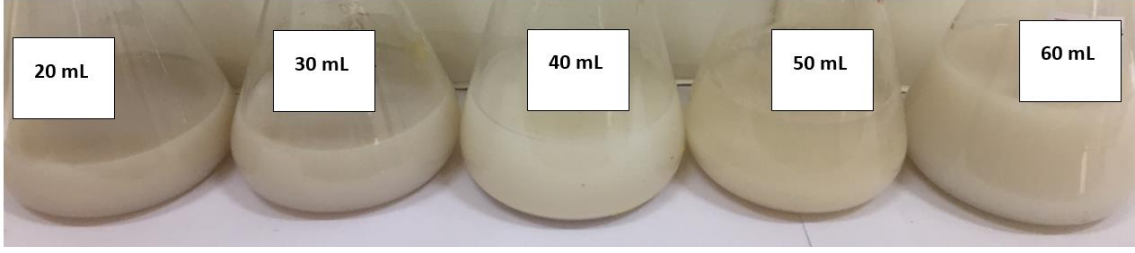
1. Bitki ekstraktı miktarı/Zn-Ac çözeltisi miktarı (v/v, mL/mL) oranı
2. Reaksiyon sıcaklığının etkisi
3. Ortamın pH değerinin etkisi
4. Kalsinasyon sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi alanlarında denemeler gerçekleştirilecektir.

7.3.3.1 Zn-Ac Çözelti Miktarının ZnO NP'lerin Yeşil Sentezine Etkisi

Işkın (Rheum Ribes L.) bitki ekstraktından alınan hacim 20 mL'de sabit tutulup üzerine 20,30,40,50,60 mL %1'lik Zn-Ac çözeltisi damla damla yaklaşık 60 dakika süre içinde 60°C reaksiyon sıcaklığı altında ilave edildi.

Bir saat sonunda ortam pH'ı NH₃ çözeltisi ile 10'a ayarlandı ve karıştırıcı üzerinde sabit sıcaklıkta 2 saat daha karıştırarak ZnO NP'lerin oluşumu sağlandı. Reaksiyon sonunda her bir hacim oranında sentezlenen ZnO NP'leri içeren karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve +4°C'de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Yukarıda anlatıldığı şekilde yıkanan partiküller santrifüjlenip etüvde 80°C'de 3 saat kurutuldu. Kurutulmuş ZnO NP'lerin gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı.

Şekil 7.4'te sırasıyla 20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60 mL/mL (bitki ekstraktı/Zn-Ac) oranlarında sentezlenen ZnO NP'lere ait görseller verilmiştir.



Şekil 7.4 Sırasıyla 20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60 mL/mL (bitki ekstraktı/Zn-Ac) oranlarında sentezlenen ZnO NP'lere ait görsel

7.3.3.2 Ortam pH Değerinin ZnO NP'lerin Yeşil Sentezine Etkisi

Bitki ekstraktı ve Zn-Ac oranına karar verildikten sonra saptanan optimum koşullar altında ortamın pH değerinin etkisinin araştırılması için pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12 değerleri ile denemeler yapıldı. 20 mL Işkın ekstraktı üzerine 30 mL %1'lik Zn-Ac çözeltisi yaklaşık 60 dakikada damla damla ilave edildikten sonra ortamın pH değeri halihazırda 6 olduğu için bu ilk denemeye herhangi bir ayarlama yapılmadan pH 6 olağan ortam koşulunda devam edilirken diğer denemelerde ortam pH'ı NH₃ çözeltisi ile 8, 10 ve 12 değerlerine ayarlandı ve 60°C reaksiyon sıcaklığında 2 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon sonunda her bir farklı pH'da sentezlenen ZnO NP'ler +4°C'de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Ertesi gün yukarıda anlatıldığı şekilde yıkanan partiküller santrifüjlenip, etüvde 80°C'de 3 saat kurutuldu. Kurutulmuş ZnO NP'lerin gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı.

7.3.3.3 Ortam Sıcaklığının ZnO NP'lerin Yeşil Sentezine Etkisi

Ortamın pH değerinin ZnO NP'lerin biyosentezine etkisini araştırmak için yapılan deneylerde optimum ortam pH'ının 10 olarak belirlenmesi sonucunda 25°C, 40°C, 60°C ve 80°C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değerleri açısından biyosentez işlemi tekrarlandı. Reaksiyon sonunda her biri farklı sıcaklıkta sentezlenen ZnO NP'ler +4°C'de karanlıkta 12 saat muhafaza edildi. Ertesi gün yukarıda anlatıldığı şekilde yıkanan partiküller santrifüjlenip etüvde 80°C'de 3 saat kurutuldu. Kurutulmuş ZnO NP'lerin gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı.

Şekil 7.5'te optimum bitki ekstraktı/Zn-Ac (20/30 (mL/mL)) konsantrasyonunda değişen sıcaklık ve pH değerleri ile sentezlenen ZnO NP'lere ait görseller verilmiştir.

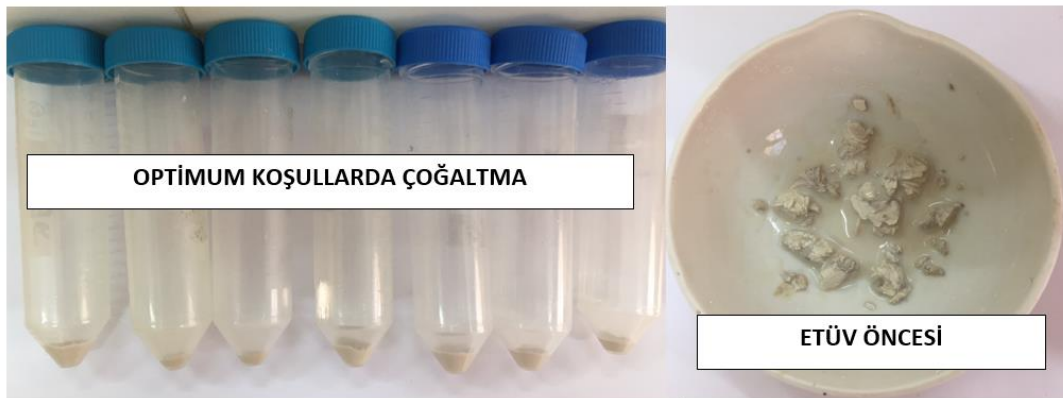
SICAKLIK	pH-6	pH-8	pH-10	pH-12
25 °C				
40 °C				
60 °C				
80 °C				

Şekil 7.5 Optimum bitki ekstraktı/Zn-Ac (20/30 (mL/mL)) konsantrasyonunda değişen sıcaklık ve pH değerleri ile sentezlenen ZnO NP'lere ait görsel

7.3.3.4 Yeşil Sentezlenmiş ZnO NP'lere Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Optimum sentez koşullarında sentezlenen ZnO NP'ler 80°C'de kurutulduktan sonra 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C'de 2 saat kül fırında kalsinasyon aşamasına tabii tutuldular. Kurutulmuş ZnO NP'lerden 0.01 gram tartılarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözülden 2.5 mL alınarak 10 mL'ye distile su ile seyreltildi. Elde edilen çözümlerin 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı. Alınan spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılarak farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnO NP'lerin boyutları kıyaslandı ve uygun kalsinasyon sıcaklık değeri belirlendi.

Şekil 7.6'da Optimum koşullarda (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10) sentezlenen ZnO NP'lerin çoğaltılmasına ve Şekil 7.7'de sentezlenen ZnO NP'lerin etüvde kurutulması ile etüvde kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden sonraki hallerine ait görseller verilmiştir.



Şekil 7.6 Optimum koşullarda (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10) sentezlenen ZnO NP'lerin çoğaltılmasına ait görsel



Şekil 7.7 Sentezlenen ZnO NP'lerin etüvde kurutulması ile etüvde kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden sonraki hallerine ait görseller

7.3.4 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Üretimi

Magnezyum metalinin çinko oksit nanopartiküllere katılma amacı, sentezlenecek ürünlerin doplama işlemi ile yüzey alanlarını genişleterek yüksek foton toplama gücüne sahip olmalarını sağlamak ve fotokatalitik aktivite artırıcı özellikli yapmaktır. Çinko oksitin UV ışık dışında ayrıca görünür ışıkta da fotokatalizör olarak kullanılmasını sağlamak esastır. Ayrıca bu metal, nanopartiküllere stabilite sağlayacak olup, bununla birlikte magnezyum katkısının nanopartiküllere ekstra antibakteriyel özellik verecek oluşu da önemli bir sebeptir.

Çalışma kapsamında, metal katkılı ZnO NP sentezi için literatürde verilen yöntemlerden en uygun sentez yöntemini belirleyebilmek için bu yöntemler arasından seçilen 4 ayrı yöntem denenecektir. Ek olarak, antibakteriyel özelliğin ve fotokatalitik etkinin artırılması amacı ile sentezlenen ZnO NP'ler üzerinde farklı oranlarda Mg katkısı yapılarak etkisi incelenecektir.

7.3.4.1 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Araştırma çalışması kapsamında seçilen sabit ve maksimum değerde $MgCl_2$ çözelti miktarı (10 mL) 4 farklı yöntem çerçevesinde denenmiştir (Şekil 7.8). En stabil ve homojen ZnOMg NP'leri elde edeceğimiz metod, çalışma metodu olarak seçilmiştir. Literatürde verilen yöntemlerden çalışacağımız yöntem olarak seçilip denemeleri yapılanları kısaca yazacak olursak:

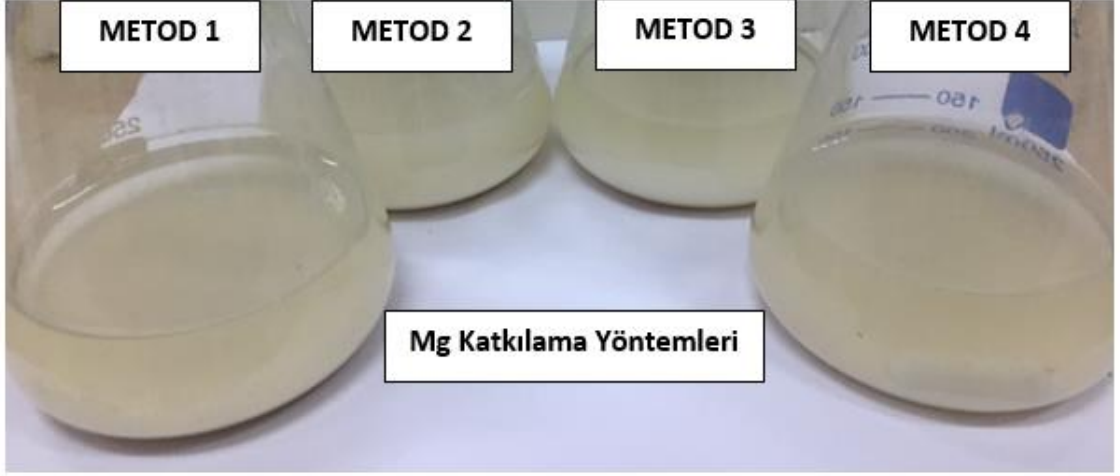
Metod-1: Belirlenen optimum koşullarda bitki ekstraktı üzerine, önce Zn-Ac çözeltisi damla damla yaklaşık 30 dakika içerisinde eklenir. Daha sonra üzerine MgCl₂ çözeltisi de yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilip pH ayarlanır ve 2 saat sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 1 gece buzdolabında bekletilmeye bırakılır. Ertesi gün saf su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi yapılır ve etüvde kurutulup kalsinasyon aşamasına geçilip öğütülür.

Metod-2: Belirlenen optimum koşullarda Zn-Ac çözeltisi üzerine, aynı anda damla damla bitki ekstraktı ve MgCl₂ çözeltisi yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilip pH ayarlanır ve 2 saat sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 1 gece buzdolabında bekletilmeye bırakılır. Ertesi gün saf su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi yapılır ve etüvde kurutulup kalsinasyon aşamasına geçilip öğütülür.

Metod-3: Belirlenen optimum koşullarda Zn-Ac ve MgCl₂ çözeltileri homojen olacak şekilde karıştırılır. Üzerine bitki ekstraktı yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilip pH ayarlanır ve 2 saat sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 1 gece buzdolabında bekletilmeye bırakılır. Ertesi gün saf su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi yapılır ve etüvde kurutulup kalsinasyon aşamasına geçilip öğütülür.

Metod-4: Belirlenen optimum koşullarda bitki ekstraktı üzerine Zn-Ac ve MgCl₂ çözeltileri aynı anda damla damla yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilip pH ayarlanır ve 2 saat sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 1 gece buzdolabında bekletilmeye bırakılır. Ertesi gün saf su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi yapılır ve etüvde kurutulup kalsinasyon aşamasına geçilip öğütülür.

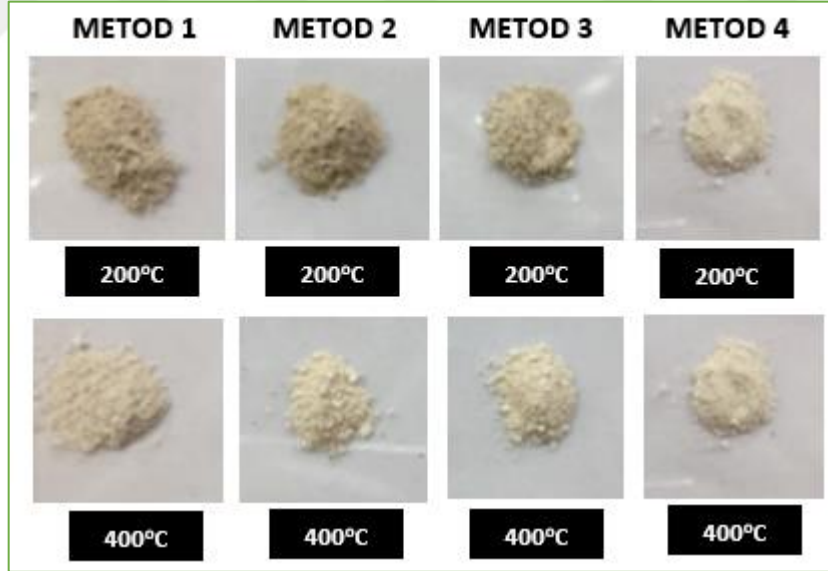
Tüm metodlara ait Mg katkılanmış nanopartiküllerin etüvde kurutulduktan sonraki hallerine ilişkin görseller Şekil 7.9'da verilirken Şekil 7.10'da ise 4 ayrı yöntemle sentezlenen Mg katkılanmış nanopartiküllerin 200 ve 400°C'de kalsine edildikten sonraki halleri görülmektedir.



Şekil 7.8 Mg katkılama için çalışılan 4 yönteme ait görsel

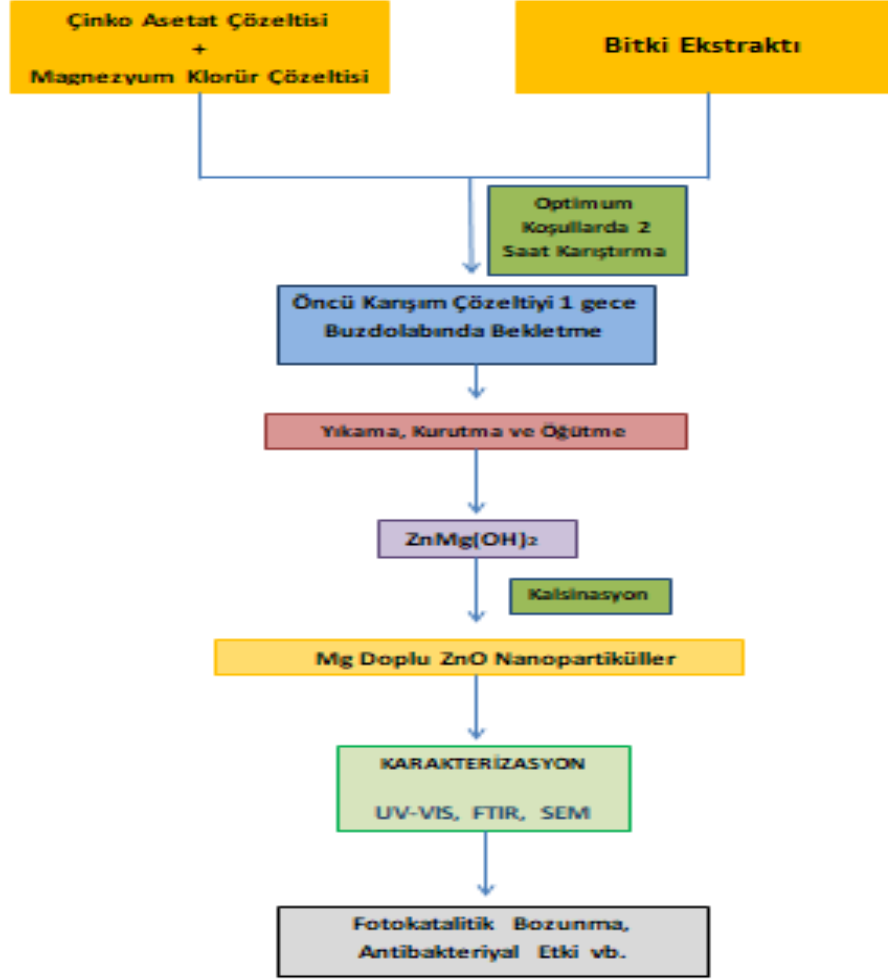


Şekil 7.9 Mg katkılanmış nanopartiküllerin etüvde kurutulduktan sonraki hallerine ait görseller



Şekil 7.10 Mg katkılanmış nanopartiküllerin kalsine edildikten sonraki hallerine ait görseller

Şekil 7.11’de ZnOMg NP sentezlenmesi için izlenmesi gereken basamaklar şematize edilmiştir.



Şekil 7.11 ZnOMg NP sentezlenmesi için izlenmesi gereken basamaklar

7.3.4.2 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküller Üzerine Magnezyum Konsantrasyonu Etkisi

Bu aşamada ZnO NP sentezi için saptanan optimum koşullarda, öncelikle katılacak magnezyum iyonu miktarının saptanması araştırılacaktır. Seçilen yöntemle göre sentezde, magnezyum klorür çözeltisinin bitki ekstraktı üzerine önce yaklaşık 30-60 dakika içinde Zn-Ac (%3) çözeltisinin damla damla eklenmesinden sonra ilave edilmesi (yöntem 1) gerekir. Bu bağlamda, araştırılacak olan konsantrasyon miktarları açısından %1'lik $MgCl_2$ çözeltisinden 3, 5, 7 ve 10'ar mL olacak şekilde belirlenen yöntem doğrultusunda ortama ilave edilmiş ve değişen konsantrasyonlarda Mg iyonu içeren yeni ZnOMg NP'ler sentezlenmiştir.

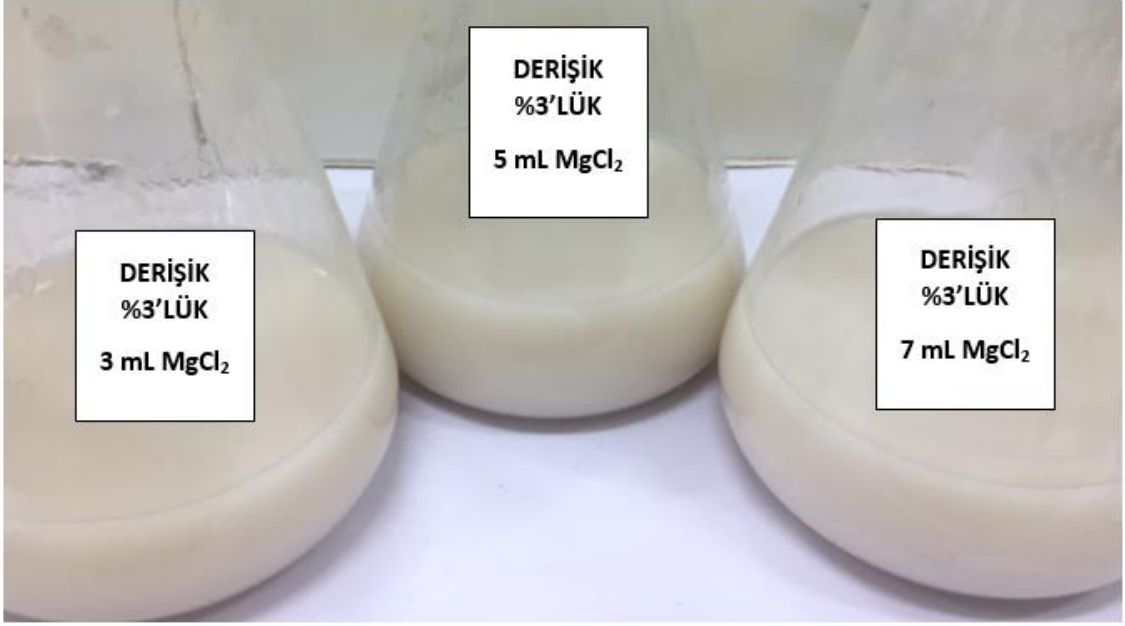
Şekil 7.12'de magnezyum katkılı çinko oksit nanopartikül sentezi için değişen miktarlarda magnezyum klorür çözelti ilavesi ile yapılan sentez denemelerine ait görseller verilmiştir.

Bir erlene alınan bitki ekstraktı üzerine önce %3 Zn-Ac çözeltisi damla damla yaklaşık 30-60 dakika içerisinde eklendi. Daha sonra üzerine 3 mL MgCl₂ (%1) çözeltisi de yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilip derişik amonyak çözeltisi ile pH10'a ve reaksiyon ortamının sıcaklığı 60°C'ye ayarlandı. 2 saat sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda sentezlenen ZnOMg NP'ler +4°C'de karanlıkta 12 saat buz dolabında bekletilmeye bırakıldı. Ertesi gün yukarıda anlatıldığı şekilde saf su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi yapıldı ve etüvde 80°C'de 3 saat kurutuldu.

Kurutulmuş ZnO NP'lerden 0.01 gram tartılarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiden 1 mL alınarak 10 mL'ye distile su ile seyreltildi. Elde edilen çözeltilerin 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı. Deneme 5, 7 ve 10 mL MgCl₂ çözeltisi miktarları için tekrarlanmıştır. Bu sayede, hangi konsantrasyonda MgCl₂ çözeltisi katkılanarak sentezin yapılacağına karar verilmiştir.

ZnOMg NP sentezinde katkısız ZnO NP sentezinden farklı olarak kalsinasyon işlemi için sıcaklıklar 200°C ve 400°C olarak yeterli görülmüştür. Çalışılan kalsinasyon sıcaklıklarında böylesine bir eksilmeye gidilmesinin sebebi sentezlenen ZnO NP'lerin 200, 400, 600 ve 800°C'de kalsine edilmelerinden sonra alınan IR spektrumlarının yorumlanması üzerine, yüksek sıcaklıklarda (600°C ve 800°C) ilgili yapılarda bozulmanın meydana gelmiş olabileceği öngörüsüdür.

Sentezlenen ZnOMg NP'ler 2'şer saat belirlenen sabit sıcaklıklarda kül fırında bekletildi. Kurutulmuş ZnOMg NP'lerden 0.01 gram tartılarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiden 1 mL alınarak 10 mL'ye distile su ile seyreltildi. Elde edilen çözeltilerin 300-450 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alındı. Alınan spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılarak farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ZnOMg NP'lerin boyutları kıyaslandı ve uygun kalsinasyon sıcaklığı belirlendi.



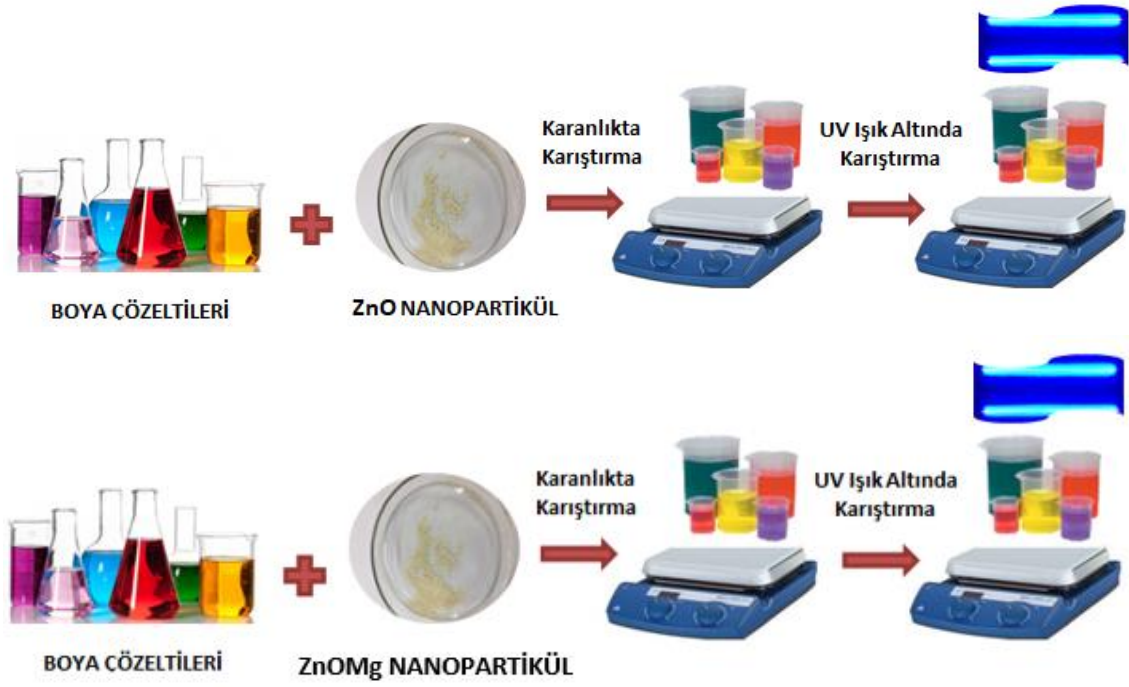
Şekil 7.12 Magnezyum katkılı çinko oksit nanopartikül sentezi için değişen miktarlarda magnezyum çözeltisi ilavesi

7.3.5 Yeşil Sentezlenmiş ZnO ve ZnOMg NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

İlk olarak, optimum koşullarda sentezlenmiş olan katkısız ZnO NP'lerin miktarının sabit tutularak 0.05 gram alınmasına karar verilmiştir. Tartılan 0.05 gram fotokatalist miktarı 50 mL 10 ppm BR 46 boyar madde çözeltisi içeren behere aktarılmıştır. Ortam pH'ı istenilen değere NH_3 çözeltisi ile ayarlanmıştır. Öncelikle nanopartiküller ilave edilmeden önce boya çözeltisinin 400-650 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumu alınmış olup daha sonra nanopartiküller ilave edilmiş ve karanlık ortamda 60 dakikalık karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra UV ışık altında 5 saat karıştırma işlemi uygulanmıştır. UV ışık altında karıştırma sırasında saat başı reaksiyon ortamından alınan örneklerin 400-650 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrumları alınmıştır.

Deneyler BR 46 boyar maddesinin fotokatalitik bozunması üzerine; pH, reaksiyon süresi, boya konsantrasyonu, fotokatalizör konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerini araştırmak amacıyla tekrarlanmıştır.

Şekil 7.13'te ZnO NP ve ZnOMg NP'ler için UV ışık altında fotokatalitik reaksiyon aşamalarına ait görseller verilmiştir.



Şekil 7.13 ZnO NP ve ZnOMg NP'ler için UV ışık altında fotokatalitik reaksiyon aşamaları

7.3.6 ZnO NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerine Etki Eden Parametreler

ZnO NP ve ZnOMg NP'in fotokatalizör olarak kullanılmasının araştırılması amacıyla, tekstil boyası olarak kullanılan BR 46 boyasının fotokatalitik bozunması fotokatalizör kombinasyonları (ZnO NP/UV/Güneş/pH) ile Mg katkısının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi açısından incelenecektir. Fotokatalitik bozunma üzerine aşağıdaki parametrelerin etkileri araştırılacak ve değerlendirilecektir.

- pH (5-11),
- Reaksiyon süresi (1-5 saat),
- İlk boya konsantrasyonu (5-20 ppm)
- Fotokatalist miktarı (0.02-0.1)
- Mg doplama etkisi

7.3.6.1 Ortam pH'nın Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi ile Uygun Reaksiyon Süresi Takibi

Ayrı ayrı alınan 50'şer mL 10 ppm BR 46 boyar madde çözeltilerine optimum fotokatalist miktarı olarak belirlenen 0.05 g ZnO NP ilave edilmiştir. Ortamın pH değeri NH_3 çözeltisi ile pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11'e ayarlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonunda elde edilen ölçümlerden optimum ortam pH'sına karar verilmiştir.

Fotokatalitik aktivite çalışmalarına 60 dakika karanlıkta karıştırma işlemi ve sonrasında UV ışık altında reaksiyonun izlenmesi ile başlanmıştır. Alınan ölçümlerle reaksiyon saat başı izlenerek verim hesabı yapılmış ve belli bir saat sonrasında verimin sabit kaldığı gözlemlendiğinde ışımaya süresinin yeterli olduğuna karar verilmiş olup bu süre sabit ışımaya süresi olarak kabul edilmiştir.

7.3.6.2 Başlangıç Fotokatalist Nanopartikül Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

ZnO NP'ler ile yapılan çalışmalar sonunda saptanan optimum koşullarda (ortam pH'ı:11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm) fotokatalist miktarı 0.02; 0.05; 0.07; 0.1 gram olacak şekilde alınarak denemeler yapılmıştır.

7.3.6.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Önceki çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH değeri (pH11) ve optimum ZnO miktarı (0.05g) için boyar madde çözeltisinin 5, 10, 15 ve 20 ppm konsantrasyondaki 50'şer mL çözeltileri için deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen ölçümlerden optimum başlangıç boya konsantrasyonu belirlenmiştir.

7.3.6.4 Mg Doplamanın Fotokatalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Magnezyum doplamanın fotokatalitik aktiviteye etkisini araştırmak amacıyla ZnO NP'ler ile yapılan çalışmalar sonunda saptanan optimum koşullarda (ortam pH'ı:11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm ve fotokatalist miktarı: 0.05 gram) fotokatalitik bozunma çalışması bu kez magnezyum ile katkılanmış olan ZnOMg NP'ler ile tekrarlanmıştır.

7.3.6.5 UV / Güneş Işığının Karşılaştırılması

Belirlenen optimum koşullarda (süre-boya konsantrasyonu-fotokatalizör miktarı-pH) güneş ışığının fotokatalitik işlemle BR 46 boyar madde çözeltisinin bozunması üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla hem ZnO NP hem de ZnOMg NP'ler ile UV ışık altında yapılan çalışmalar güneş ışığında tekrarlanmıştır.

Çalışma ayrıca belirlenen optimum koşullarda (süre-boya konsantrasyonu-fotokatalizör miktarı-pH) ZnO NP ve ZnOMg NP fotokatalizörleri kullanmadan saf BR 46 boyar maddesinin hem güneş ışığı hem de UV ışık altında bozunma miktarını belirlemek amacıyla 5 saat süreyle tekrarlandı.

Hem fotokatalitik reaksiyonla oluşan bozunma hem de adsorpsiyon sonucu görülen renk giderimi verimi (%RG) aşağıdaki eşitlikten faydalanarak hesaplanmıştır.

$$\%RG = [(D_{554}^1 - D_{554}^2) / D_{554}^1] \times 100$$

Burada;

D_{554}^1 : Boya Çözeltisinin Başlangıçta Okunan 1. Türev Absorbans Değeri

D_{554}^2 : Boya Çözeltisinin Işınlama Sonrası t Anında Okunan 1. Türev Absorbans Değeri

7.3.6.6 ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin Boya Adsorpsiyonu

Çalışmalarda belirlenmiş olan optimum koşullarda (pH 11, 10 ppm başlangıç boya konsantrasyonu ve 0.05 gram ZnO NP-ZnOMg NP kullanılarak) yapılan fotokatalitik aktivite uygulamalarında, gün ışığında sadece boya çözeltisi, UV ışık altında sadece boya çözeltisi ve UV ışık ile gün ışığı altında, sentezlenen nanopartiküllerin ilavesi ile hazırlanan boya çözeltisi kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. Denemeler sonucunda, boya adsorpsiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir. İlgili görsel Şekil 7.14'te verilmiştir.



Şekil 7.14 Boya adsorpsiyonuna ait görsel

7.3.7 Yeşil Sentezlenmiş ZnO ve ZnOMg NP'lerin Antibakteriyel ve Antikanser Aktivitelerinin İncelenmesi

Biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin antibakteriyel aktiviteleri *E. coli* DH10B gram negatif bakteri ile *S. aureus* RN4220 gram pozitif bakteriler referans alınarak agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu saptanmıştır (Aytar vd., 2019; Jahangirian vd., 2013). Bu amaçla Mueller Hinton Agar besiyeri 4 mm kalınlıkta petrilere 0.5 McFarland yoğunluğundaki *E. coli* DH10B ve *S. aureus* RN4220 bakteri süspansiyonlarından 100'er µL alınarak yayılmıştır. 8 mm punch kullanılarak petrilere kuyucuklar açılmış ve açılan kuyucuklara optimum koşullarda sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş (80, 200, 400, 600 ve 800 °C) ZnO NP'lerin PBS tamponu ile hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki (1 µg/mL, 10 µg/mL, 100 µg/mL ve 1000

$\mu\text{g/mL}$) çözeltilerinden 100'er μL konulmuştur. Petriler 16 saat 37°C 'de inkübe edilmiş olup inkübasyon sonrasında oluşan zonların çapları mm olarak ölçülmüştür (Aytar vd., 2019). Negatif kontrol olarak PBS tamponunun kullanıldığı çalışmaya ait sonuçlar *E. coli* DH10B bakterisi için Tablo 8.27'de, *S. aureus* RN4220 bakterisi için ise Tablo 8.28'de verilmiştir.

Antikanser aktivite tayini çalışmalarında, hücre kültürü deneylerine başvurulmuş olup L929 (fare fibroblast hücreler, sağlıklı hücreler) ve HELA (insan servikal kanser hücreleri), DMEM besiyeri içinde, %10'luk inaktive edilmiş fetal sıgır serumu (FBS), L-glutamin (2mM) ve pen/strep (100 Unite) eklenerek 37°C ve %5 CO_2 içeren etüvde kültüre edilmiştir.

MTT test metodu (3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoliumbromide) belirli bir hücre yoğunluğundaki canlı hücrelerin kolorimetrik yöntemle tespit edilmesidir. Bu yöntemde hücrelerin sağlam mitokondrisi içerisinde bulunan süksinat dehidrogenaz enziminin MTT boyasının tetrazolium halkasını parçalayabilmesi ile formazana dönüşmesi ilkesine dayanmaktadır. Hücreler sentezlenen nanopartiküler ile farklı konsantrasyonlarda 24 veya 48 saat %5 CO_2 'li etüvde 37°C 'de inkübe edildikten sonra medium atılarak 100 μL taze medyum eklenir. İnkübasyon sonrasında Vybrant® MTT Hücre proliferasyon ölçüm kiti kullanılarak sitotoksosite testi yapılır. Hücrelerin üzerine 10 μL 12 mM MTT stok solüsyonu eklenir ve 37°C de 4 saat inkübe edilir. İnkübasyon sonrasında 100 μL SDS-HCl solüsyonu eklenerek 37°C de 4 saat inkübe edilir. İnkübasyon sonrasında 570 nm de ELİSA okuyucu kullanılarak absorbans ölçümü yapılır (Erdoğan vd., 2019).

8.1 Yeşil Sentez ile Üretilen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin Karakterizasyonu

Sentez reaksiyonları, reaksiyon esnasında alınan örneklerin absorpsiyon spektrumları ve reaksiyon sonunda alınan F-TIR spektrumları ile takip edilmiş ve stabil nanopartikül eldesi için optimum koşullar saptanmıştır.

Sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'ler, UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile 300-450 nm dalga boyu aralığında alınan UV-VIS spektrumları ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (F-TIR) kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alınan F-TIR spektrumları ile karakterize edildi. ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin yüzey yapısı SEM analizi ile belirlendi.

Alınan spektrum sonuçları ve SEM-EDS analizlerinin birbirlerini destekledikleri görülmüş olup nanopartiküllerin yapıları başarılı bir şekilde aydınlatılmıştır. DLS ölçümleri ile partikül boyut dağılımları, Zeta-Sizer analizi ile de ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin parçacık boyutları saptandı ve ayrıca zeta potansiyeli ve izoelektronik nokta tayinleri gerçekleştirildi.

8.1.1 UV-VIS Spektroskopi

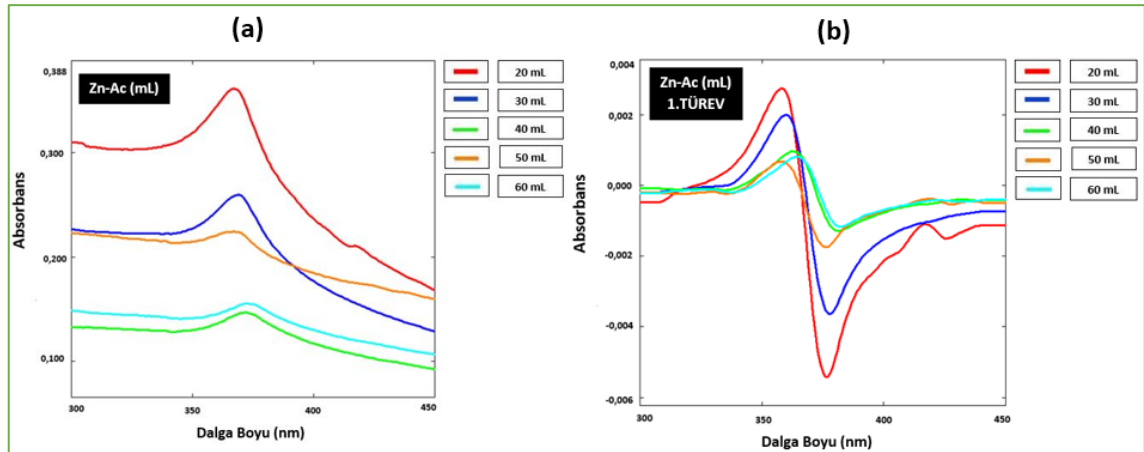
Bu çalışmada yeşil sentez metodu ile ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin sentezinde optimum koşulların saptanması amacıyla birçok parametre incelenmiş ve bunlar arasından optimum koşulu sağlayan değerler seçilmiştir. Bu parametreler; bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı, ortamın pH değeri, ortam sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığı, dop yönteminin belirlenmesi ve son olarak katılacak magnezyum iyonları konsantrasyonu şeklindedir.

Tüm bu çalışmalarda reaksiyon takibi, reaksiyon ortamından alınan örneklerin UV-VIS spektrofotometrede distile suya karşı baseline alınarak 300-450 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon ve 1.derece türev absorpsiyon spektrumlarının incelenmesiyle yapılmıştır. Kıyaslamalar yapılırken piklerin simetrik, keskin ve net olması, boyut aralığının darlığı ile absorbans değerleri dikkate alınmıştır. Belirtilen özelliklerdeki piklere sahip olan koşullar incelenen parametre için optimum koşul olarak belirlenmiştir.

Bitki ekstraktından alınan hacim sabit tutulup (20 mL) üzerine sırasıyla 20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60 mL/mL (bitki ekstraktı/Zn-Ac) değişen hacim oranlarında Zn-Ac ilavesi ile çalışılan bitki ekstraktı/Zn-Ac parametresi için alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde sırasıyla; 366;369;371;367;373 nm dalga boylarında maksimum veren pik oluşumları gözlenmiştir. Taranan çalışmalardan, ekstraktın partikül boyutları üzerindeki etkisinin yüksek oranda hidroksi gruplarına ve fenolik bileşik yüzdesine bağlı olarak bu bileşenlerin çinko iyonlarının indirgenmesinden ve NP'lerin oluşumundan sorumlu olduğu bilinmektedir (Khan vd., 2019). Zn-Ac miktarının artması ile partikül boyutunun artması sonucu kırmızı bölgeye kayma ve bant aralık değerinde bir azalma olduğunun tespiti neticesinde düşük dalga boylarına sahip oranlar üzerine dikkat verilmiştir. Bu anlamda, 366 nm dalga boyu değerine sahip oran (20/20, mL/mL) sağ bölgede omuz verdiği, 367 nm dalga boyuna sahip oran (20/50, mL/mL) ise pikin yeteri kadar simetrik ve keskin/dar yapıda olmaması sebebiyle elenmiştir. Optimum çalışma koşulu, max dalga boyu 369 nm olan 20/30 (mL/mL) bitki ekstraktı/Zn-Ac olarak seçilmiştir.

Biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin UV-VIS spektrumları bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışması için Şekil 8.1'de türev grafiği ile birlikte verilmiştir.

Tablo 8.1'de ZnO NP'lerin sentezinde bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışmasına ait absorpsiyon-dalga boyu ile 1.türev absorpsiyon-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.1 ZnO NP'lerin sentezinde bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışmasına ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

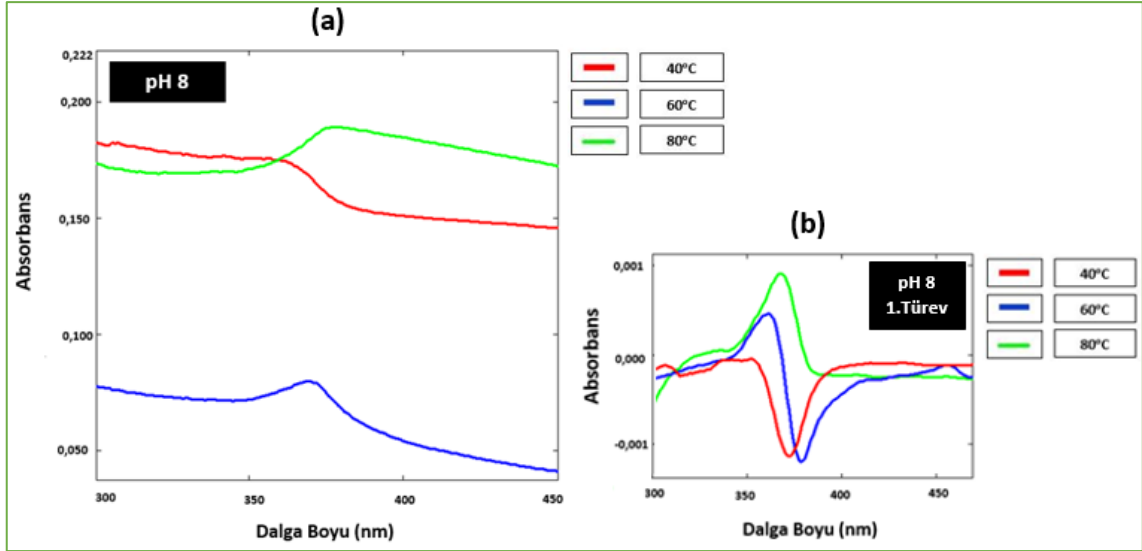
Tablo 8.1 ZnO NP'lerin sentezinde bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

Zn-Ac (mL)	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
20	367,23	0,362	358	0,003
30	369,17	0,260	360	0,002
40	371,84	0,147	363	0,001
50	366,99	0,224	358	0,001
60	373,06	0,156	365	0,001

ZnO NP sentezinde uygun pH ve sıcaklık değerlerinin saptanması için 4 farklı pH değeri (pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12) ve her bir pH değeri için 4 farklı sıcaklıkta (25, 40, 60 ve 80°C) çalışıldı. Ancak burada tüm pH değerleri için 25°C'de ölçülemeyecek kadar az miktarda madde oluşumu gözlenmesi ile pH 6 ve pH 12 değerlerinde farklı sıcaklık değerlerinin tümünde (25, 40, 60, 80°C) nanopartikül sentezinin gerçekleşmediğinin görülmesi üzerine tüm pH değerlerinde ilgili sıcaklık (25°C) ve pH 6, 12 ortam koşulları için sıcaklık değerlerinin tümünde (25, 40, 60, 80°C) spektrumlar alınamamıştır. Bu sebeple denemelere sadece pH 8 ve pH 10 ortamlarında 40, 60 ve 80°C koşulları altında devam edilmesi uygun görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığının saptanması çalışmalarında pH 8'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.2'de, pH 10'da gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.3'te; reaksiyon pH değerinin saptanması çalışmalarında ise 40°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.4'te, 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.5'te ve 80°C gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar da Şekil 8.6'da türev grafikleri ile birlikte verilmiştir.

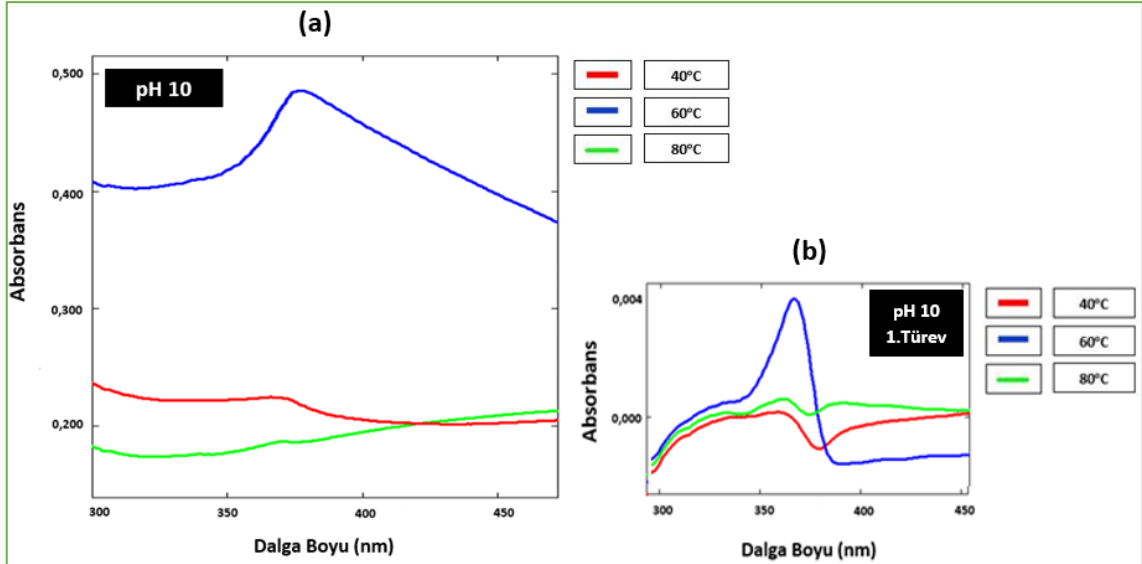
Tablo 8.2'de ZnO NP'lerin sentezinde pH 8 çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri; Tablo 8.3'de ZnO NP'lerin sentezinde pH 10 çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri; Tablo 8.4'te ZnO NP'lerin sentezinde 40°C çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri; Tablo 8.5'de ZnO NP'lerin sentezinde 60°C çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri; Tablo 8.6'da ZnO NP'lerin sentezinde 80°C çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.2 ZnO NP biyosentezi için pH 8’de farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.2 ZnO NP’lerin sentezinde pH 8 çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

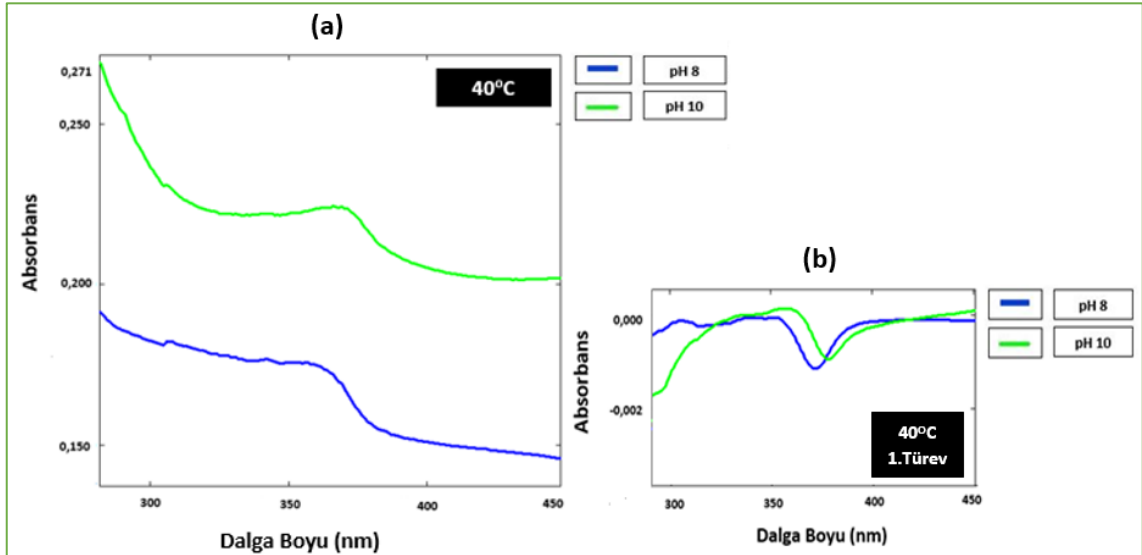
pH 8	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
40°C	364,03	0,173	372,11	-0,001
60°C	370,26	0,079	378,63	-0,001
80°C	377,27	0,190	367,88	0,001



Şekil 8.3 ZnO NP biyosentezi için pH 10’da farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.3 ZnO NP'lerin sentezinde pH 10 çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

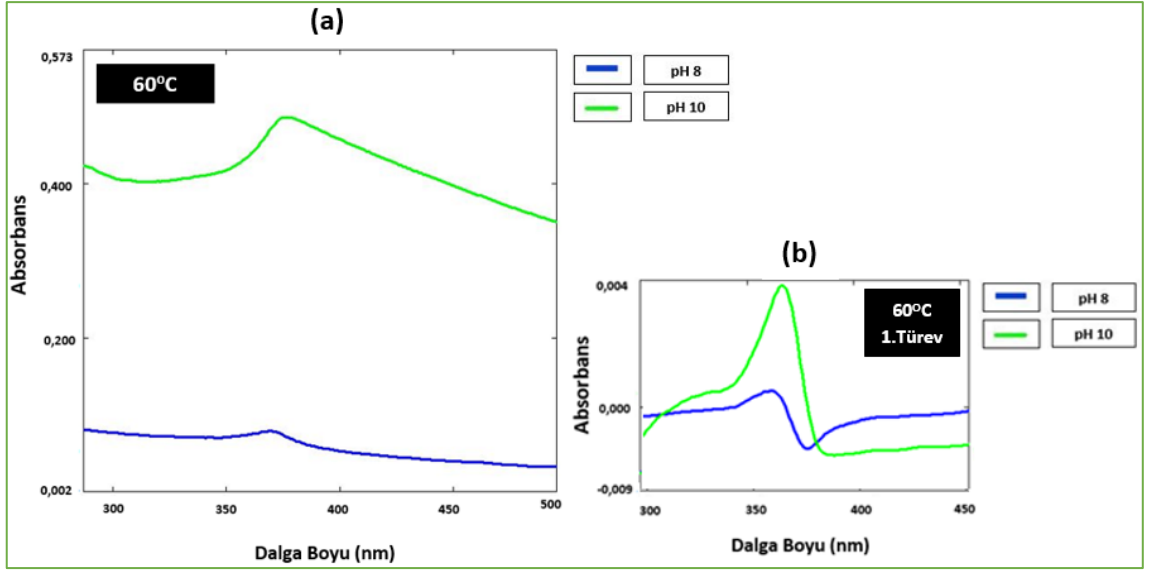
pH 10	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
40°C	366,61	0,224	378,85	-0,001
60°C	377,27	0,486	366,75	0,003
80°C	369,87	0,187	374,16	0



Şekil 8.4 ZnO NP biyosentezi için 40°C' de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.4 ZnO NP'lerin sentezinde 40°C sıcaklık çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

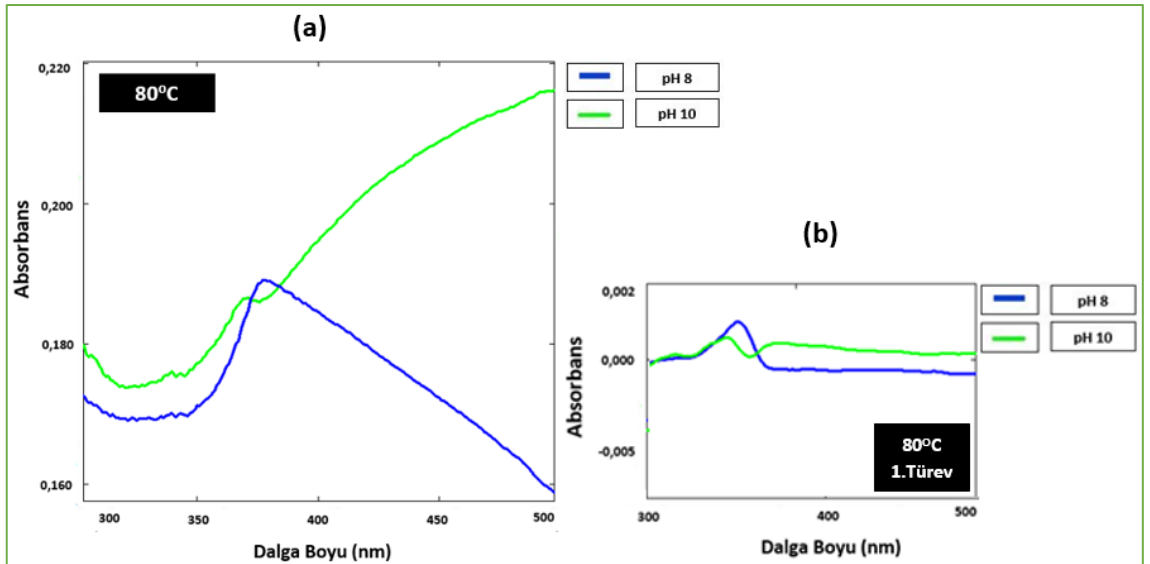
40°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
pH 8	364,03	0,173	372,11	-0,001
pH 10	366,61	0,224	378,85	-0,001



Şekil 8.5 ZnO NP biyosentezi için 60°C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.5 ZnO NP’lerin sentezinde 60°C sıcaklık çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

60°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
pH 8	370,26	0,079	378,63	-0,001
pH 10	377,27	0,486	366,75	0,003



Şekil 8.6 ZnO NP biyosentezi için 80°C’de farklı pH değerlerinde yapılan çalışmaya ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.6 ZnO NP'lerin sentezinde 80°C sıcaklık çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

80°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
pH 8	377,27	0,190	367,88	0,001
pH 10	369,87	0,187	374,16	0

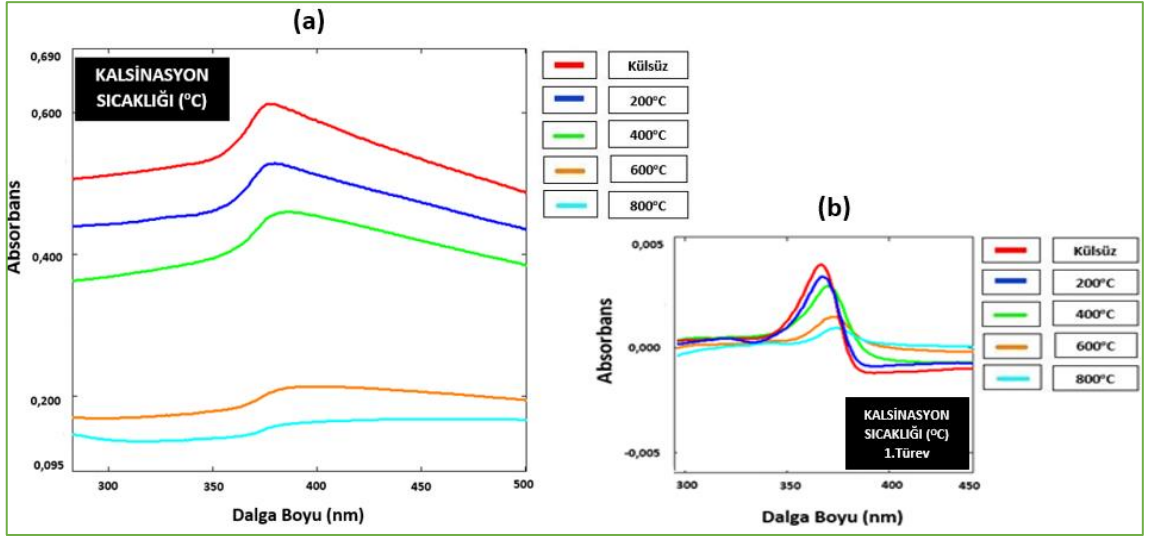
Sonuçlar değerlendirildiğinde, nanopartikül üretiminin ortamın sıcaklık ve pH değerlerine bağlı olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı ile pik genişlemesi meydana geldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, asidik ortamdan bazik ortama gidildikçe biyosentezlenen nanopartikül oranı artmıştır. Bazik ortamda gözlenen bu olumlu gelişme, bitki ekstraktı bünyesindeki fenolik yapıların iyonizasyonu ile ilişkilendirilirken asidik ortamdaki sentez reaksiyon ortamındaki anyonların elektrostatik itilmesine bağlanmıştır (Singh vd., 2018).

Alınan UV-VIS spektrumlarına bakıldığında pH 8 reaksiyon sıcaklığı 60°C ve pH 10 reaksiyon sıcaklığı 60°C koşullarına ait sonuçlarda belirgin, dar ve net piklerle ZnO NP'lerin oluşumu gözlenmiştir.

Biyosentez için belirlenen optimum koşullar; 20/30 (mL/mL) (bitki ekstraktı/Zn-Ac) hacim oranı, reaksiyon pH değeri 10 ve reaksiyon sıcaklığı 60°C' dir.

Optimum koşullar altında yeşil sentezi gerçekleştirilen ZnO NP'lerin farklı sıcaklıklarda (200, 400, 600 ve 800°C) kalsine edilmiş formlarına ait UV-VIS spektrumları Şekil 8.7'de verilmiştir.

Tablo 8.7'de ZnO NP'lerin sentezinde kalsinasyon sıcaklığı çalışmasına ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.7 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin farklı sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.7 ZnO NP'lerin sentezinde kalsinasyon sıcaklığı çalışmasına ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

Kalsinasyon Sıcaklığı	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
Külsüz	378,68	0,612	367,04	0,004
200°C	378,68	0,527	367,74	0,003
400°C	383,74	0,460	370,52	0,003
600°C	378,18	0,208	372,97	0,001
800°C	378,18	0,157	374,36	0,001

UV bölgede ZnO NP'ler, nanoparçacık boyutu, şekli ve absorbe edilen türlerin dielektrik sabitlerine bağlı olarak yüzey plazmonlarının uyarma modu sebebiyle karakteristik bir spektral pozisyona ve genişliğe sahip olan absorbans bantı verirler. Emilim spektrumunda küresel nanopartiküllere ait sadece bir tane yüzey plazmon rezonans (SPR) bandı gözlenirken; anizotropik parçacıklar ise şekilleri doğrultusunda 2 ya da daha çok SPR bandına sahip olabilirler. Aynı zamanda, nanoparçacığa ait simetrisinin azalması ile SPR piklerinin sayısının arttığı bilinmektedir (Sangeetha vd., 2011).

Kuantum boyut etkisi altında absorpsiyon bandı veren bu yüzey plazmon rezonans (SPR) bantlarında nanoparçacık boyut etkisi altında mavi ya da kırmızıya kaymalar gözlenir (Vimala vd., 2014).

Değişen kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen numunelere ilişkin UV-VIS spektrumları incelendiğinde UV bölgede belirgin bir plazmon piklerinin varlığının yanında sıcaklık artışının ZnO NP'e ait pikin maksimum dalga boyunda artış ve emilim

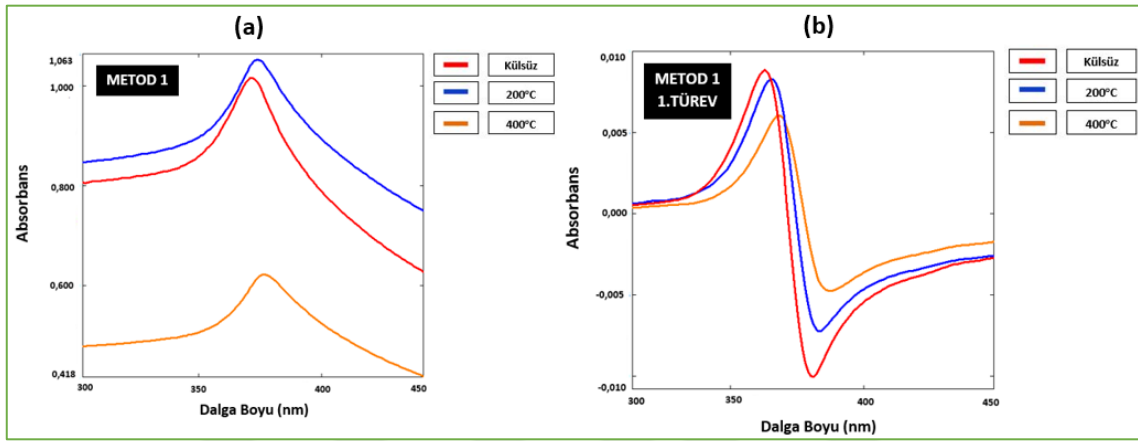
bantlarında genişleme meydana getirdiği dolayısıyla bu durumun nanoparçacığın daha büyük boyutunu işaret ettiği görülmüştür. Elektronların kolektif salınımı olan yüzey plazmon rezonans (SPR) sayesinde külsüz ve 200°C'ye ait spektrum piklerinde (378 nm) yoğun ve keskin bir absorban spektrumu ile 400°C'ye ait spektrum pikine (383 nm) göre mavi bölgeye kayma gözlenmiştir. Bu kayma, daha düşük dalga boyuna geçme ile nanoparçacığın boyutunda meydana gelen bir azalmaya ve daha yüksek bant boşluk enerjisine sahip olduğuna atfedilirken (Dobrucka ve Długaszewska 2015) elde edilen pikin keskin yapılı oluşu parçacık boyutunun dar bir dağılım aralığına sahip olduğunu göstermiştir (Suresh vd., 2015). 200°C'den sonra partikül boyutunda görülen çok az büyümeden dolayı maksimum dalga boyunun kırmızı bölgeye kaydığı görülmüştür. 600 ve 800°C'ye yükselen sıcaklık ile pik yapısının bozulduğu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra oldukça önemli bir kullanım alanı olan fotokatalizör özelliklerinin araştırılması için sentezlenen ZnO ve Mg katkılı ZnO nanopartiküller tekstil boyarmaddesi olan BR 46 azo boyasının sulu ortamdan giderilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılacak fotokatalistlerin tanecik boyutu küçük olduğunda daha etkin olduğu literatür bilgilerinde verilmiştir. 200°C'de kalsinasyon işleminin bu amaç için oldukça uygun olduğu düşünüülerek tüm bu sonuçlar neticesinde optimum kalsinasyon sıcaklık değeri 200°C olarak seçilmiştir.

Mg katkılı çinko oksit nanopartiküllerin sentezlenmesi adına 4 farklı yöntem ile 3 farklı kalsinasyon sıcaklığı (kalsine etmeden, 200 ve 400°C'de kalsine etme) değerleri daha önceden saptanmış olan optimum koşullar üzerinde (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10) denenmiştir. Tüm yöntemler birbirleriyle UV-VIS spektrofotometre ile alınan ölçüm sonuçları doğrultusunda karşılaştırılmış olup; uygulanan yöntem ve kalsinasyon sıcaklık değerine bağlı olarak sentezlenen nanopartiküllerin farklılıklar gösterdiği piklere ait maksimum dalga boylarında meydana gelen kaymalar ile pik şekilleri açısından açıkça görülmektedir. Burada, sıcaklığın artması ile maksimum tepe noktalarına ait dalga boylarında bir artış gözlenirken kırmızı bölgeye kayma görülmüştür. Bu anlamda, Mg katkılı çinko oksit nanopartikül eldesinde daha yüksek verim elde etmek için sentez metodunun ve kalsinasyon sıcaklık değerinin önemli olduğu gerçeği doğrulanmıştır.

Reaksiyon yönteminin saptanması çalışmalarında Metod-1 yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.8'de, Metod-2 yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.9'da, Metod-3 yöntemi kullanılarak

gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.10’da, Metod-4 yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar ise Şekil 8.11’de türev grafikleri ile birlikte verilmiştir.

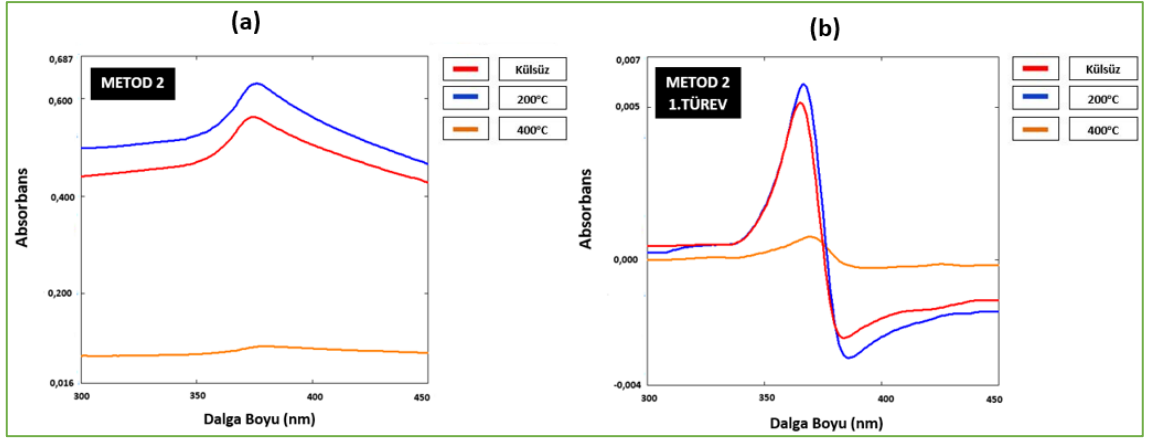
Tablo 8.8’de optimum koşullarda Metod-1; Tablo 8.9’da Metod-2; Tablo 8.10’da Metod-3 ve Tablo 8.11’de Metod-4 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP’lerin farklı sıcaklık değerlerine ait absorpsiyon-dalga boyu ile 1.türev absorpsiyon-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.8 Optimum koşullarda Metod-1 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş vefarklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP’lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.8 Optimum koşullarda Metod-1 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP’lere ait absorpsiyon-dalga boyu ile 1.türev absorpsiyon-dalga boyu değerleri

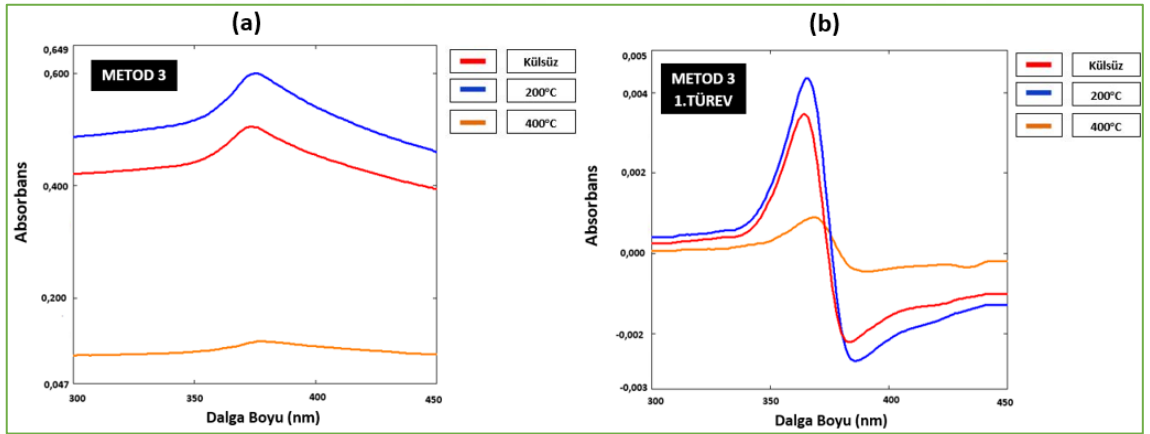
METOD 1	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	371	1,014	362	0,009
200°C	374	1,053	365	0,008
400°C	377	0,622	377	0,006



Şekil 8.9 Optimum koşullarda Metod-2 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.9 Optimum koşullarda Metod-2 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorpsans-dalga boyu ile 1.türev absorpsans-dalga boyu değerleri

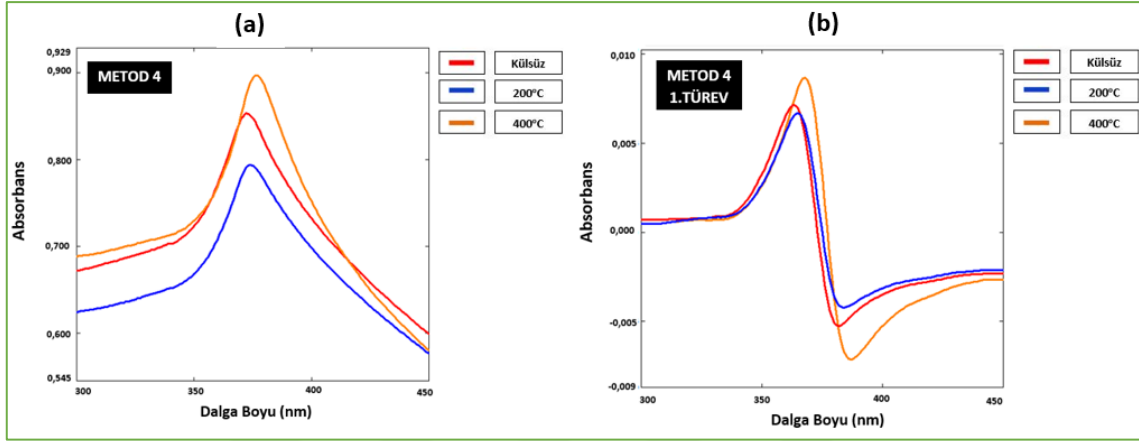
METOD 2	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	374	0,562	365	0,005
200°C	375	0,630	367	0,006
400°C	380	0,091	370	0,001



Şekil 8.10 Optimum koşullarda Metod-3 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.10 Optimum koşullarda Metod-3 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

METOD 3	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	373	0,505	364	0,004
200°C	374	0,600	366	0,004
400°C	378	0,122	368	0,001



Şekil 8.11 Optimum koşullarda Metod-4 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lerin a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

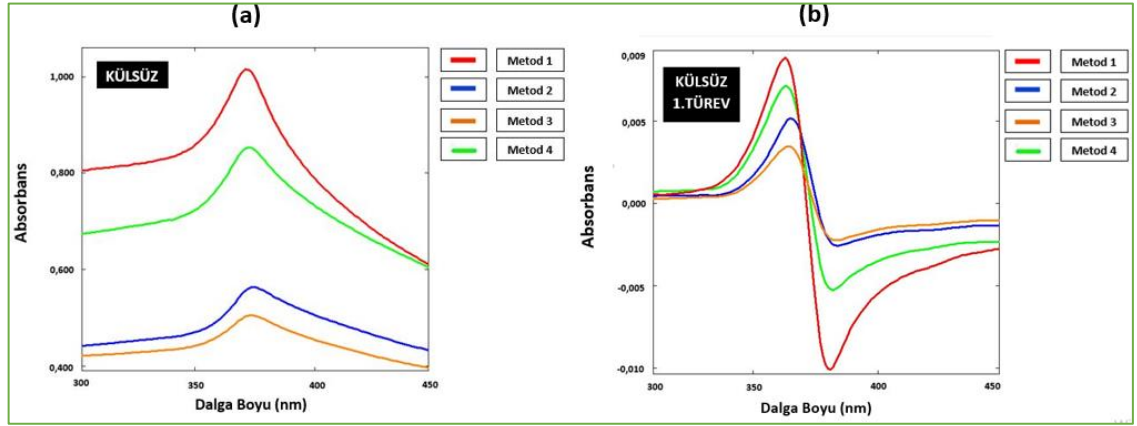
Tablo 8.11 Optimum koşullarda Metod-4 yöntemi kullanılarak biyosentezlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde küllenmiş ZnOMg NP'lere ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

METOD 4	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	372	0,854	363	0,007
200°C	373	0,794	365	0,007
400°C	376	0,897	368	0,009

Reaksiyon sıcaklık değerinin saptanması çalışmalarında küllenme olmaksızın gerçekleştirilen 4 yöntemle ait reaksiyon spektrumları Şekil 8.12'de, 200°C koşul altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.13'te ve 400°C koşul altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.14'te türev grafikleriyle birlikte verilmiştir.

Tablo 8.12'de optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine; Tablo 8.13'te 200°C koşul altında gerçekleştirilen; Tablo

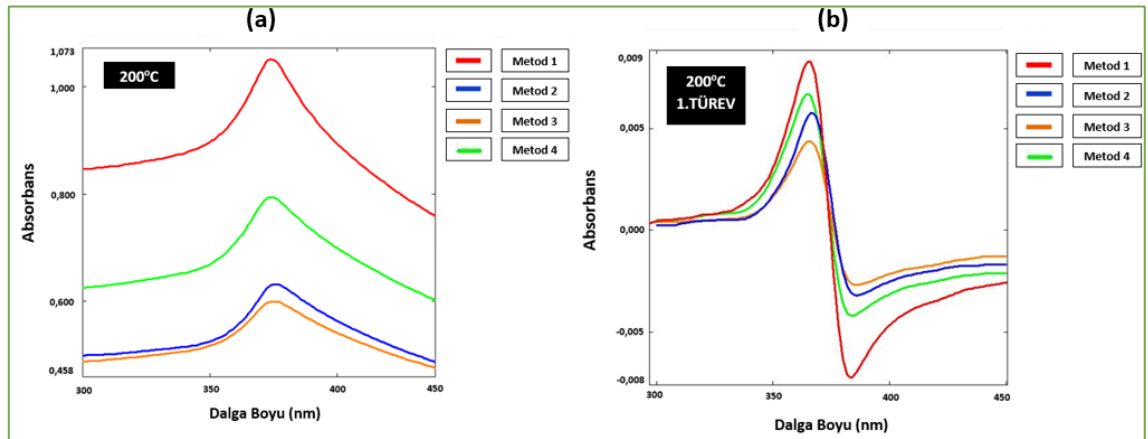
8.14'te 400°C koşul altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.12 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.12 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait absorbands-dalga boyu ile 1.türev absorbands-dalga boyu değerleri

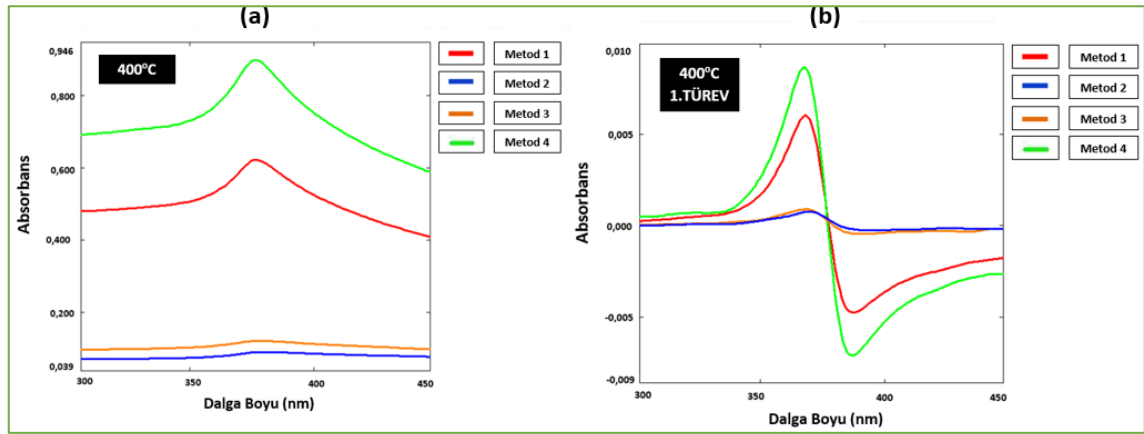
METOD No KÜLSÜZ	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
1	371	1,014	362	0,009
2	374	0,562	365	0,005
3	373	0,505	364	0,004
4	372	0,854	363	0,007



Şekil 8.13 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200 C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.13 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

METOD No 200°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
1	374	1,053	365	0,008
2	375	0,630	367	0,006
3	374	0,600	366	0,004
4	373	0,794	365	0,007



Şekil 8.14 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.14 Optimum koşullarda 4 farklı metod kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

METOD No 400°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
1	377	0,622	377	0,006
2	380	0,091	370	0,001
3	378	0,122	368	0,001
4	376	0,897	368	0,009

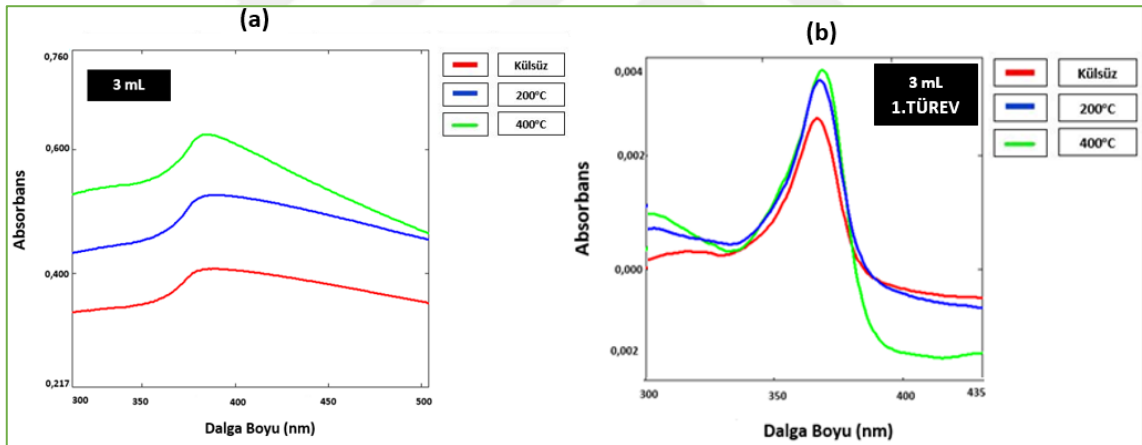
Sonuçlar değerlendirildiğinde Metod-1 ve Metod-4 ile diğer 2 yönteme (Metod-2 ve Metod-3) göre daha simetrik ve daha fazla nanopartikül sentezlendiği görülmüştür. Bu anlamda en uygun ve enerji açısından tasarruflu yöntem olan metod-1 yöntemi ile 200°C'de çalışmalara devam edilmesi uygun görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında, ilk adımda seçilen uygun yöntem (Metod-1) kullanılarak değişen %1'lik MgCl₂ çözelti miktarı (3, 5, 7 ve 10 mL) ile farklı sıcaklık (külsüz, 200

ve 400°C) koşulları altında en yüksek verime sahip ZnOMg NP'lerin biyo sentezi hedeflenmiştir.

Mg katkılı ZnO nanopartiküllerin sentezi (ZnOMg NP) reaksiyonlarında ilave edilecek MgCl₂ çözelti miktarının saptanması çalışmalarında 3 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.15'te, 5 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.16'da, 7 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.17'de ve 10 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.18'de 1.türev absorpsiyon grafikleri ile birlikte verilmiştir.

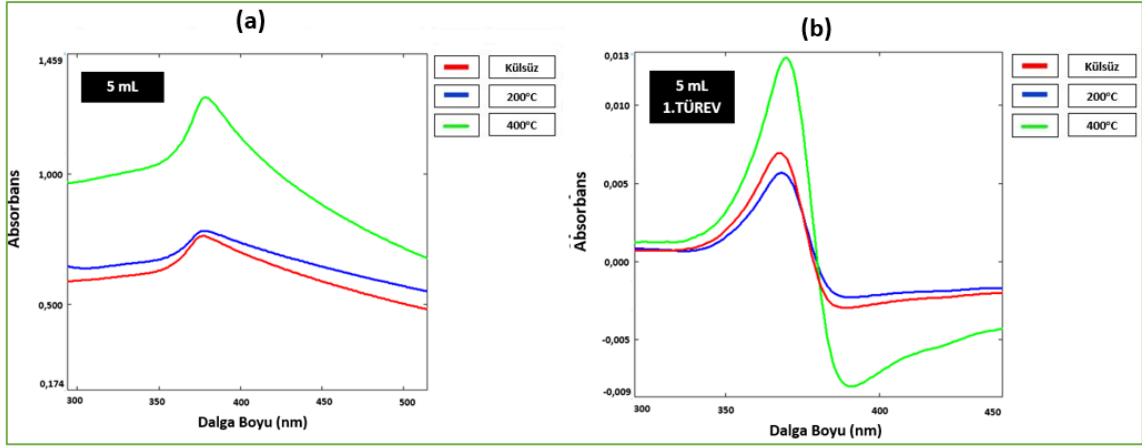
Tablo 8.15'te 3 mL MgCl₂ çözeltisi; Tablo 8.16'da 5 mL MgCl₂ çözeltisi; Tablo 8.17'de 7 mL MgCl₂ çözeltisi ve Tablo 8.18'de 10 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.15 3 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.15 3 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

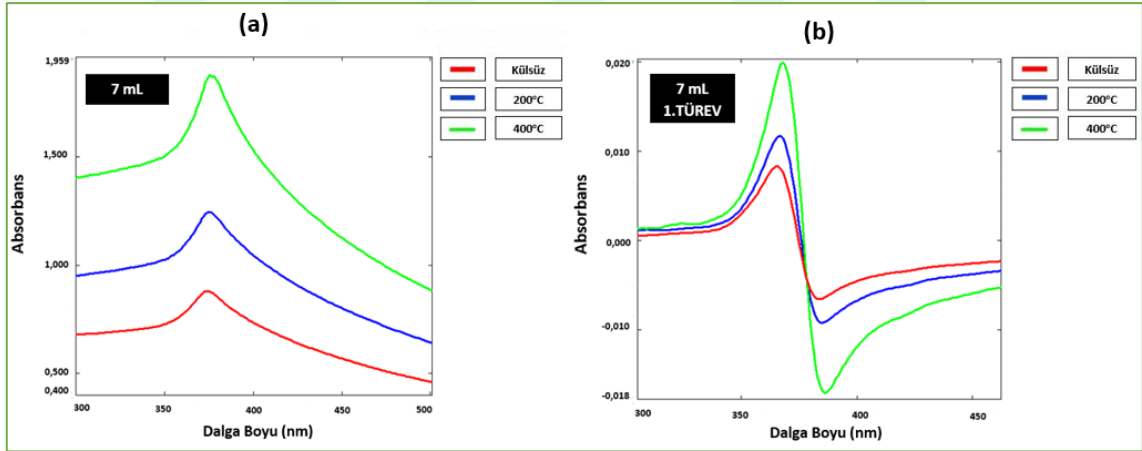
3 mL	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	389	0,407	371	0,003
200°C	389	0,531	373	0,003
400°C	384	0,625	373	0,003



Şekil 8.16 5 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.16 5 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

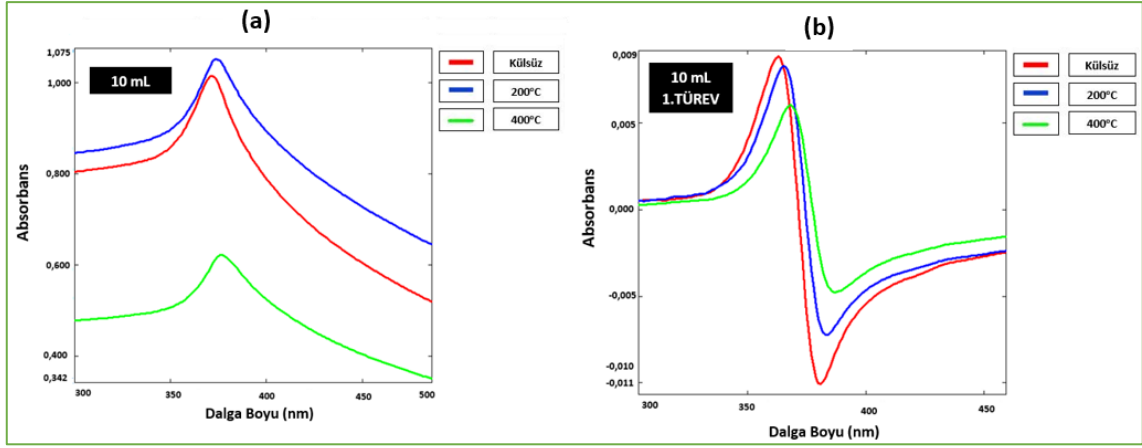
5 mL	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	376	0,765	367,73	0,007
200 °C	377	0,783	368	0,006
400 °C	378	1,298	370	0,013



Şekil 8.17 7 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.17 7 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

7 mL	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	374	0,880	365,37	0,008
200 °C	375	1,245	367	0,012
400 °C	376	1,875	368	0,020



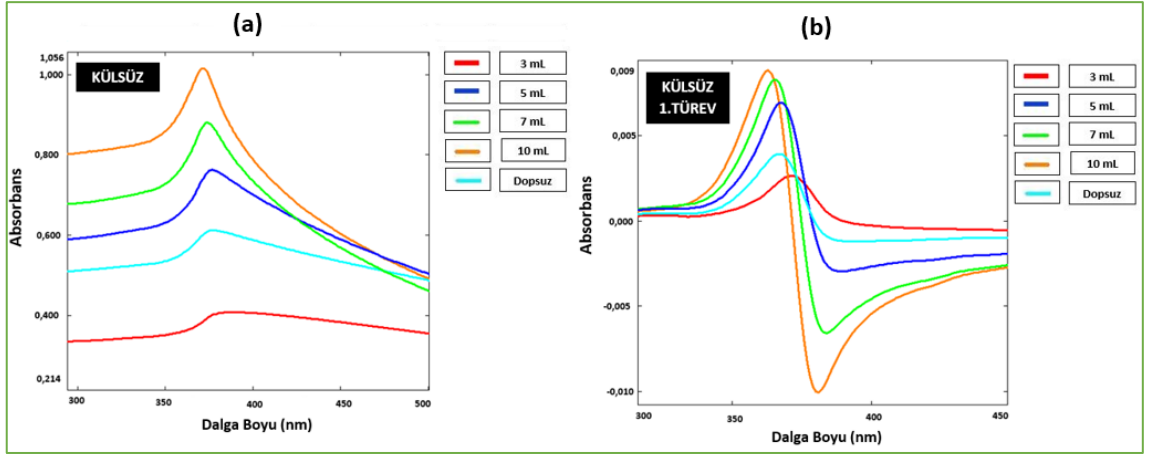
Şekil 8.18 10 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.18 10 mL MgCl₂ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

10 mL	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
KÜLSÜZ	371	1,014	362,83	0,009
200°C	374	1,054	365	0,008
400°C	376	0,620	369	0,006

Reaksiyon sıcaklık değerinin biyo sentez üzerindeki etkisini saptamak amacıyla yapılan çalışmalarda küllüme olmaksızın 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.19’da 200°C koşul altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.20’de ve 400°C koşul altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait spektrumlar Şekil 8.21’de türev grafikleri ile birlikte verilmiştir.

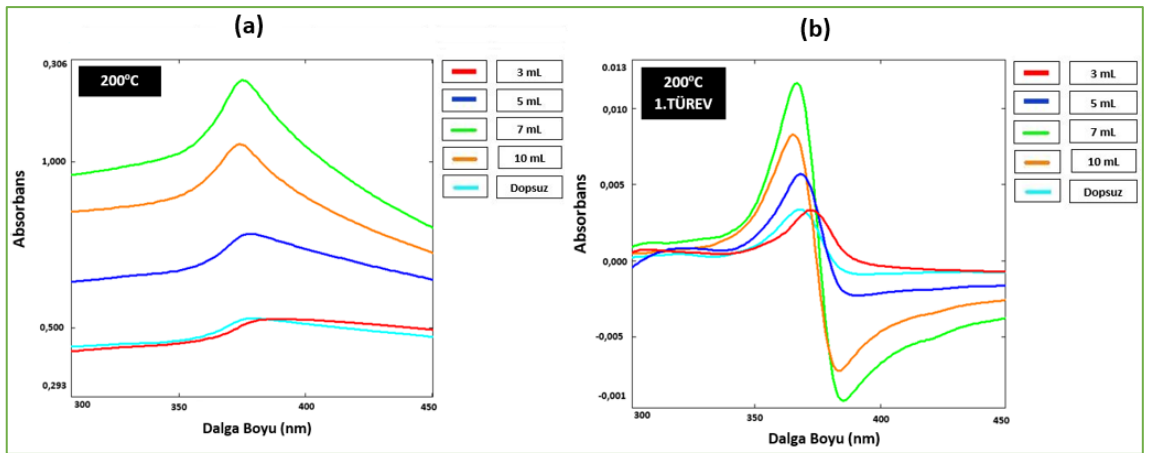
Tablo 8.19’da 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP’lerin külsüz hallerine; Tablo 8.20’de 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP’lerin 200°C’de kalsine edilmiş; Tablo 8.21’de 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP’lerin 400°C’de kalsine edilmiş hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 8.19 4 farklı $MgCl_2$ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.19 4 farklı $MgCl_2$ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin külsüz hallerine ait absorpsans-dalga boyu ile 1.türev absorpsans-dalga boyu değerleri

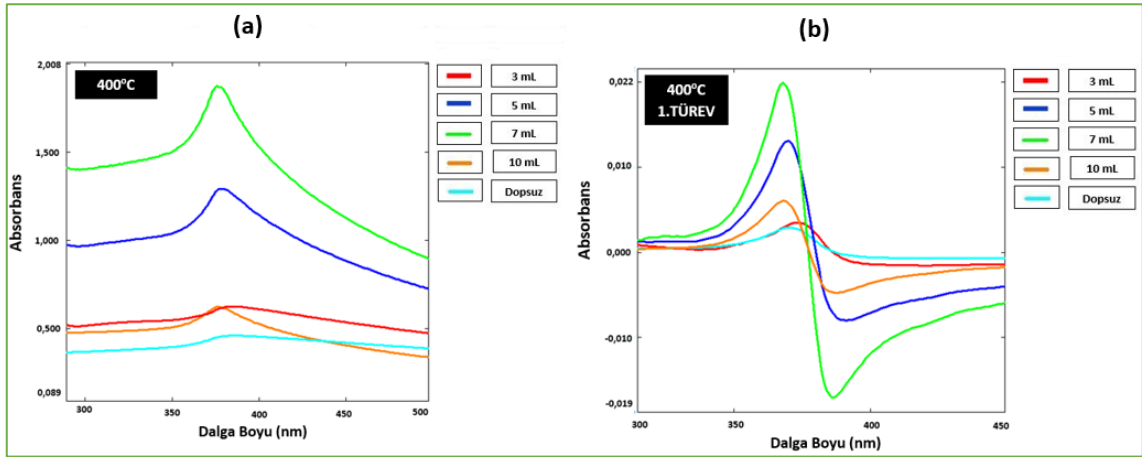
$MgCl_2$ (mL) KÜLSÜZ	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
3	389	0,407	371,54	0,003
5	376	0,765	367,73	0,007
7	374	0,880	365,37	0,008
10	371	1,014	362,83	0,009



Şekil 8.20 4 farklı $MgCl_2$ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin $200^\circ C$ 'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.20 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

MgCl ₂ (mL) 200°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
3	389	0,531	373	0,003
5	377	0,783	368	0,006
7	375	1,245	367	0,012
10	374	1,054	365	0,008



Şekil 8.21 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait a) absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

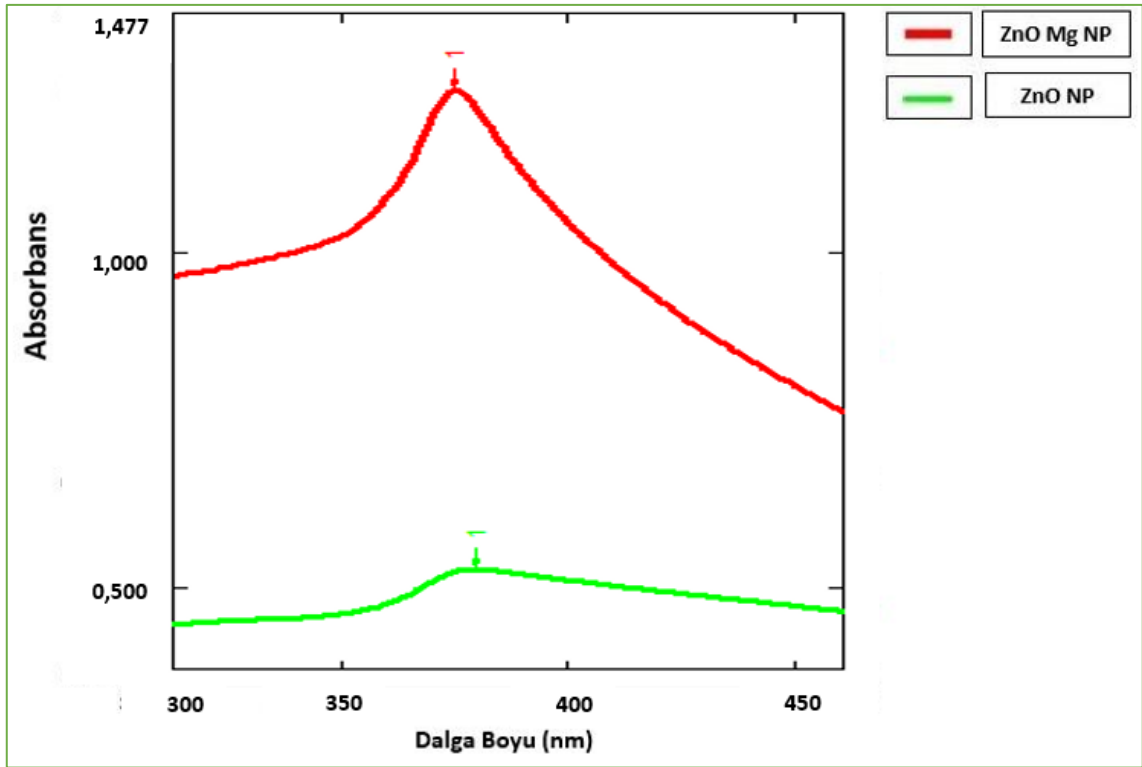
Tablo 8.21 4 farklı MgCl₂ çözelti miktarı kullanılarak biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lerin 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait absorbans-dalga boyu ile 1.türev absorbans-dalga boyu değerleri

MgCl ₂ (mL) 400°C	Dalga Boyu (nm)	Abs.	1.Türev Dalga Boyu (nm)	1.Türev Abs.
3	384	0,625	373	0,003
5	378	1,298	370	0,013
7	376	1,875	368	0,020
10	376	0,620	369	0,006

Metod-1 yöntemi eşliğinde farklı kalsinasyon sıcaklık değerleri (külsüz, 200 ve 400°C) ile değişen miktarlarda MgCl₂ çözeltisi (3, 5, 7 ve 10 mL) kullanılarak gerçekleştirilen analiz sonuçları birlikte incelendiğinde değişen ortam koşullarında farklı absorbans değerlerinin elde edildiği görülmüş olup en uygun ortam koşulunun 7 mL MgCl₂ çözeltisi ile 400°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonucu elde edilen dar/keskin pik yapısına sahip nanopartiküllere ait olduğu görülmektedir. Ancak, enerji tasarrufu

sebebiyle daha düşük sıcaklık altında çalışılmak istenmesi neticesinde 7 mL MgCl₂ çözeltisi ile 200°C'de gerçekleştirilen reaksiyon optimum koşul olarak seçilmiştir.

Elde edilen sonuçlara bakılarak optimum koşullarda ZnO NP (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10 ve kalsinasyon sıcaklığı: 200°C) ve ZnOMg NP'lerin (bitki ekstraktı/Zn-Ac: 20/30 (mL/mL); t:60°C; pH:10, kalsinasyon sıcaklığı:200°C, MgCl₂ çözelti miktarı: 7mL, Metod-1) biyosentezinin başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir. Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait UV-VIS spektrumu Şekil 8.22'de verilmiştir

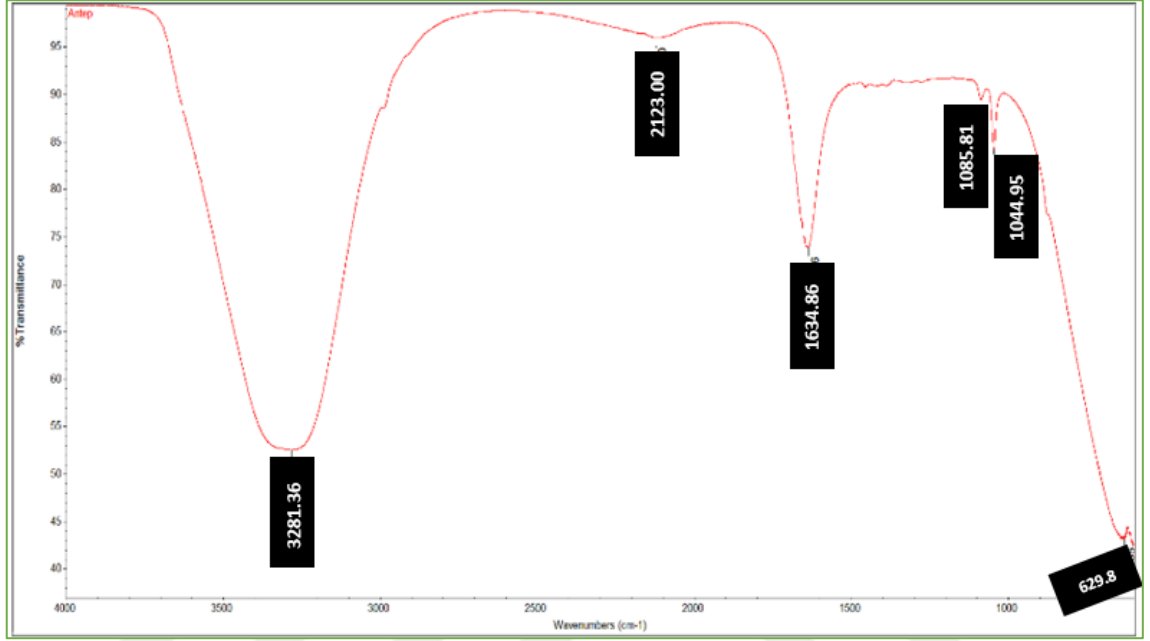


Şekil 8.22 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnO MgNP'lere ait UV-VIS spektrumu

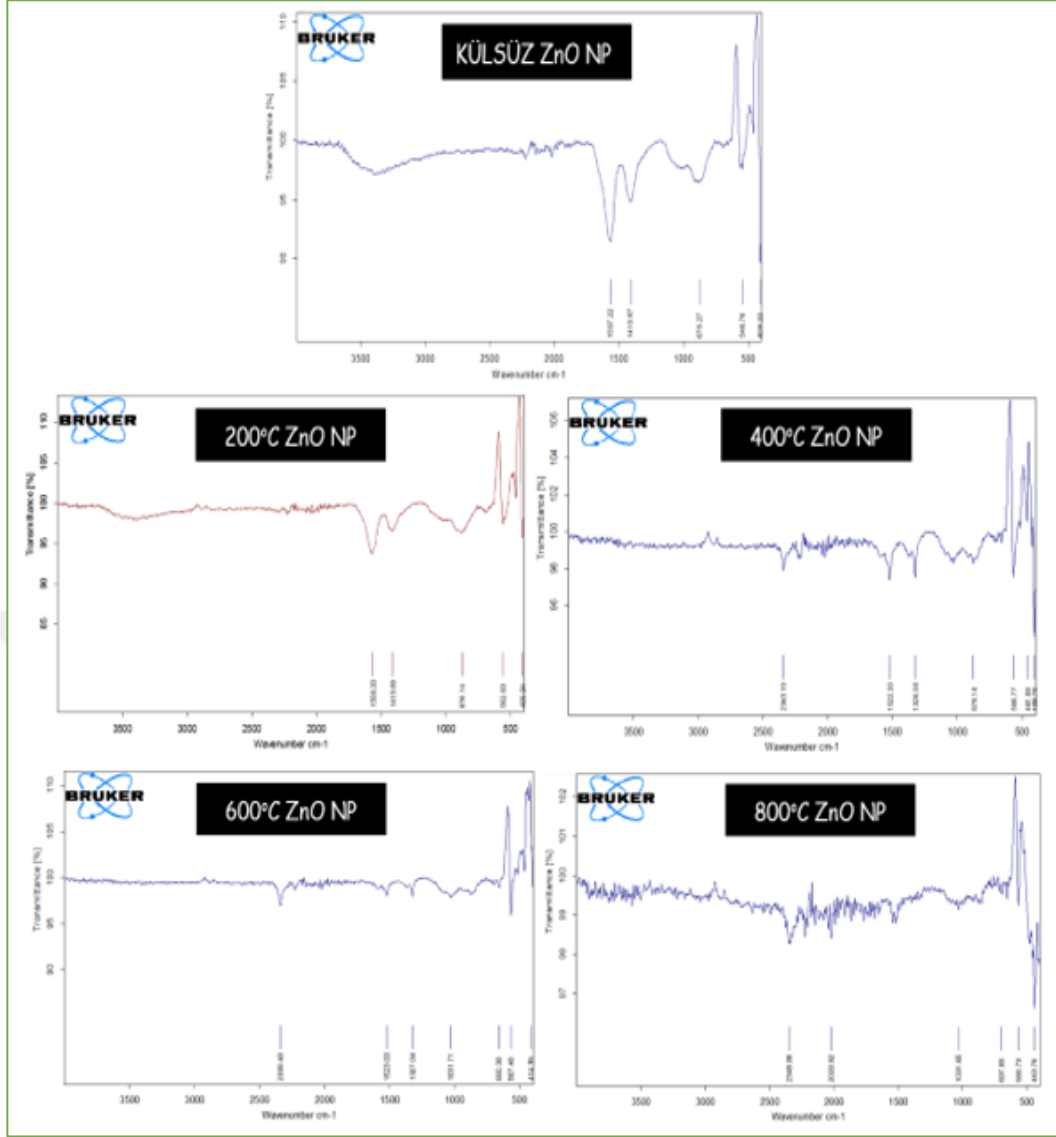
8.1.2 F-TIR

F-TIR yöntemi, IR radyasyonlarının emilimlerine bağlı olarak atomların titreşimlerinin ölçülmesi sonucu açığa çıkan emilim (titreşim) bantlarının dalga boyu şeklinde yansıtılması sonucu örnekte bulunan fonksiyonel gruplar ve yapıların aydınlatılması için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, yeşil sentez ile nanopartikül sentezi aşamasında indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak rol alan bitki özütlerindeki biyomoleküllerin tanımlanmasına olanak sağlar.

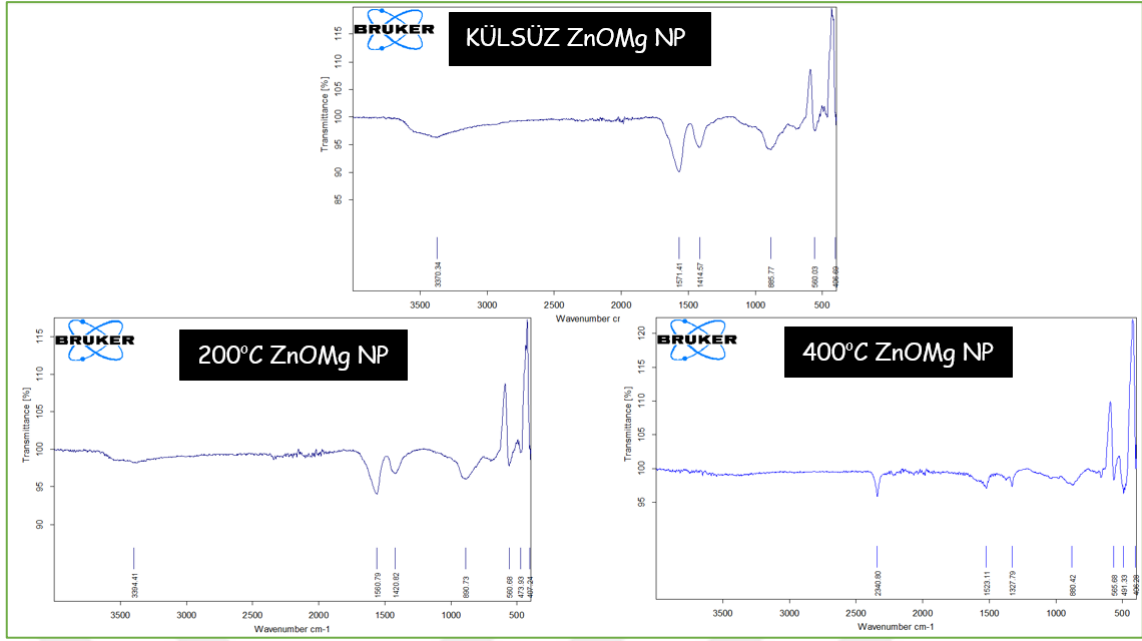
Şekil 8.23'te ışık bitki ekstresine; Şekil 8.24'te biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C, 600°C ve 800°C) küllenmiş hallerine ait F-TIR spektrumları ile Şekil 8.25'te biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C) küllenmiş hallerine ait F-TIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 8.23 Işık bitki ekstresine ait F-TIR spektrumu



Şekil 8.24 Biyosentezlenmiş ZnO NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C, 600°C ve 800°C) kalsine edilmiş hallerine ait F-TIR spektrumları



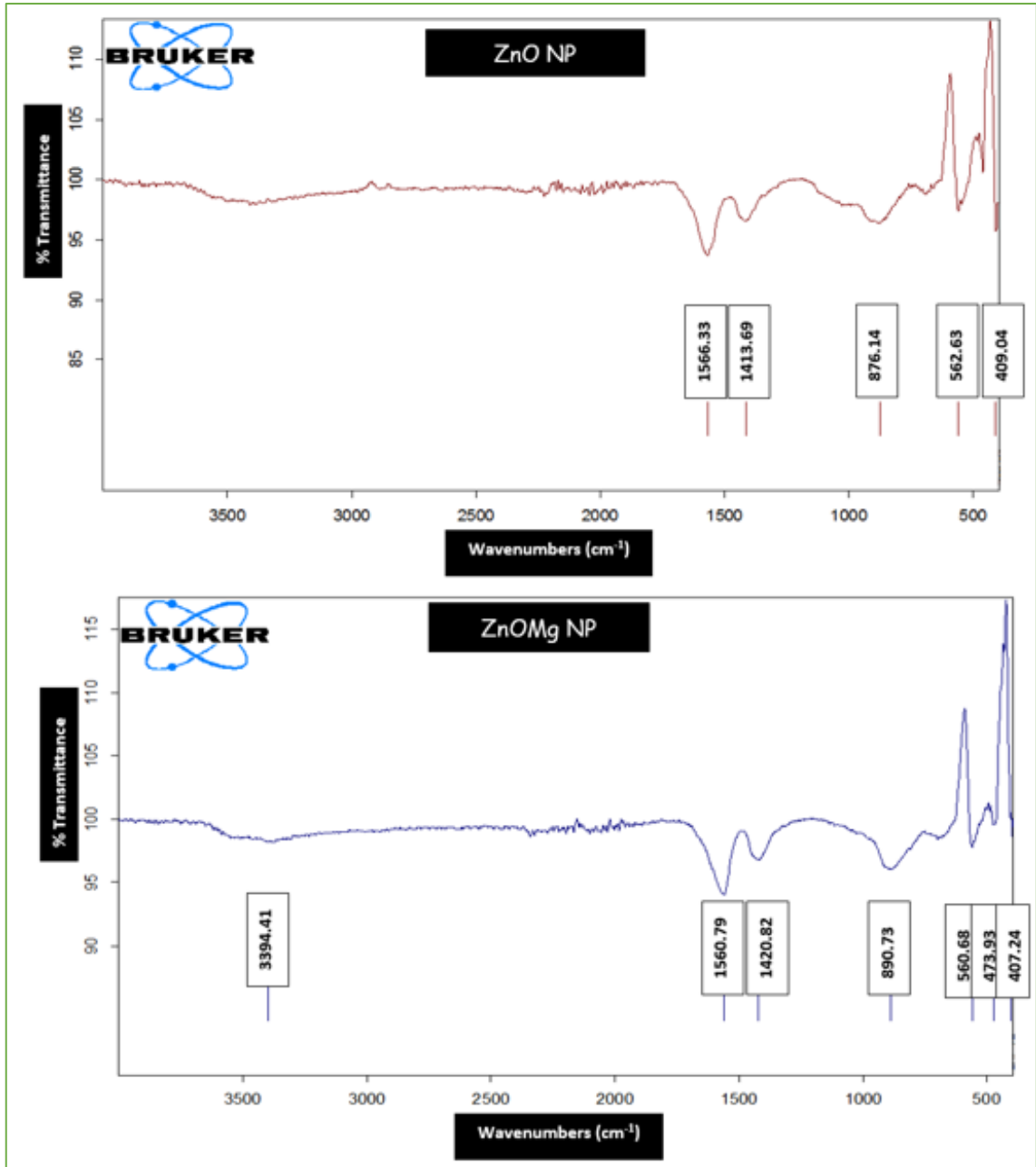
Şekil 8.25 Biyosentezlenmiş ZnOMg NP'lere ait küllenmemiş ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (200°C, 400°C) kalsine edilmiş hallerine ait F-TIR spektrumları

Sentezlenen nanopartiküllere ait F-TIR spektrumları oda sıcaklığında 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında ölçülmüştür. Işkın bitki ekstresinin F-TIR spektrumuyla optimum koşullarda sentezlenen ve kalsinasyon işlemi uygulanan ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin F-TIR spektrumları nanopartiküllerin oluşumunda ve sarılmasında görevli muhtemel biyomoleküllerin tespit edilmesi açısından karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada ışkın sulu ekstresine ait olan spektrumdaki 3281 cm^{-1} (polifenollere bağlı O-H gerilme titreşimi), 1634 cm^{-1} 'de (C=C gerilme) görülen bantlardan 3281 cm^{-1} 'deki bandın sentezlenen ve kalsine edilen ZnO NP ve ZnOMg NP'e ait olan spektrumlarda büyük oranda azaldığı veya kaybolduğunun gözlenmesi, 1634 cm^{-1} 'de görünen bant yerine nanopartiküllerin spektrumlarında 1566 cm^{-1} ve 1413 cm^{-1} 'de iki tepe noktasına bölünmüş olarak açığa çıkan bantlar, daha çok fenolik moleküllerde meydana gelmekte ve bu biyomoleküllerin bitki ekstraktı-ZnO NP'lerin üretimindeki katılımını göstermektedir (Shabestarian, H. vd., 2017). Bitki özütünde 630 cm^{-1} 'de yer alan band yerine nanopartiküllere ait spektrumlarda 560 cm^{-1} 'de Zn-O bağının varlığını kanıtlayan pikin oluştuğunun belirlenmesi ZnO NP ve ZnOMg NP oluşumunu göstermektedir. F-TIR spektrumlarındaki bu yapısal değişiklikler ZnO NP'lerin oluşmasında ve stabilizasyonunda bitki ekstresi içindeki moleküllerin yer aldığını göstermektedir.

Ek olarak, UV-VIS ve F-TIR spektrumları birlikte karşılaştırıldığında küllenmeyen nanopartiküllerin miktarının fazla olmasının yanında girişimlerinin de fazla olduğu ve bu

durumda çeşitli safsızlıklar ile bitki kalıntıları barındırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Ancak külleme sonunda fonksiyonel grupların azaldığı görülmüştür.

Şekil 8.26'da Optimum koşullarda biyosentezlenmiş olan ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait F-TIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 8.26 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş olan ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait F-TIR spektrumları

Tüm spektrumlar incelendiğinde sentezlenen nanopartiküllerin benzer yapıya sahip oldukları ve karakteristik Zn-O bağ titreşiminin 560 cm⁻¹'de şiddetli bant verdiği

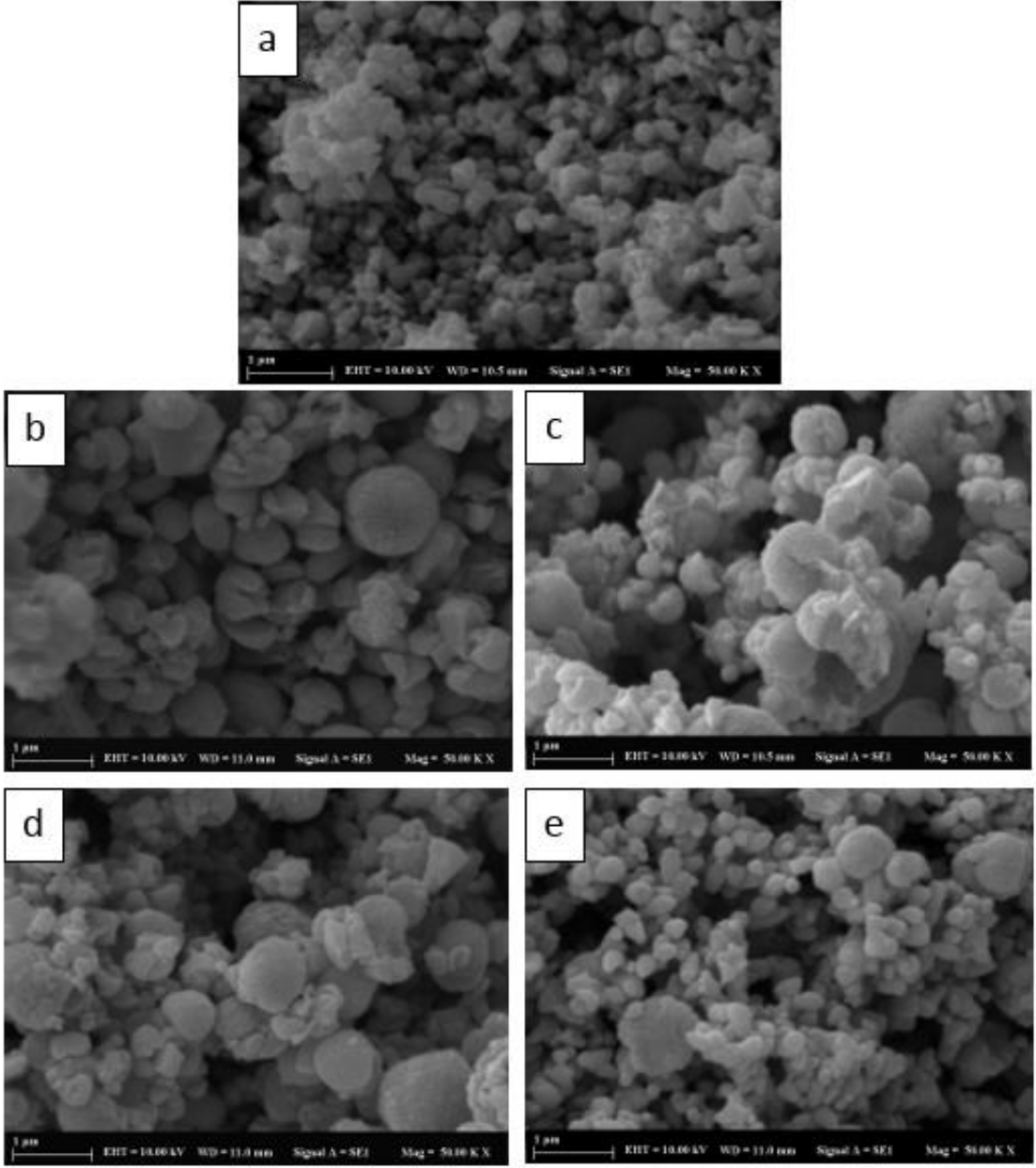
görülmektedir. Elde edilen bu bant değerin literatürdeki örnekler ile uyumlu olduğu ve biyosentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

8.1.3 SEM ve SEM-EDS

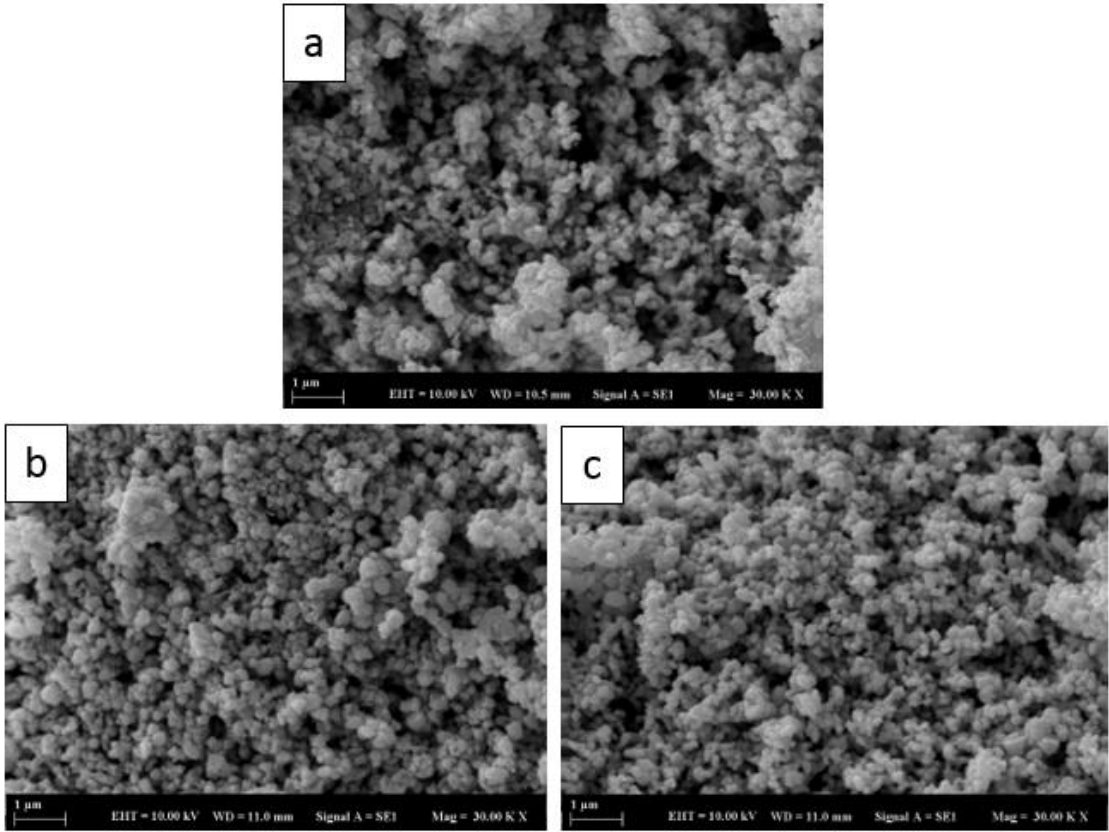
Biyosentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri, tek başına çinko oksit nanoparçacıkları ve bu nanoyapılara ait agregatları görmeyi mümkün kılmaktadır.

Şekil 8.27'de ışkın özütü ile biyosentezlenmiş olan küllenmeyen ve farklı sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnO NP'lerin ve Şekil 8.28'de ise ışkın özütü ile biyosentezlenmiş olan küllenmeyen ve farklı sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnOMg NP'lerin yüzey morfolojilerini ve dağılımlarını gösteren SEM monografları verilmiştir.





Şekil 8.27 Işık özütü ile biyosentezlenmiş olan a) küllenmeyen, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnO NP'lere ait SEM görüntüleri



Şekil 8.28 Işkın özütü ile biyosentezlenmiş olan a) küllenmeyen, b) 200°C, c) 400°C sıcaklık değerlerinde kalsine edilen ZnOMg NP'lere ait SEM görüntüleri

Doplanmamış nanopartiküllere ait SEM görüntüleri incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak 200°C'den 600°C'ye artan sıcaklıkla birlikte nanopartiküllerin boyutlarında kademeli bir artış meydana gelirken 800°C'de boyutta küçülme olduğu sonucuna varılmıştır.

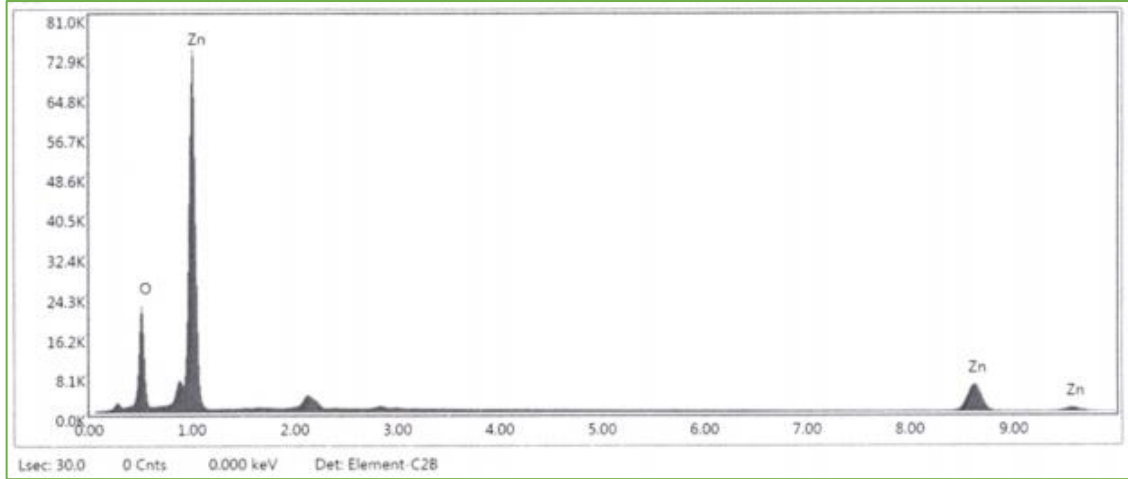
Mg doplanmış nanopartiküllerde ise 200°C'den 400°C'ye partikül boyutunun küçüldüğü görülmekle birlikte doplama ile daha küçük tanecik boyutuna sahip ve daha homojen nanopartiküllerin üretildiği kanıtlanmıştır.

Tüm bu SEM görüntüleri incelendiğinde nanopartiküllerin sıkı paketlenmiş, neredeyse homojen olarak dağılmış, küresel şekillerde olup nanometre boyutlarında oldukları görülmektedir.

Biyosentezlenen nanopartiküllerin kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla yapılan SEM-EDS analizlerine ait EDS mikrograflarına bakıldığında, numunede Zn ve O dışında başka element için pik çıkmaması biyosentezlenen nanopartiküllerin saflığını göstermektedir. Ayrıca bu analize ait verilerden, sentezlenen ZnO NP'lerin % bileşiminin

yaklaşık olarak ZnO molekülünün teorik bileşimi (%80 Zn, %20 O) ile aynı olduğu belirlenmiştir.

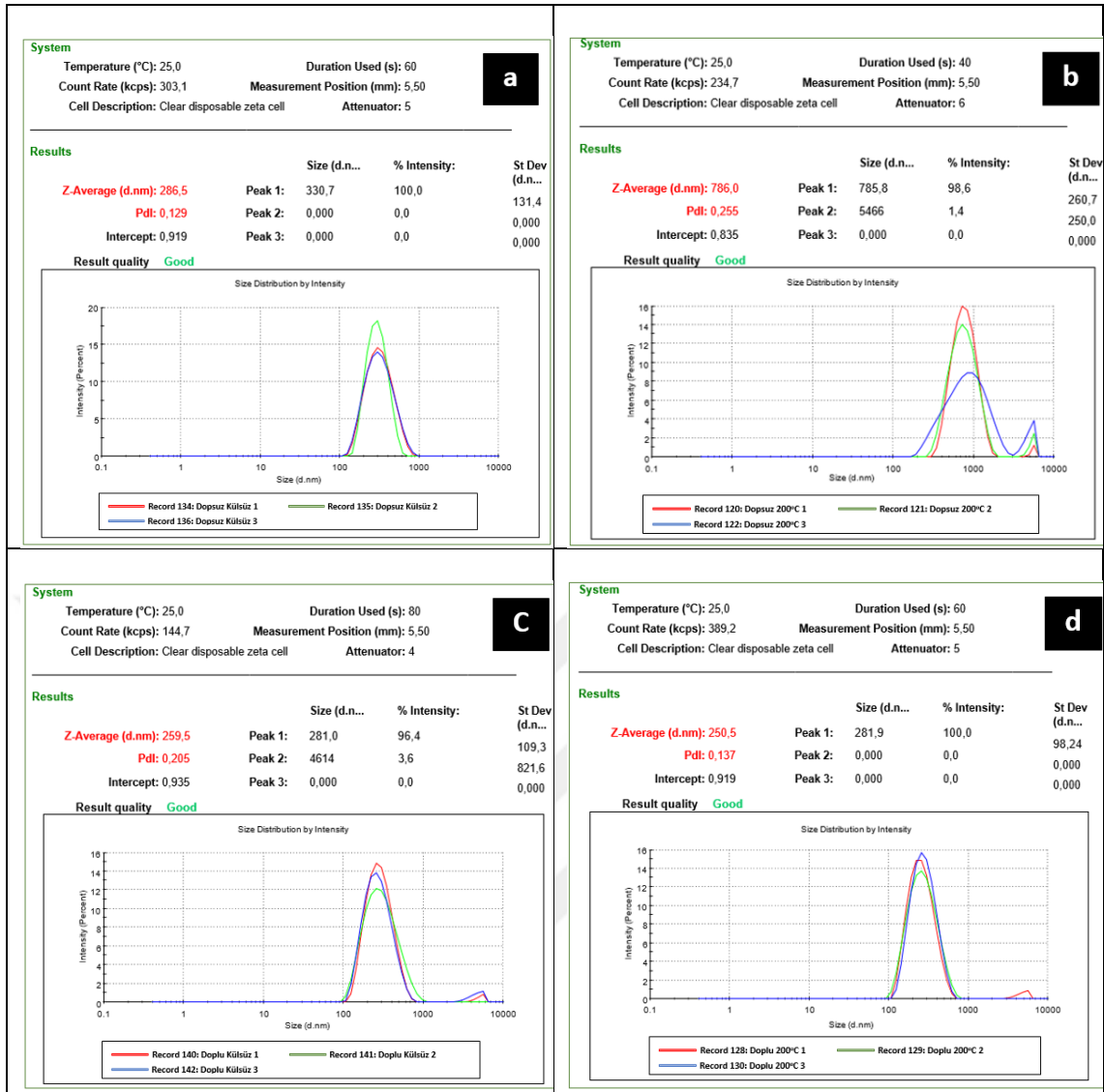
Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO nanopartiküllerine ait SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 8.29’da verilmiştir.



Şekil 8.29 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş ZnO nanopartiküllerine ait SEM-EDS analiz sonuçları

8.1.4 Partikül Boyut Dağılımı (DLS)

Optimum şartlar altında biyosentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait numunelerin küllenmemiş ve 200°C'de kalsine edilmiş hallerine ait boyut dağılımlarının ölçülmesi amacıyla DLS analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde külleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak nanopartiküllere ait boyutların da artış gösterdiği görülmüştür. Farklı sıcaklık değerlerine maruz bırakılan dopsuz (ZnO NP) ve doplu (ZnOMg NP) nanopartiküllere ait DLS ölçüm grafiklerine ait sonuçlar Şekil 8.30'da verilmiştir.



Şekil 8.30 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) küllenmeyen ZnO NP'lere b) 200°C'de kalsine edilen ZnO NP'lere c) küllenmeyen ZnOMg NP'lere, d) 200°C'de kalsine edilen ZnOMg NP'lere ait DLS sonuç grafikleri

DLS grafik verilerine ait PDI (polidispersite) değerlerinin tamamının 0.4'ten düşük oluşu oldukça önem arz etmektedir. Bu değer, parçacıklara ait boyut dağılımlarının homojen olmama derecesi ile ilgili olmakla birlikte 0.7'den büyük PDI değerleri numunenin oldukça geniş partikül boyut dağılımına sahip olduğunu belirtmektedir.

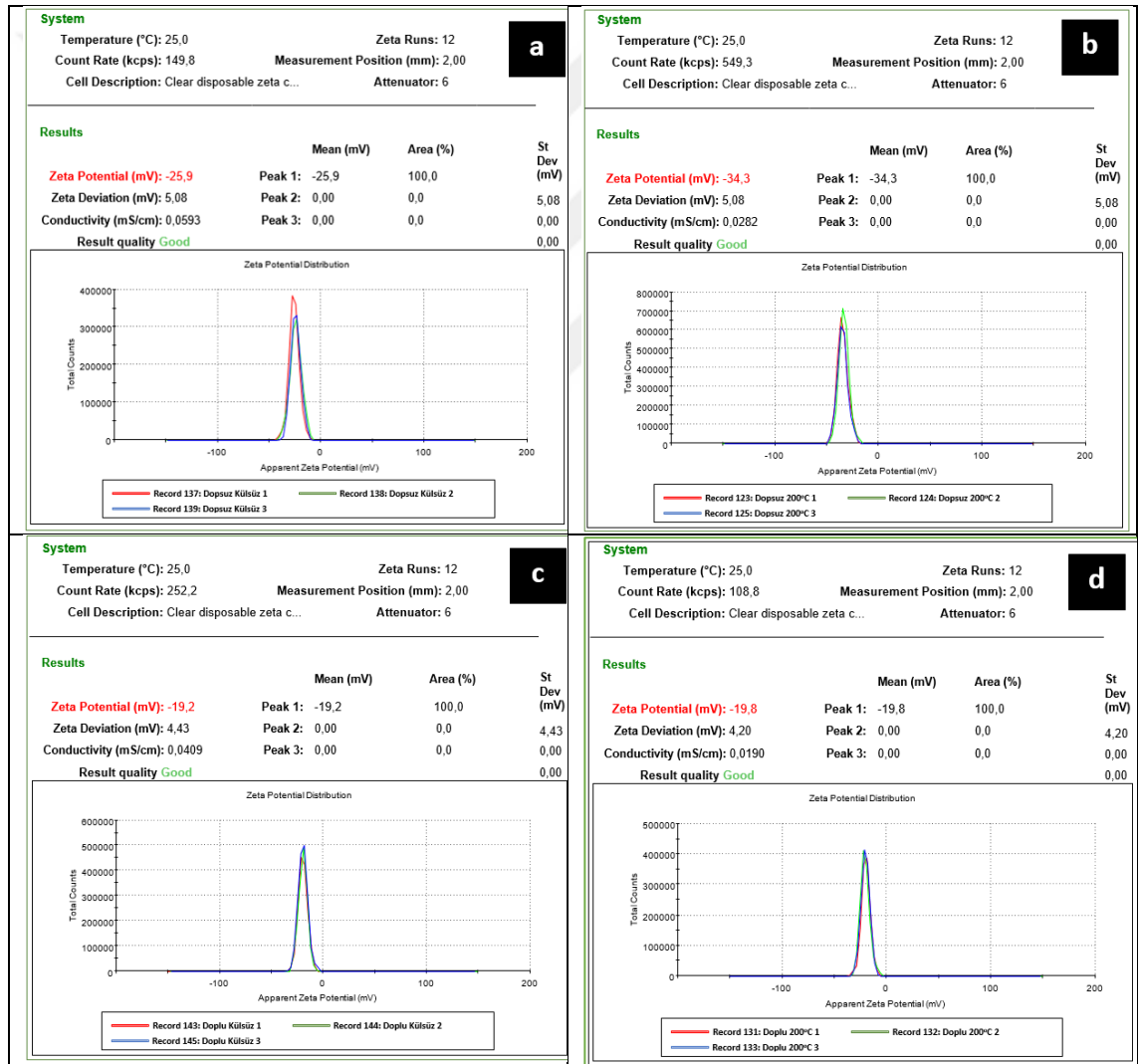
Üretilen ZnO NP'lerin ve Mg katkılı ZnO NP'lerin polidispersite indeks değerlerinin 0.4'ten küçük oluşu bu nanopartiküllerin monodispers olarak kabul edilebileceğini ve daha az agrega olduğunu belirtmektedir.

8.1.5 Zeta Potansiyeli ve İzoelektrik Nokta

Zeta potansiyel ölçümlerine başvurulmasının nedeni çözelti kararlılığı hakkında bilgi edinmeye dayanmaktadır. Bu değer, bir taneciğe ait dispersiyon içerisinde sahip olduğu

net yüküdür. Kolloidal bir çözelti içerisindeki taneciklerin zeta potansiyelleri büyük ise birbirlerine karşı itme kuvveti uygulayacakları için çözelti içerisinde çökme ya da aglomerasyon olma durumu açığa çıkmamaktadır. Ancak, zeta potansiyel değeri düşük olduğunda tanecikler arası itme kuvveti yetersiz olmakla birlikte çökme (aglomerasyon) meydana gelmektedir. İdeal değer +/- 30mV olmakla birlikte bu değerler dışında daha pozitif veya daha negatif potansiyele sahip parçacıkların daha kararlı olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 8.31’de optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) küllenmeyen ZnO NP’lere b)200°C’de kalsine edilen ZnO NP’lere c) küllenmeyen ZnOMg NP’lere, d)200°C’de kalsine edilen ZnOMg NP’lere ait zeta potansiyel sonuç grafikleri verilmiştir.



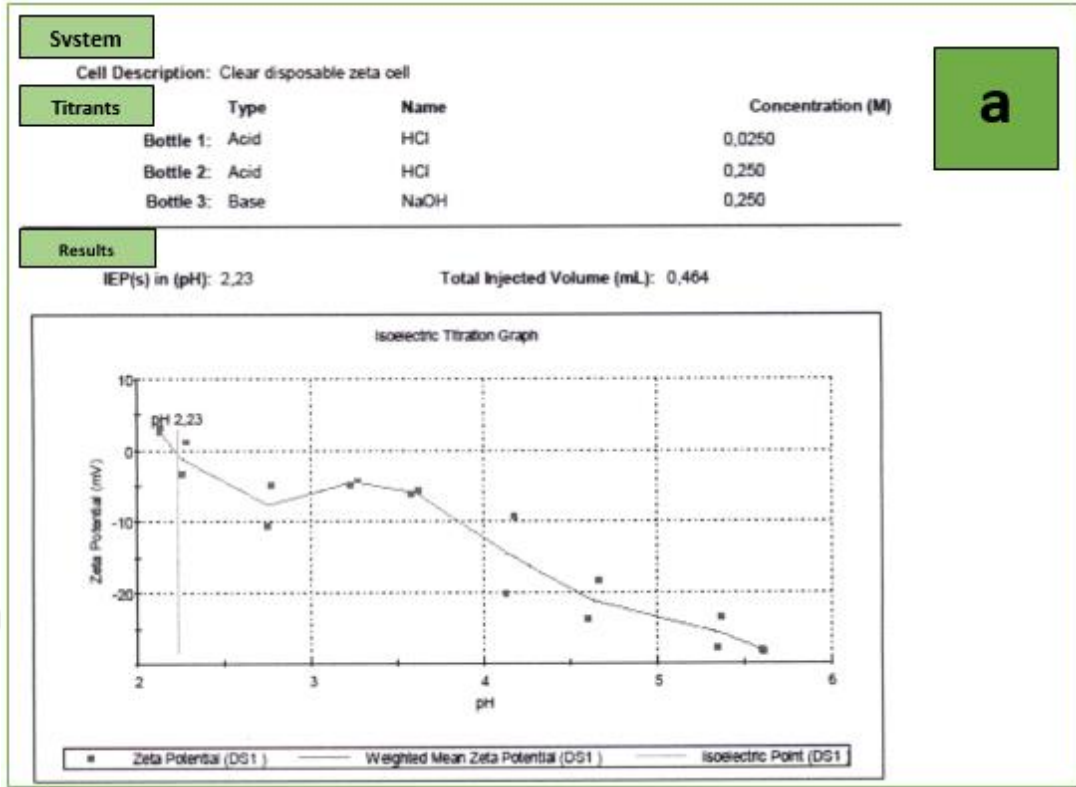
Şekil 8.31 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) küllenmeyen ZnO NP’lere b)200°C’de kalsine edilen ZnO NP’lere c) küllenmeyen ZnOMg NP’lere, d)200°C’de kalsine edilen ZnOMg NP’lere ait zeta potansiyel sonuç grafikleri

Analiz sonuçları incelendiğinde optimum koşul olarak seçilen 200°C’de küllenen ZnO NP’lere ait zeta potansiyel değeri (-34.3 mV); bu sıcaklıkta kalsine edilen nanopartiküllerin daha kararlı olduğunu gösterirken Mg katkılı ZnO NP’lere ait zeta potansiyel değeri (-19.8 mV) incelendiğinde ise daha az kararlı oldukları görülmektedir. pH değeri zeta potansiyelini etkileyen en önemli unsurdur. Zeta potansiyel-pH eğrisine göre zeta potansiyel değeri, düşük pH altında pozitif ve yüksek pH altında ise negatif değerler kazanmaktadır. Ortam pH değişimi esnasında zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu belirli bir noktaya gelinir. Bu nokta, taneciklerin yüksüz gibi davrandıkları ve kolloidal bir sistemde en düşük kararlılığa sahip olan “izoelektrik nokta”dır (Tokay, B., 2007).

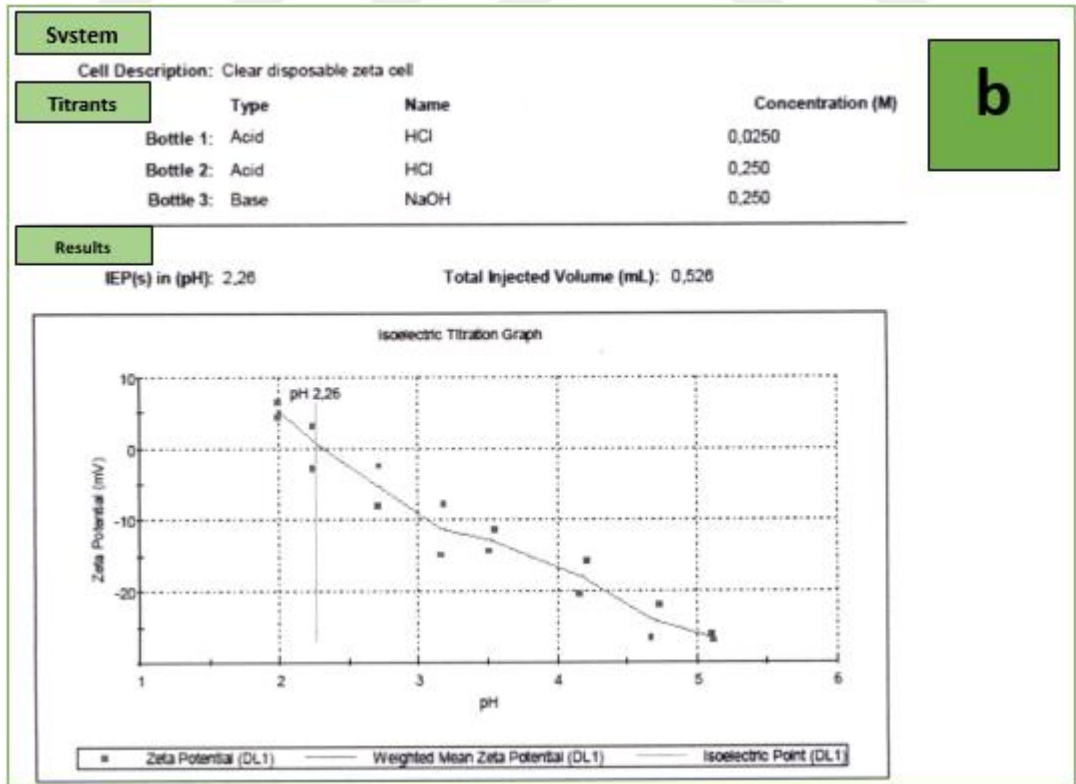
Optimum koşullarda biyosentezlenen nanopartiküllerin zeta potansiyel-pH ile değişimini ve izoelektrik noktasını veren grafikler incelendiğinde ZnO NP’lerin kolloidal çözeltilerinin en düşük stabiliteye sahip olduğu pH değerleri (izoelektrik nokta) katkısız ZnO NP’ler için 2.23 ve Mg katkılı ZnO NP’ler için ise 2.26 olarak ölçülmüştür.

Ek olarak çalışma kapsamında, biyosentez reaksiyonunun asidik ortamdaki anyonların elektrostatik itmesine bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesine engel oldukları ve asidik ortamda reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durum çözelti ortamının stabil olmaması ile izoelektrik nokta değerine atfedilebilir.

Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a)ZnO NP’lere b)ZnOMg NP’lere ait zeta potansiyel-pH değişimi ile izoelektrik nokta ölçüm sonuç grafikleri Şekil 8.32’de verilmiştir.



Şekil 8.32 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) ZnO NP'lere b) ZnOMg NP'lere ait zeta potansiyel-pH değişimi ile izoelektrik nokta ölçüm sonuç grafikleri



Şekil 8.32 Optimum koşullarda biyosentezlenmiş a) ZnO NP'lere b) ZnOMg NP'lere ait zeta potansiyel-pH değişimi ile izoelektrik nokta ölçüm sonuç grafikleri (devamı)

8.2 Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi ait Sonuçlar

Işkın (Rheum Ribes L.) bitki ekstraktı kullanılarak biyosentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin fotokatalitik aktivitelerinin değerlendirilmesi için tekstil boyar maddesi olan BR 46'nın sulu özeltiilerden giderilmesinde fotokatalist olarak kullanılmaları adına deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla öncelikle optimum koşulların saptanması için genel bölümde bahsettiğimiz fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler üzerinden ön denemeler yapılmıştır. Bu parametreleri;

- Ortam pH değeri,
- Reaksiyon süresi,
- Nanopartikül miktarı,
- Başlangıç boya konsantrasyonu,
- Uygulanan ışık şeklinde sıralamak mümkündür.

Bahsedilen tüm bu parametrelere istinaden yapılan çalışmalara ait renk giderim verimleri (% bozunma), UV-VIS spektrofotometre ile alınan ölçüm sonuçlarından elde edilen grafiklerdeki absorbans ve 1.türev absorbans değerleri kullanılarak yukarıda verilen formül dahilinde hesaplanmış ve değerlendirmeler yapılmıştır. Değerlendirmeler esnasında 1.türev absorbans değerlerine başvurulma sebebi, UV-VIS spektrumlarında ZnO NP'lerden kaynaklı girişimlerin etkisini ortadan kaldırmaktır. Bu etkinin varlığı, yapılan çalışmalara ait absorbans ve 1.türev absorbans değerlerine ait grafikler incelendiğinde açıkça görölmektedir.

Optimum koşulların saptanmasında katkısız ZnO NP'ler üzerinden denemeler gerçekleştirilmiş olup daha sonra katkılı nanopartiküle (ZnOMg NP) ait çalışma sadece belirlenen optimum koşullarda yapılmıştır. Optimum reaksiyon ortam koşullarının belirlenmesinde en düşük ZnO NP miktarı ile boyar maddeye ait en yüksek % bozunma oranı elde edilen durum baz alınarak seçim yapılmıştır.

8.2.1 Ortam pH Değerinin Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi

Bu aşamada denemelerde ZnO NP miktarı sabit tutulması gereken parametre olarak seçilmiş ve daha önce bu konuda yaptığımız ön çalışmaların sonuçlarının irdelenmesiyle

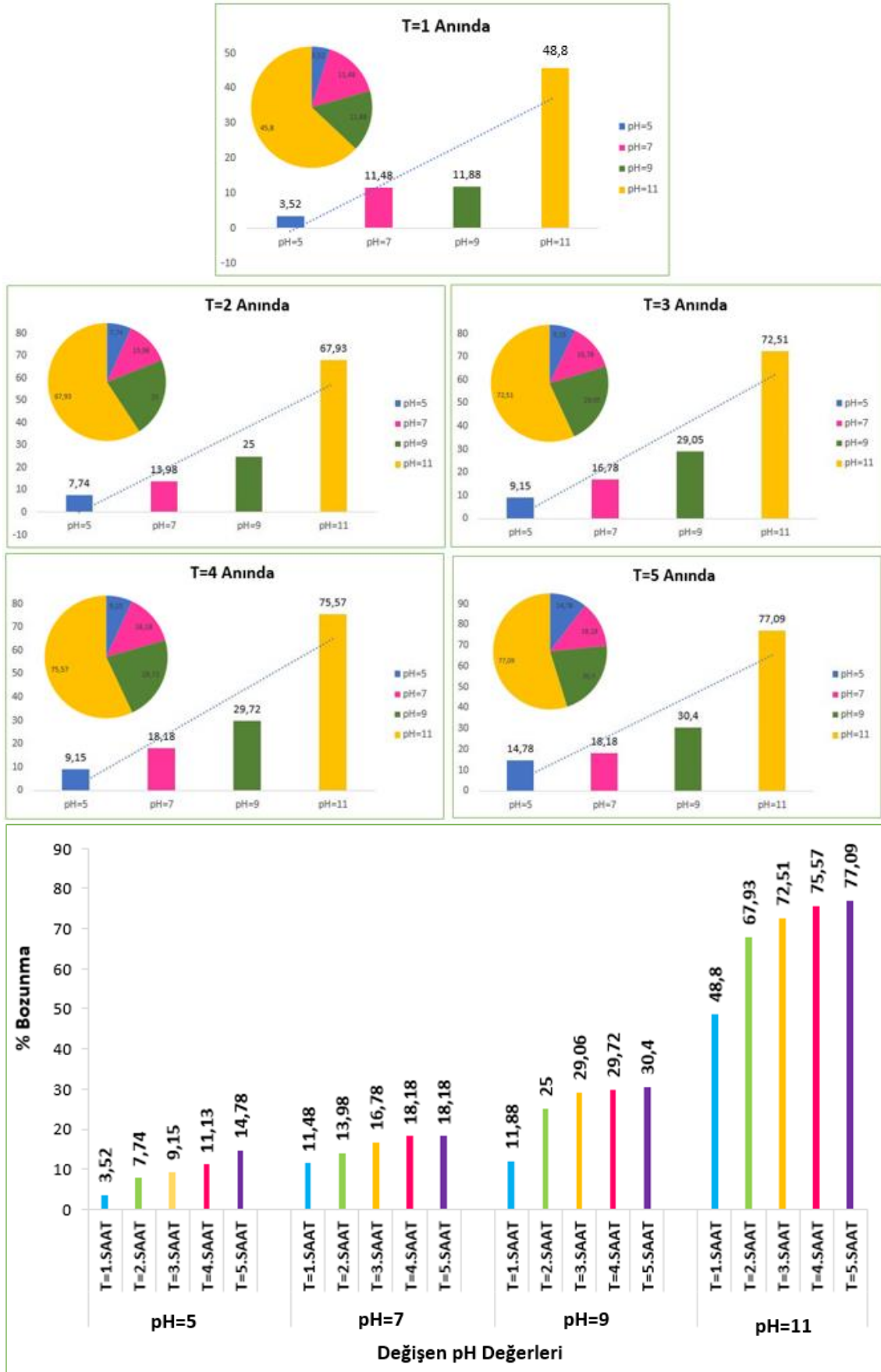
nanopartikül miktarı 0.05 gram olarak belirlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu ise 10 ppm olarak alınmıştır.

Fotokatalitik degradasyon çalışmasında ortamın pH değerinin saptanması için katkısız ZnO NP'ler ile 4 farklı pH değerine (pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11) sahip ortamlarda yapılan denemeler sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde BR 46 boyar maddesine ait % bozunma değerleri sırasıyla; 14.78; 18.18; 30.4; 77.09 olarak hesaplanmıştır.

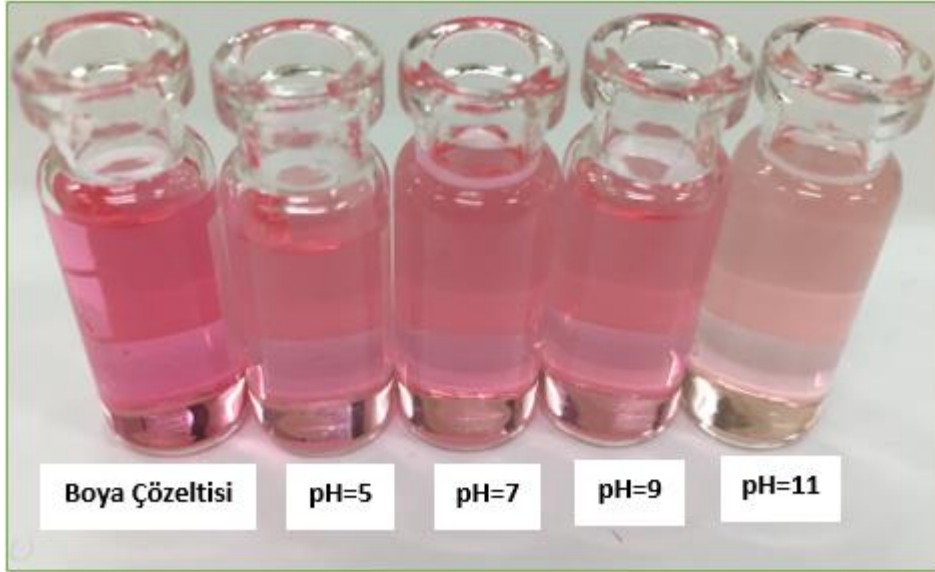
Renk giderim veriminin çalışılan ortamlarda artan pH değerine bağlı olarak arttığı görülmüştür. Bu durum, artan pH ile boya ve yarı iletken arasındaki itmenin azalması ve dolayısıyla fotokatalitik degradasyonda artış meydana geldiğini kanıtlar niteliktedir. Bu doğrultuda, uygun optimum değer pH 11 olmasına karar verilmiştir.

Ek olarak, çalışmada paralel bir şekilde pH değişimi ve süre kontrolü birlikte takip edilerek ilerlenmiştir. Elde edilen sonuçlar verimlilik üzerinden değerlendirildiğinde 4 ila 5 saat arasında % verimlilik açısından oldukça az değişiklik olduğundan reaksiyon süresi olarak maksimum 5 saat uygun görülmüş ve çalışmanın tamamında UV ışık altında 5 saat süren gözlemler yapılmıştır.

Şekil 8.33'te biyosentezlenen ZnO NP'leri içeren boya çözeltisine ait değişen pH koşullarında ve UV ışık altında belirli periyodik aralıklarla UV-VIS spektrofotometrede alınan ölçümler sonucu hesaplanan % bozunma değerlerini gösteren grafikler ve Şekil 8.34'te değişen pH koşullarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri verilmiştir.



Şekil 8.33 Değişen pH koşullarının fotokatalitik bozunmaya etkisi



Şekil 8.34 Değişen pH koşullarının fotokatalitik bozunma üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri

8.2.2 ZnO NP Miktarının Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi

Fotokatalitik aktivite üzerine ortamda bulunan ZnO NP miktarının etkisini araştırmaya yönelik pH 11 ve 10ppm başlangıç boya çözeltisi şeklinde seçilen sabit ortam koşullarında yapılan çalışmalarda değişen miktarlarda (0.02g, 0.05g, 0.07g, 0.1g) toz formu ZnO nanopartikül kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonuçlarına ait UV-VIS absorpsiyon grafikleri incelendiğinde biyosentezlenen ZnO NP miktarındaki artışla BR 46 boyar maddesinin bozunma veriminin azaldığı saptanmıştır.

0.02g, 0.05g, 0.07g, 0.1g şeklinde değişen ZnO NP miktarları için 5 saatlik süre zarfı sonunda % bozunma verimleri sırasıyla: 60.71; 77.09; 69.92; 64.75 şeklindedir. Bu sonuçlardan hareketle 0.02g'den 0.05g'ye yükseltile ZnO NP miktarı ile renk giderim verimi üzerinde artan bir etki gözlenirken 0.05g'den 0.1g'ye yükseltile miktar ile ortama daha fazla nanopartikül konulmasına bağlı olarak renk giderim veriminde kademeli bir azalmanın olduğu görülmektedir.

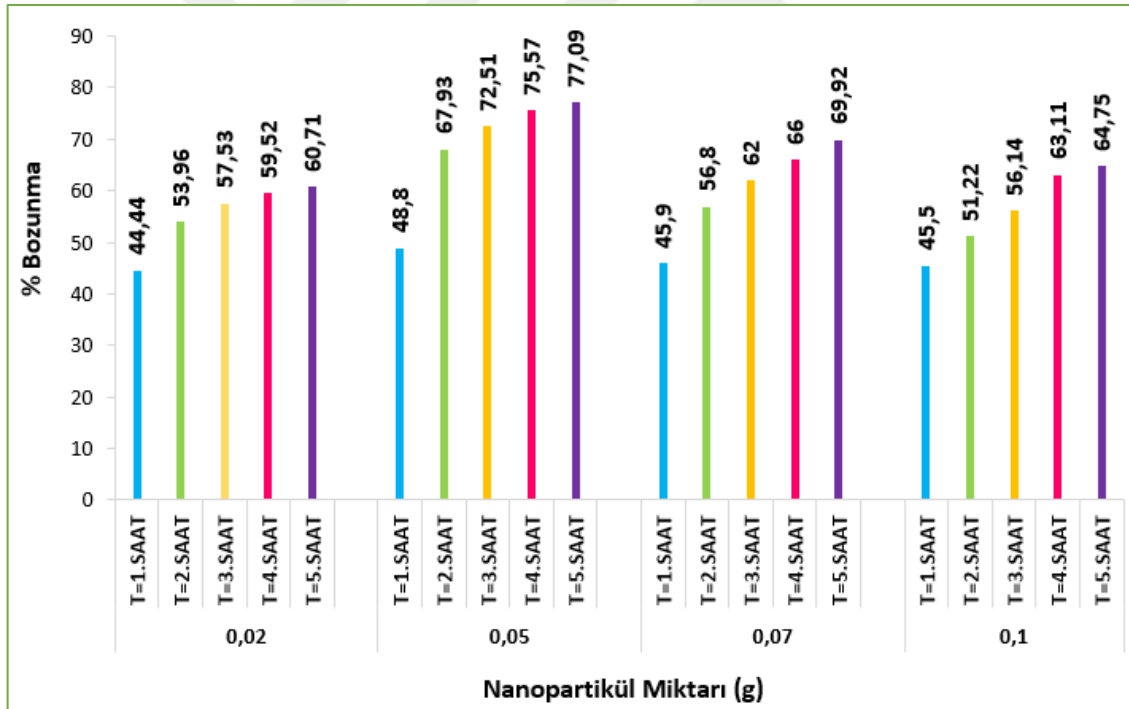
Fotokatalitik degradasyon, ortamda bulunan fotokatalizör (ZnO NP) yüzeylerine organik kirleticilerin (boyar madde) hızlı bir şekilde tutunmaları sonucu oksidasyona uğrayarak etkisiz hale getirilmelerini kapsar. Bu bağlamda bozunma hızı, fotokatalizör yüzeyinde bulunan aktif bölge sayısına bağlıdır (Vidya vd., 2016).

Konsantrasyondaki artış ile belirli bir değere kadar artan fotodegradasyon olayının zaman içerisinde azalım eğrisi çizmesi, süspansiyonda oluşan bulanıklık ile aynı zamanda fotokatalizör üzerinde yoğunlaşan ve birikmeye meyilli olan parçacıklar arasında giderek

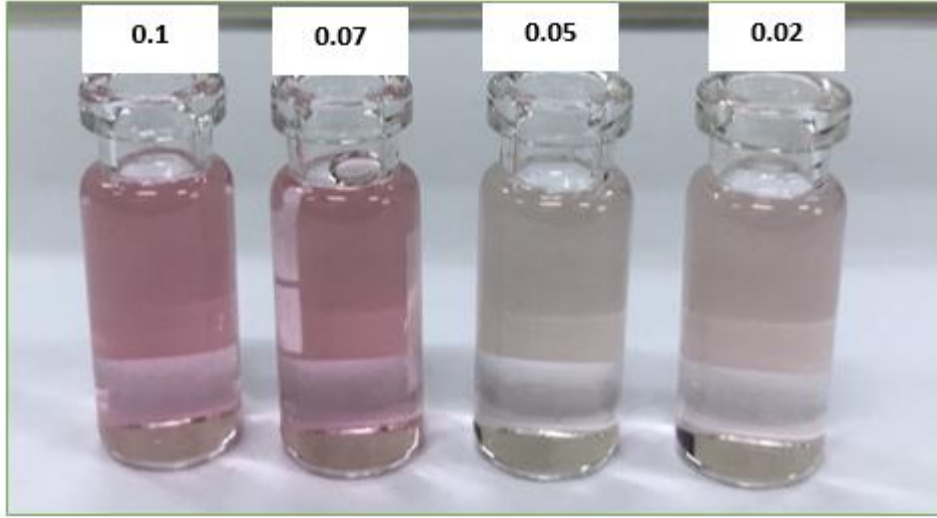
artan etkin çarpışma sayısının ve ışık Emilimi için azalan yüzey alanının metal oksit tarafından foton Emilimlerine engel olması (Vidya vd., 2016; Ashar vd., 2016) ve bu sayede fotodegradasyon olayı için oldukça önem arz eden elektron deliği (e^-/h^+) çiftlerinin oluşumunun azalması şeklinde açıklanabilir (Vaizoğullar, 2017).

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, ZnO NP miktarının artmasına bağlı olarak ortaya çıkabilecek negatif etkenlerin önüne geçilmesi ve üstün özellikli sonuçlar veren ortam koşullarının saptanması ile daha verimli bir çalışmanın gerçekleştirilmesi adına BR 46 boyar maddesi için fotokatalist olarak kullanılacak optimum ZnO NP miktarı 0.05g olarak belirlenmiştir.

Şekil 8.35'te değişen nanopartikül miktarlarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini araştırmak adına UV ışık altında yapılan çalışmalara ait 5 saatlik % bozunma sonuçları ile Şekil 8.36'da değişen fotokatalizör miktarlarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini göstermek adına yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görsellerine yer verilmiştir.



Şekil 8.35 Değişen nanopartikül miktarının fotokatalitik bozunmaya etkisi



Şekil 8.36 Değişen fotokatalizör miktarının fotokatalitik bozunma üzerine etkisini göstermek amacıyla yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri

8.2.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Bozunma Verimine Etkisi

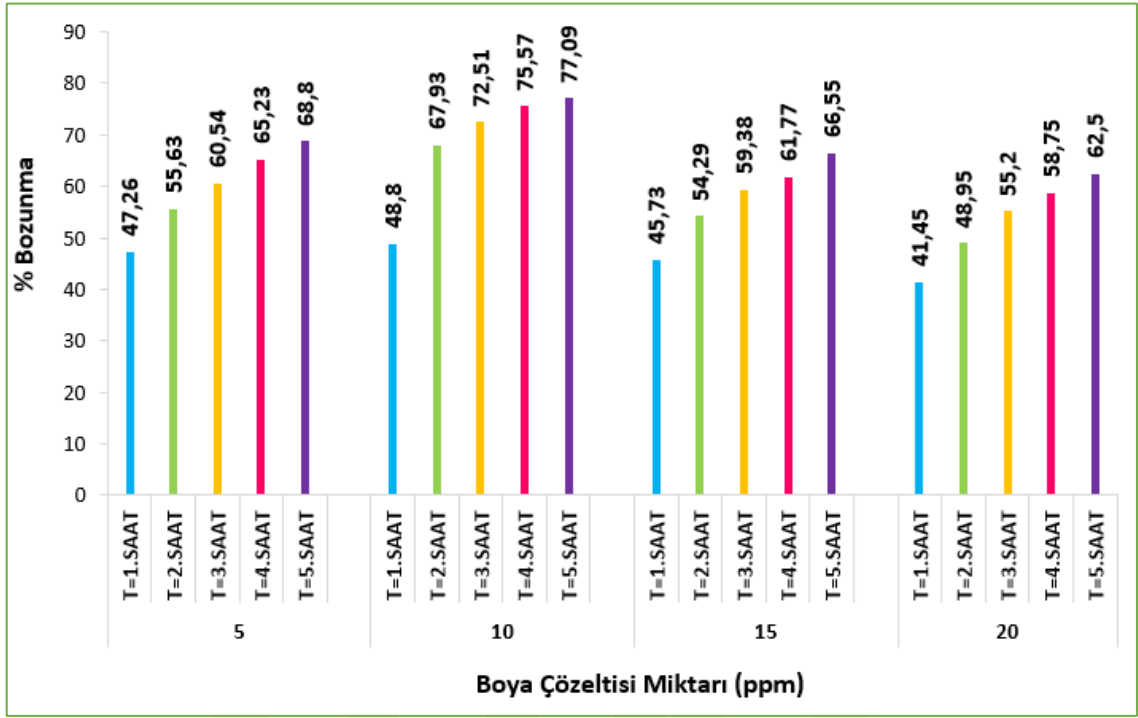
Çalışma kapsamında başlangıç boya konsantrasyonu; 5, 10, 15 ve 20 ppm olacak şekilde denemeler yapılmıştır. % bozunma verimleri sırasıyla; 68.8; 77.09; 66.55; 62.5 şeklindedir. Konsantrasyon artışı ile potansiyel degradasyonda önce bir artma ardından bir düşme söz konusudur.

Ortamda bulunan sabit miktardaki (0.05g) yarı iletken fotokatalizör üzerine artan miktarlarda boyar madde ilavesi filtre görevi yaparak fotokatalizör üzerine daha az fotonun ulaşmasına ve aktif bölge sayısında düşüşe sebep olmaktadır. Bu sayede organik kirleticilere saldıran OH ve O₂ radikallerinin üretimindeki düşüşe bağlı olarak reaksiyon verimi de azalmaktadır (Selvam vd., 2013; Behnajady vd., 2006). Özetle, UV ışığın düştüğü alanda boya konsantrasyonu ne kadar fazla ise, ışığın çarpma etkisiyle nanopartiküllere temas eden boya moleküllerinin sayısı artmakta ve bu da nanopartiküllerin degradasyon verimlerini düşürmektedir. Bunun tam tersi durumunda ise yine düşüş olma sebebi olarak UV ışığın nanopartiküllerin bozundurma için temas ettireceği molekül bulamaması ve bunun da verimi düşürmesi şeklinde öngörülmüştür.

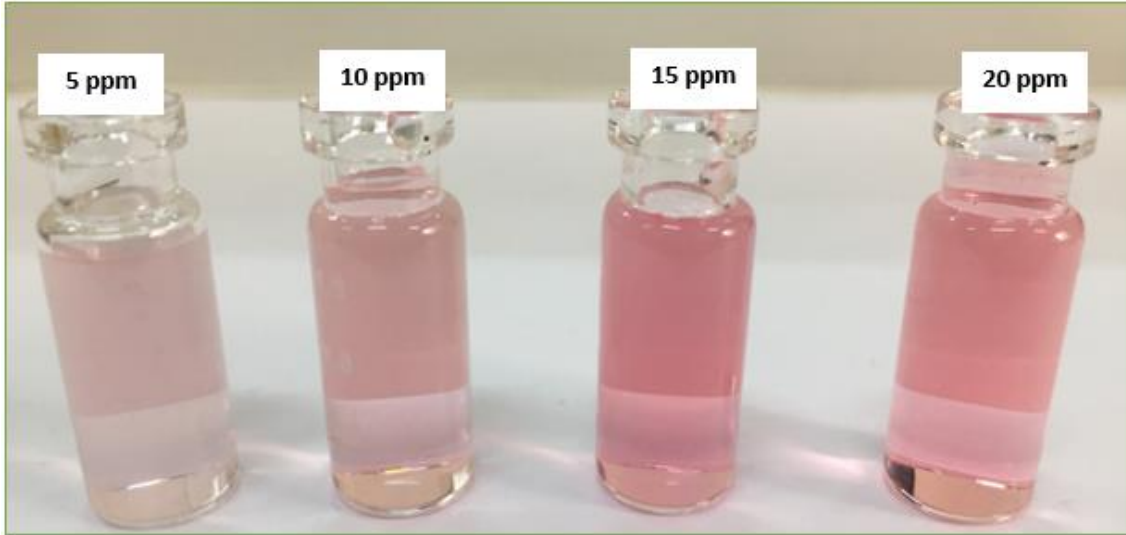
Tüm bu sebeplerden dolayı pH 11 ve 0.05g ZnO NP sabit ortam koşullarında yapılan çalışmalar neticesinde optimum boya konsantrasyonu olarak 10 ppm seçilmesi uygun görülmüştür.

Şekil 8.37'de değişen boya çözelti miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini araştırmak amacıyla UV ışık altında yapılan çalışmalarda 5 saat sonunda elde edilen %

bozunma verimleri ve Şekil 8.38'te ise 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri verilmiştir.



Şekil 8.37 Değişen boya çözelti miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi



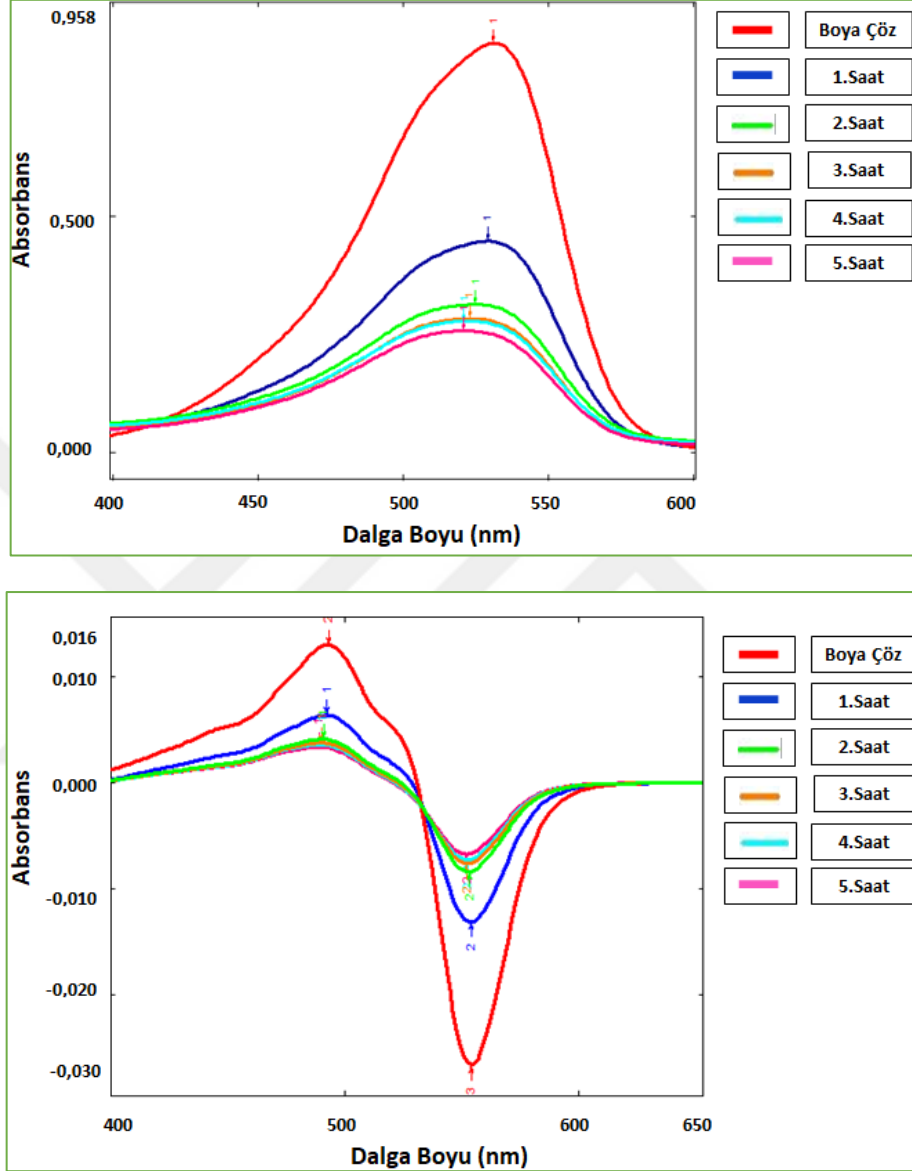
Şekil 8.38 Değişen boya çözelti miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini araştırmak adına yapılan 5 saatlik çalışma sonuçlarına ait final görselleri

8.2.4 Katkılanmış ZnOMg NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Araştırılması

Bu çalışmada boya degradasyonunda ZnO NP'lerin kullanıldığı ve en yüksek verimin elde edildiği optimum koşullarda (nanopartikül miktarı: 0.05g, ortam pH değeri: 11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm, UV ışık altında reaksiyon süresi: 5 saat)

denemeler katkılı ZnOMg NP'leri kullanarak tekrarlanmış ve UV-VIS ölçümleri alınmıştır (Şekil 8.39).

Bu durumda %75'e yakın bir fotodegradasyon verimi elde edilmiştir (Tablo 8.22).



Şekil 8.39 Optimum koşullarda ZnOMg NP'lerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışmaya ait a)absorpsiyon, b) 1.türev absorpsiyon spektrumları

Tablo 8.22 Optimum koşullarda ZnOMg NP'lerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılmasına yönelik yapılan çalışmaya ait UV-VIS ölçüm sonuçları

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{MIN}	ABSORBANS	
DOP						
Boya Çöz	10	531,41	0,8711	553,61	-0,0266	
1.Saat	10	529,2	0,4486	553,61	-0,0131	50,75
2.Saat	10	525,05	0,3150	553,61	-0,0084	68,42
3.Saat	10	523,43	0,2842	552,50	-0,0076	71,42
4.Saat	10	522,54	0,2793	552,5	-0,0073	72,55
5.Saat	10	521,43	0,2585	552,5	-0,0067	74,81

8.2.5 Uygulanan Işık Türü ve Etkisi

Buraya kadar yapılan tüm çalışmalar UV ışık (UV lamba) altında gerçekleştirilmiş (Şekil 8.40) olmakla birlikte aynı şartlar altında paralel gün ışığı çalışmaları da yapılmıştır.



Şekil 8.40 UV ışık altında yapılan çalışmalara ait örnek görsel

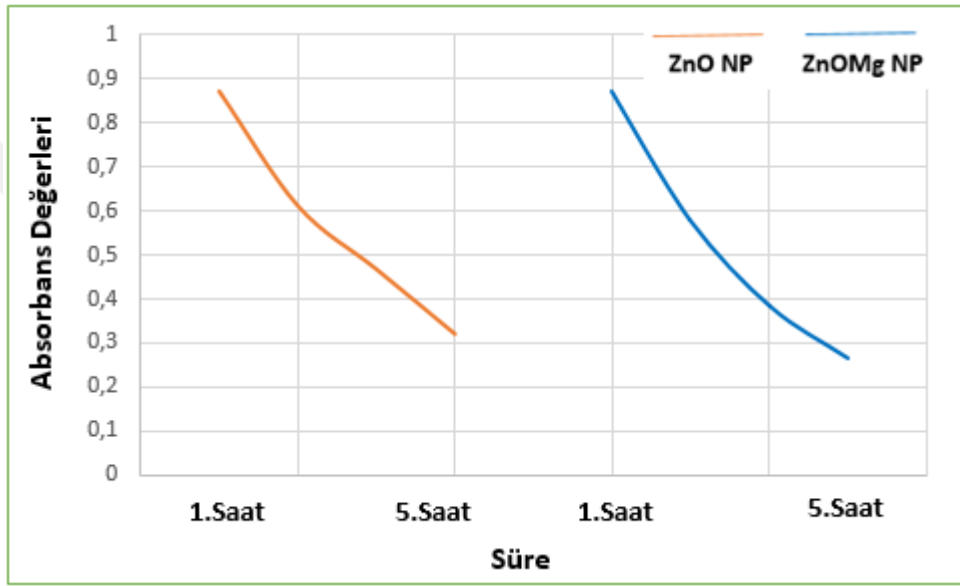
8.2.5.1 Gün Işığında ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Optimum koşullarda (nanopartikül miktarı: 0.05g, ortam pH değeri: 11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10ppm) gün ışığı altında denemeler biyosentezlenen ZnO NP ve katkılı ZnOMg NP'ler kullanılarak tekrarlanmıştır.

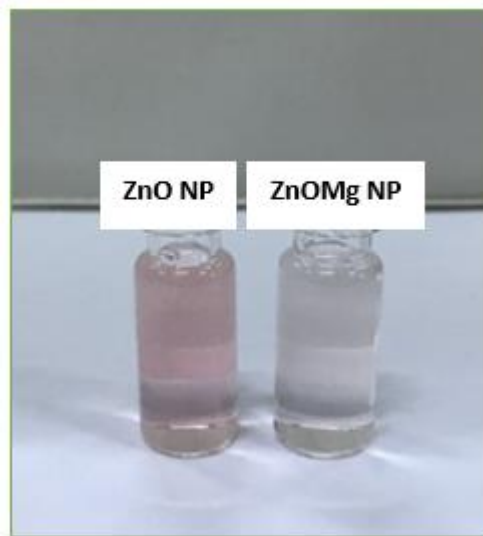
Gün ışığı altında karıştırılan çözeltilerden saat başı UV-VIS spektrofotometre ile alınan ölçümler sonucu çizilen absorbans-süre grafiği Şekil 8.41'de verilmiştir. Grafik

incelendiğinde hem ZnO NP hem de ZnOMg NP'lerin kullanıldığı durumlarda optimum koşullarda gün ışığı altında bozunma olduğu görülmektedir. Yapılan matematiksel hesap doğrultusunda gün ışığı altında ZnO NP'lerle %69,54; ZnOMg NP'lerle ise %75,18 bozunma olduğu görülmüştür. Bu ortam koşullarında Mg katkılamanın bozunma verimini %5 kadar arttırdığı görülmüştür.

Şekil 8.42'de optimum koşullarda BR 46 boyar maddesine ait sulu çözeltinin biyosentezlenen NP'ler varlığında gün ışığındaki fotokatalitik bozunmasına ait final görseline yer verilmiştir.



Şekil 8.41 Gün ışığı altında karıştırılan çözeltilerden saat başı UV-VIS spektrofotometre ile alınan ölçümler sonucu çizilen absorbans-süre grafiği



Şekil 8.42 Optimum koşullarda sulu çözeltide BR 46 boyar maddesinin biyosentezlenen NP'ler ile gün ışığındaki fotokatalitik bozunmasına ait final görseli

Elde edilen son veriler ile UV ışık altında yapılan çalışmalara ait % bozunma değerleri (ZnO NP: %77,09 ve ZnOMg NP: %74,81) karşılaştırıldığında ışık etkisinin sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin fotokatalitik aktivitelerinin üzerinde bariz bir etkisi olduğu sonucuna rastlanılmamıştır.

Bu durumun bir sonucu olarak, optimum koşullarda UV ışık ve gün ışığı altında nanopartikül olmaksızın boyar madde degradasyonunun incelenmesi gerektiği düşünülmüştür.

8.2.5.2 Optimum Koşullarda UV Işık ve Gün Işığı Altında Fotokatalist

Kullanmadan Boyar Madde Degradasyonu

Ortam koşulları optimum değerlerde (pH 11, başlangıç boya konsantrasyonu 10ppm) tutularak yapılan çalışmada, BR 46 boyar maddesi fotokatalist (ZnO NP ve ZnOMg NP) etkisi olmadan tek başına değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda gözlenmiştir ki (Tablo 8.23), BR 46 boyar maddesi optimum koşullar olarak saptadığımız parametrelerde nanopartikül varlığı olmadan da hem gün ışığı hem de UV ışık altında bozunabilen bir yapıya sahiptir.

Tablo 8.23 Optimum koşullarda a) UV ışık ve b) gün ışığı altında fotokatalist kullanmadan boyar madde degradasyonunun araştırılmasına yönelik alınan UV-VIS ölçüm sonuçları ve hesaplanan %bozunma değerleri

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{MIN}	ABSORBANS	
a) UV Işıktaki BOYA						$A_0 = \text{BOYA}$
Boya Çözeltisi	10	531,97	0,7507	554,16	-0,0229	
UV Işıktaki 1.Saat	10	528,09	0,3331	554,16	-0,0097	57,64
UV Işıktaki 5.Saat	10	513,11	0,1713	549,17	-0,0039	82,96
b) Gün Işığında BOYA						$A_0 = \text{BOYA}$
Boya Çözeltisi	10	531,97	0,7507	554,16	-0,0229	
Gün Işığında 1.Saat	10	529,2	0,4430	553,85	-0,0131	41
Gün Işığında 5.Saat	10	524,76	0,2879	553,05	-0,0081	64,6

Optimum koşullarda UV ışık altında boyanın kendisinin bozunmakta olduğu ve nanopartiküllerin etkilerinin olmadığı, gün ışığında ise ZnO NP'lerin etkisinin çok az (~%5) ve ZnOMg NP'lerin ise daha fazla (~%11) olduğu görülmüştür.

UV ışık ve gün ışığında biyosentezlenen her iki NP olmadan da boyanın pH 11 ortamında bozunduğu saptandığından boyanın kendi doğal ortamında da (pH 5) fotodegradasyonunun uzun süre izlenmesiyle bozunma reaksiyonunun takip edilmesi gerektiği sonucu çıkarılmıştır.

8.2.5.3 Doğal Ortam İçerisinde Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Işık cinsinin fotokataliz reaksiyonuna etkisini araştırmak amacıyla yapılan çalışmalar incelendiğinde; optimum reaksiyon koşullarında gerek dopsuz ve gerekse Mg doplanmış ZnO NP'ler ile hem UV ışık hem de gün ışığında yapılan deneme sonuçlarının nanopartikül kullanmadan yalnızca boyar madde çözeltisi ile yapılan deneme sonuçları ile yaklaşık aynı sonuçları vermesi pH 11 ortamında boyar madde çözeltisinin gerek gün ışığında gerekse UV ışık altında kendiliğinden bozunduğu sonucuna ulaştırmıştır. Bu nedenle çalışmanın bu aşamasında fotokataliz reaksiyonunun boyar madde çözeltisinin kendi doğal ortamında (ki bu ortamın pH değeri 5 olarak ölçülmüştür) değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Bu ortamda öncelikle fotokatalist olmadan boyar maddenin (10 ppm) hem gün ışığı hem de UV ışık altında bozunma reaksiyonu takip edilmiştir (Tablo 8.24). Gün ışığı altında boyar maddenin 16 saat takip edildiğinde hiçbir bozunmaya uğramadığı görülmüştür. UV ışık altında ise ilk 4 saat sonunda yaklaşık %15, 8 saat sonunda ise %22 bozunduğu ve 16 saat sonunda bozunmanın yine %22 olduğu görülmüştür.

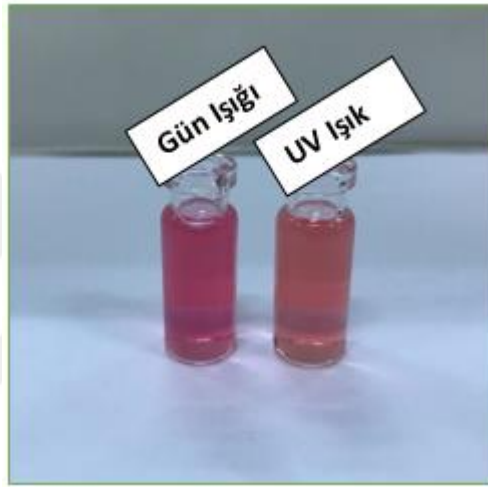
Şekil 8.43'te BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda fotokatalist olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmasına ait görsel verilmiştir.

Tablo 8.24 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinin doğal ortamda fotokatalist olmadan a) UV ışık b) gün ışığında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbands ve 1.türev absorbands değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı)

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{MIN}	ABSORBANS	
a) UV Işıқта BOYA						$A_0 = \text{BOYA}$
Boya Çözeltisi	10	532	0,889	554	-0,027	
UV Işıқта 4.Saat	10	527	0,803	553	-0,023	14,80
UV Işıқта 8.Saat	10	523	0,776	551	-0,021	22,2
UV Işıқта 12.Saat	10	520	0,781	549	-0,021	22,2
UV Işıқта 16.Saat	10	519	0,776	547	-0,021	22,2

Tablo 8.24 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinin doğal ortamda fotokatalist olmadan a) UV ışık b) gün ışığında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbands ve 1.türev absorbands değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı) (devamı)

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{MIN}	ABSORBANS	
b) Gün Işığında BOYA						
Boya Çözeltisi	10	532	0,889	554	-0,027	
Gün Işığı 4.Saat	10	531	0,902	554	-0,028	0
Gün Işığı 8.Saat	10	531	0,932	554	-0,028	0
Gün Işığı 12.Saat	10	531	0,980	554	-0,030	0
Gün Işığı 16.Saat	10	531	1,021	554	-0,031	0



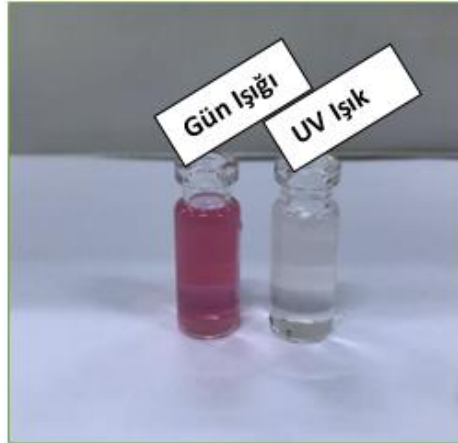
Şekil 8.43 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinin doğal ortamda fotokatalist olmadan gün ışığı ve UV ışık altında bozunmasına ait görsel

Çalışmanın ikinci adımında, pH 5 ortam koşulu ve biyosentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lere ait miktarlar 0.05g, başlangıç boya konsantrasyonu 10 ppm olacak şekilde yapılan denemeler ile UV ışık ve gün ışığı altında gerçekleştirilen reaksiyonların uzun süre takibi yapılmıştır.

Katkısız ZnO NP ve Mg katkılı ZnO NP ile pH 5 ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar takip edildiğinde 28 saat sonunda UV ışık altında katkısız nanopartiküller ile %97 ve 20 saat sonunda gün ışığı altında ise yaklaşık %12 bozunma verimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.25 ve Şekil 8.44'te verilmiştir. Gün ışığı altında yapılan çalışmalar 20 saat sonunda verimlerin değişmemesi üzerine devam ettirilmemiş olup ilgili saat sonunda sonlandırılmıştır. Mg katkılı nanopartiküller ile yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında ise UV ışık altında bozunma veriminin yaklaşık %77 ve gün ışığında ise yaklaşık %6 olduğu görülmektedir (Tablo 8.26).

Tablo 8.25 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda ZnO NP'ler ile a) UV ışık b) gün ışığı altında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbans ve 1.türev absorbans değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı, 0.05g nanopartikül)

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{min}	ABSORBANS	
a) UV IŞIK	DOPSUZ					
Boya Çözeltisi	10	531,91	0,8810	554,44	-0,0270	
UV Işıқта 4.Saat	10	528,91	0,7330	553,69	-0,0209	22,6
UV Işıқта 8.Saat	10	527,41	0,6474	552,94	-0,0178	34
UV Işıқта 12.Saat	10	520,65	0,4395	550,69	-0,0109	59,6
UV Işıқта 16.Saat	10	515,39	0,2481	545,43	-0,0050	81,5
UV Işıқта 20.Saat	10	507,88	0,2045	539,56	-0,0024	91,1
UV Işıқта 24.Saat	10	498,87	0,1113	533,17	-0,0011	96
UV Işıқта 28.Saat	10	504,88	0,1265	539,92	-0,0009	97
b) GÜN IŞIK	DOPSUZ					
Boya Çözeltisi	10	531,91	0,8810	554,44	-0,0270	
Gün Işığı 4.Saat	10	531,16	0,8858	554,2	-0,0245	9,25
Gün Işığı 8.Saat	10	531,16	0,9061	554,2	-0,0240	11,11
Gün Işığı 12.Saat	10	531,16	0,9107	554,2	-0,0239	11,48
Gün Işığı 16.Saat	10	531,16	0,9150	554,44	-0,0239	11,48
Gün Işığı 20.Saat	10	531,16	0,9203	554,44	-0,0238	11,85



Şekil 8.44 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda ZnO NP varlığında gün ışığı ve UV ışık altında bozunmaya ait görsel

Tablo 8.26 BR 46 boyar maddesinin sulu çözeltisinde doğal ortamda Mg katkılanmış ZnO NP'ler ile a) UV ışık b) gün ışığı altında fotokatalitik bozunmasında elde edilen absorbans ve 1.türev absorbans değerleri (10 ppm BR 46 çözeltisi, doğal pH ortamı, 0.05g nanopartikül)

İŞLEM	Kons. (ppm)	DALGA BOYU (nm)	ABSORBANS	I.TÜREV		BOZUNMA (%)
				Δ_{\min}	ABSORBANS	
a) UV IŞIK	DOPLU					
Boya Çözeltisi	10	531,91	0,8810	554,44	-0,0270	
UV Işıktaki 4.Saat	10	531,16	0,8070	553,55	-0,0237	12,22
UV Işıktaki 8.Saat	10	527,41	0,8024	552,96	-0,0190	29,62
UV Işıktaki 12.Saat	10	524,41	0,5967	552,19	-0,0158	41,48
UV Işıktaki 16.Saat	10	521,4	0,6543	551,44	-0,0135	50
UV Işıktaki 20.Saat	10	519,15	0,4988	549,87	-0,0114	57,77
UV Işıktaki 24.Saat	10	516,67	0,3943	546,93	-0,0089	67,03
UV Işıktaki 28.Saat	10	513,14	0,3961	542,43	-0,0063	76,66
b) GÜN IŞIK	DOPLU					
Boya Çözeltisi	10	531,91	0,8810	554,44	-0,0270	
Gün Işığı 4.Saat	10	531,16	0,8839	554,2	-0,0259	4,07
Gün Işığı 8.Saat	10	531,16	0,9583	554,2	-0,0256	5,18
Gün Işığı 12.Saat	10	531,16	0,9542	554,2	-0,0256	5,18
Gün Işığı 16.Saat	10	531,16	0,9678	553,69	-0,0255	5,55
Gün Işığı 20.Saat	10	530,41	0,9595	554,44	-0,0254	5,92

Bu çalışmada, bir boyanın fotokatalitik degradasyonunu üzerine yapılan çalışmalarda ilk çalışılacak parametrenin mutlaka her iki ışık altında da kendi doğal ortamında uzun süreler boyunca degradasyonunun takip edilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Tüm bu veriler ele alındığında BR 46 boyar maddesinin doğal ortam koşulları altında fotokatalist olmadan bozunması oldukça düşük bir seviyededir. Fotokatalist kullanıldığında ise özellikle UV ışık altında oldukça yüksek bozunma verimlerinin (ZnO NP: %97, ZnOMg NP: %76.66) elde edildiği kanıtlanmıştır. Ancak bu ortamda bozunma süresi uzamıştır. Doğal pH ortamında ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik bozunmada oldukça fazla katkısı olduğu ve dışarıdan bir pH müdahalesi olmadan doğal ortamda boyar maddenin degradasyonunun UV ışık altında yüksek bir verimlilik (%97) ile sonuçlandığı görülürken bu doğal ortam içerisinde yapılan çalışmalarda Mg katkılamanın ise fotokatalitik bozunma üzerine ekstra bir katkısı olmamıştır. Sentezlenen her iki nanopartikül türü için de doğal ortamda gün ışığı altında ölçülen % bozunma verimleri optimum ortam koşullarında UV ışık altında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait verimlerle kıyaslandığında oldukça düşük kalmaktadır.

Daha önce alınan UV-VIS ölçümlerine ait dalga boyu değerleri ile SEM boyut analizlerinin sonuçları kıyaslandığında katkılama sayesinde daha küçük tanecik boyutuna sahip nanopartiküllerin üretildiğine dair birbirlerini destekledikleri kanıtlanmıştır. Bu anlamda, fotokatalitik bozunma verimi açısından yapılan katkılamanın verimi daha fazla yükselteceğinin düşünülmüş olmasına rağmen sonuçlar aksini iddia etmektedir. Katkılı ZnO nanopartiküller boyanın giderilmesinde katkısız olanlar kadar yüksek performans vermiş olmasa da optimum koşullar varlığında (nanopartikül miktarı: 0.05g, ortam pH değeri: 5, başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm, UV ışık altında reaksiyon süresi: 28 saat) oldukça iyi bir iş çıkartmışlardır. Kullanım alanı bu kadar fazla olan bu nanopartiküller sadece fotokatalitik aktiviteyi yükseltmek için değil, daha birçok sektöre hizmet vermek amacı ile sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller, fotokatalizör görevinin altından iyi bir başarı ile kalkmışlardır.

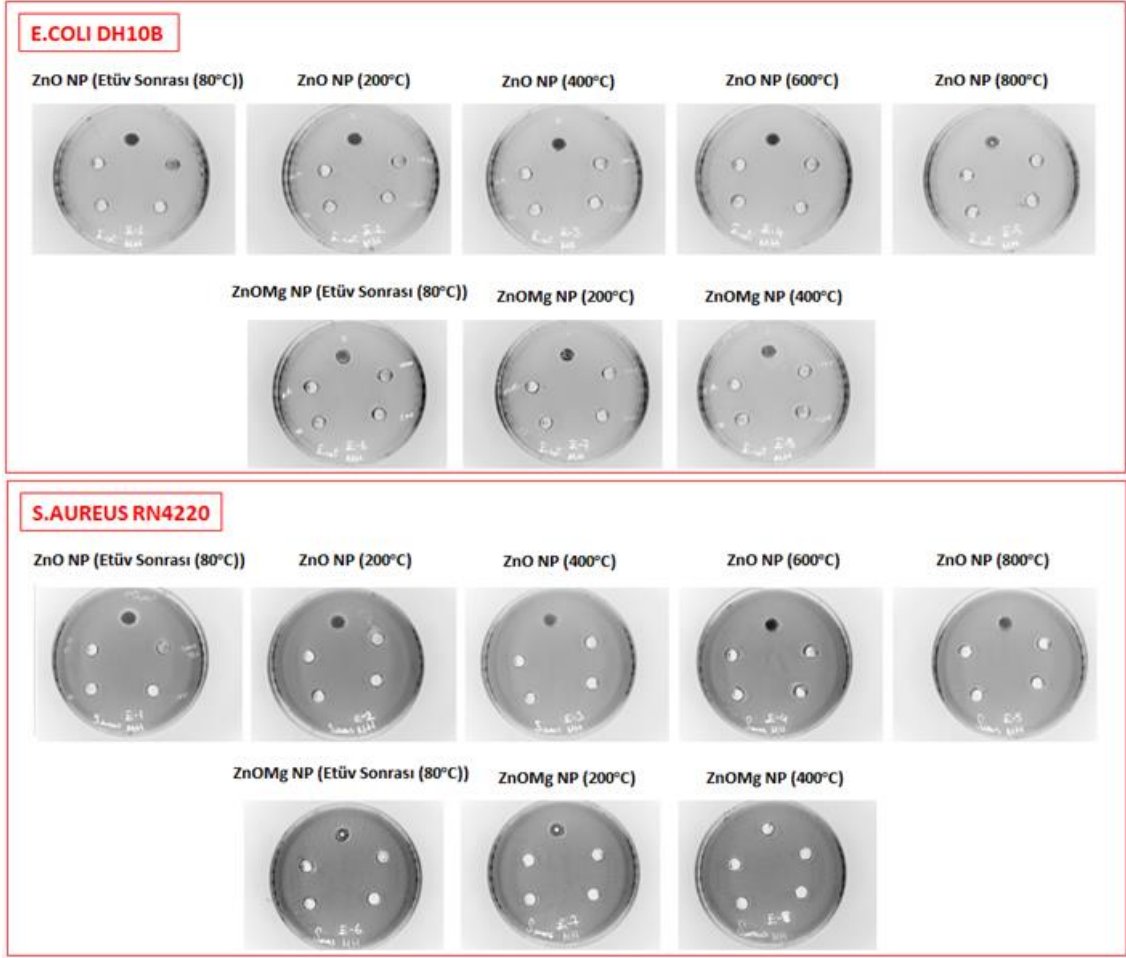
8.3 Antibakteriyel ve Antikanser Aktivitenin İncelenmesine ait

Sonuçlar

Çalışma kapsamında biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin antibakteriyel özelliklerinin belirlenmesi adına agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile gram negatif *E. coli* DH10B ile gram pozitif *S. aureus* RN4220 referans bakterileri kullanılmıştır (Şekil 8.45).

Yapılan çalışmalar sonucunda *E. coli* DH10B ve *S. aureus* RN4220 için sentezlenen nanopartiküllerin hiçbir türünde 1000 µg/mL konsantrasyonlarda 4mm'lik standart besiyerlerinde zon çaplarında değişiklik görülmemiştir (Şekil 8.45).

Çalışmalara ait sonuçlar *E. coli* DH10B bakterisi için Tablo 8.27'de, *S. aureus* RN4220 bakterisi için ise Tablo 8.28'de verilmiştir.



Şekil 8.45 Biyosentezlenmiş nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi adına yapılan çalışmalara ait görseller

Tablo 8.27 *E. coli* DH10B ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar

Kullanılan Numune	Uygulanan Konsantrasyonlar (µg/mL)				
	1000 µg/mL	100 µg/mL	10 µg/mL	1 µg/mL	NK
Zon çapları (milimetre)					
ZnO NP (80°C; Külsüz)	—	—	—	—	—
ZnO NP (200°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (400°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (600°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (800°C)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (80°C; Külsüz)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (200°C)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (400°C)	—	—	—	—	—

NK: Negatif Kontrol (PBS)

Tablo 8.28 *S.aureus* RN4220 ile yapılan antibakteriyel aktivite inceleme çalışmalarına ait sonuçlar

Kullanılan Numune	Uygulanan Konsantrasyonlar ($\mu\text{g/mL}$)				NK
	1000 $\mu\text{g/ml}$	100 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/ mL}$	1 $\mu\text{g/ mL}$	
Zon çapları (milimetre)					
ZnO NP (80°C; Külsüz)	—	—	—	—	—
ZnO NP (200°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (400°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (600°C)	—	—	—	—	—
ZnO NP (800°C)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (80°C; Külsüz)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (200°C)	—	—	—	—	—
ZnOMg NP (400°C)	—	—	—	—	—

NK: Negatif Kontrol (PBS)

Antikanser çalışma kapsamında kullanılan biyosentezlenmiş nanopartiküllerin sağlıklı hücre olarak fare fibroblast hücreleri ve kanser hücresi olarak insan servikal kanser hücreleri üzerinde 0.1-1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon aralıklarında IC50 değerleri hesaplanmıştır.

ZnO NP (600°C) ve ZnO NP (800°C)'ler sağlıklı hücrelerde yüksek konsantrasyonlarda etki ederken HELA kanser hücrelerinde daha düşük konsantrasyonlarda etki göstermesi anti-kanser etkilerinin olabileceğini göstermektedir. ZnO NP (80°C; Külsüz), ZnO NP (200°C), ZnO NP (400°C), ZnOMg NP (80°C; Külsüz), ZnOMg NP (200°C), ZnOMg NP (400°C) ile yapılan deneylerde nanopartiküllerin sağlıklı hücrelerde toksik etkisinin olduğu ve kanser hücrelerinde de yüksek konsantrasyonlarda etki gösterdiği görülmektedir. Bu partiküllerin sağlıklı hücreler üzerinde toksik etki göstermesi nedeniyle anti-kanser etkileri zayıftır ve yüksek dozlarda anti-kanser etki göstermeleri ise toksisite yaratmaları sebebiyle gerçekleşmektedir. Anti-kanser mekanizmaların gerçekleşmesi olasılığı düşüktür. Bu nedenle yapılan sentezlerdeki organik kalıntılar ya da partikül büyüklüğü ve yükleri bu etkiler üzerinde etkili olmaktadır.

8.4 Tartışma

Bu çalışmada, içeriğinde çok sayıda fenolik gruplar barındıran Rheum Ribes (Işkın) bitki özütü ile son yıllarda kimyasal sentez metoduna alternatif bir metod olarak açığa çıkan ve daha üstün özellikli ürün elde edilmesi ile çevreci bir yaklaşım tutumu benimseyen yeşil sentez metodu kullanılarak ZnO NP'lerin biyosentezi gerçekleştirilirken aynı zamanda metal katkılamının elde edilen nanopartiküller üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Mg katkılı ZnO NP'lerin (ZnOMg NP) biyosentezleri gerçekleştirilmiştir.

Biyosentezlenen ZnO NP ile ZnOMg NP'lerin oluşumu, karakterizasyonu ve yapısal özellikleri UV-VIS spektroskopisi, Fourier Transform İnfrared spektroskopisi (F-TIR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), SEM-EDS, DLS, zeta tanecik boyutu ve izoelektrik nokta analiz sonuçları kapsamında incelenmiştir.

Ek olarak, elde edilen nanopartiküllerin tekstil atık sularının arıtılmasında uygun bir fotokatalizör ajan olarak kullanılabileceğinin yanında bitki öz suyu ekstresinin içerdiği indirgeyici ajanlar sayesinde ortaya çıkabilecek antibakteriyel ve antikanser özellikleri de araştırılmıştır.

ZnO NP'in biyosentezi için ilk olarak çeşitli parametrelere dair farklı ortam koşulları incelenerek optimum ortam saptanmıştır. Bu anlamda;

- Bitki ekstraktı miktarı/Zn-Ac çözeltisi miktarı (v/v, mL/mL) oranı (20/20, 20/30, 20/40, 20/50 ve 20/60)
- Sıcaklık (25, 40, 60 ve 80°C); 40, 60 ve 80°C'de başarılı reaksiyon
- Ortamın pH değeri (pH 6, pH 8, pH 10 ve pH 12); pH 8 ve pH 10'da başarılı reaksiyon
- Kalsinasyon sıcaklık değeri (külsüz, 200, 400, 600 ve 800°C) parametereleri kapsamında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler sonucu belirlenen optimum ortam koşulları dahilinde ZnOMg NP sentezini gerçekleştirmek amacıyla ek olarak;

- Uygulunacak metod türü (Metod-1, Metod-2, Metod-3, Metod-4)
- Katkılanacak Mg iyon konsantrasyonu (%1'lik MgCl₂ çözeltisinden; 3, 5, 7 ve 10 mL)
- Kalsinasyon sıcaklığının (külsüz, 200 ve 400°C) tanecik boyutuna etkisi parametereleri de incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde, bitki ekstraktı miktarı/Zn-Ac çözelti oranının biyosentezlenen nanopartiküllerin partikül boyutu üzerine doğrudan etkisi olduğu ve Zn-Ac çözelti miktarının artmasına bağlı olarak nanopartiküllerin boyutlarında artış meydana geldiği görülmüştür. İlgili biyosentez reaksiyonlarının her sıcaklık ve pH değerinde başarılı bir şekilde gerçekleşmediği tespit edilmiş olup sıcaklığın artmasına bağlı olarak absorpsiyon piklerinde genişleme meydana gelirken artan pH değeri ile asidik ortamdan bazik ortama gidildiğinde olumlu sonuçlar kaydedilmiştir. Tüm bu durumlar göz önünde bulundurularak belirlenen optimum ortam koşulları (bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı: 20/30 mL/mL, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60°C) altında biyosentezi gerçekleştirilen ZnO NP'lere farklı sıcaklıklarda (küksüz, 200, 400, 600 ve 800°C) kalsinasyon işlemi uygulanarak ilgili sıcaklık değerlerinin muamele edilen nanopartiküller üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak 200°C'den 600°C'ye artan sıcaklıkla birlikte nanopartiküllerin boyutlarında kademeli bir artış meydana gelirken (200°C, 400°C ve 600°C sıcaklık değerleri için sırasıyla; 250nm, 430nm ve 1495µm) 800°C'de (235nm) boyutta küçülme olduğu yapılan SEM analiz çalışmaları sonucunda tespit edilmiştir. Bu sebeple, yeşil sentez yoluyla elde edilen nanopartiküllere farklı kalsinasyon sıcaklık değerlerinin uygulanmasıyla gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonucu farklı boyutlarda nanopartiküllerin elde edilebileceği görülmüştür. Nanopartiküllerin kalsinasyon edilmemiş ve kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş hallerine ait analiz sonuçlarından hareketle külsüz formlarında çeşitli safsızlıkların ve bitki kalıntılarının olabileceği sonucu çıkarılarak daha az girişime sahip, daha küçük, homojen ve küresel şekilli nanopartiküllerin elde edilmesine olanak sağlayan 200°C ortam koşulu optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda (bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı: 20/30 mL/mL, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60°C, kalsinasyon sıcaklığı: 200°C) sentezi gerçekleştirilen ZnO NP'lere ait yapılan SEM-EDS çalışmaları sonucunda numuneye ait Zn ve O dışında başka bir elemente dair pik bulunmaması sentezlenen ZnO NP'lerin saflığını göstermektedir. Ayrıca bu analize ait verilerden, sentezlenen ZnO NP'lerin % bileşiminin yaklaşık olarak ZnO molekülünün teorik bileşimi (%80 Zn, %20 O) ile aynı olduğu belirlenmiştir.

Mg katkılı ZnO NP sentezi aşamasında yüksek verim elde edilebilmek adına optimum koşullar altında (bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı: 20/30 mL/mL, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60°C, %1'lik MgCl₂ çözelti miktarı: 10 mL) 4 farklı yöntem

kullanılarak sentezlenen nanopartiküllerin kalsine edilmemiş halleri ile farklı sıcaklıklarda (200°C ve 400°C) kalsine edilmeleri sonucu elde edilen hallerine ilişkin sonuçlar UV-VIS ölçüm sonuçlarından hareketle birlikte değerlendirildiğinde piklere ait maksimum tepe noktalarının uygulanan yöntem ve kalsinasyon sıcaklık değerine bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmüştür. Böylece sentez metodunun ve kalsinasyon sıcaklık değerinin önemli olduğu gerçeği doğrulanmış olup metod-1 yöntemi ile 200°C kalsinasyon sıcaklığının en uygun sistem olduğuna karar verilmiştir. Seçilen metod doğrultusunda farklı MgCl₂ çözelti miktarları ile kalsinasyon sıcaklık değerleri birlikte incelendiğinde, en uygun çözelti miktarı ve kalsinasyon sıcaklık değeri sırasıyla; 7 mL, 200°C olarak saptanmış ve MgCl₂ çözelti miktarının Mg katkılı ZnO NP sentezinde önemli rol aldığı görülmüştür.

SEM ölçüm sonuçları doğrultusunda optimum koşullarda sentezlenmiş kalsine edilmemiş(külsüz), 200°C ve 400°C'de kalsine edilmiş hallerine ait ZnOMg NP boyut değerleri sırasıyla; 203nm, 210nm ve 140nm şeklinde ölçülmüş ve UV-VIS ölçüm sonuçları ile desteklenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle seçilen optimum koşullar altında (bitki ekstraktı/Zn-Ac hacim oranı: 20/30 mL/mL, reaksiyon pH değeri: 10 ve reaksiyon sıcaklığı: 60°C, kalsinasyon sıcaklığı: 200°C) sentezlenen ZnO NP'lere (250nm) kıyasla daha küçük boyutlu ZnOMg NP'lerin (210nm) sentezlendiği görülmüştür.

Zeta potansiyel değerleri incelendiğinde optimum koşul olarak seçilen 200°C'de küllenen ZnO NP'lere ait zeta potansiyel değeri (-34.3 mV); bu sıcaklıkta kalsine edilen nanopartiküllerin daha kararlı olduğunu gösterirken Mg katkılı ZnO NP'lere ait zeta potansiyel değeri (-19.8 mV) incelendiğinde ise daha az kararlı oldukları tespit edilmiştir. ZnO NP'lerin koloidal çözeltilerinin en düşük stabiliteye sahip olduğu pH değerleri (izoelektrik nokta) katkısız ZnO NP'ler için 2.23 ve Mg katkılı ZnO NP'ler için ise 2.26 olarak ölçülmüştür.

Ek olarak, incelenen literatür çalışmalarında Mg katkısı ile katkısız nanopartiküllere göre daha küçük boyutlu ZnOMg NP'lerin sentezlendiği ve bu katkının fotodegradasyon verimi üzerinde olumlu etkilerinin olduğu verilmiştir (Selvam vd., 2013; Wang vd., 2015).

Çalışma kapsamında biyosentezleri gerçekleştirilen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerden olan kanserojen ve azo boyar özellikler gösteren BR 46'ın sulu ortamdan giderilmesi çalışmaları;

- Ortam pH değeri (5-11)
- Reaksiyon süresi (1-28 saat)
- Nanopartikül konsantrasyonu 0.02-0.1g)
- Başlangıç boya konsantrasyonu (5-20 ppm)
- Uygulanan ışık türü (UV ışık/ Gün ışığı) şeklinde değişen parametreler altında gerçekleştirilmiştir.

Saptanan optimum koşullar doğrultusunda ZnOMg NP ile de fotodegradasyon olayı tekrarlanmış ve Mg katkısının fotokatalitik etki üzerinde meydana getirdiği değişim kıyaslanmıştır.

Çalışmalar sonucunda değişen ortam parametreleri (pH, başlangıç boya konsantrasyonu, fotokatalizör miktarı, ışık türü) ve reaksiyon süresi ile % bozunma verimlerinin değiştiği açıkça görülmüştür. Bu doğrultuda, ortam pH değerinin artması sonucu fotodegradasyonda reaksiyon süresi ile paralel şekilde meydana gelen artışa bağlı olarak optimum ortam pH'ı 11 olarak belirlenmiştir. Bu durum, düşük pH koşullarında boya moleküllerinin yarı iletken uzaklaşmasına ve artan pH ile boya ve yarı iletken arasındaki itmenin azalmasına bağlı olarak fotokatalitik degradasyon yüzdesinin artmasına atfedilmiştir (Vidya vd., 2016). Aynı zamanda, elde edilen sonuçlar zamana bağlı olarak verimlilik üzerinden değerlendirildiğinde 4 ila 5 saat arasında % verimlilik açısından oldukça az değişiklik olduğundan reaksiyon süresi olarak maksimum 5 saat uygun görülmüştür. Artan fotokatalizör (ZnO NP) miktarı ile fotodegradasyon olayının ilk olarak arttığı (0.02g'den 0.05g'ye) belirli bir değerden sonra ise azaldığı (0.05g'den 0.1g'ye) açıkça görülmüştür. İlgili durumun ZnO NP miktarının artmasına bağlı olarak üzerine tutunan organik kirletici (boya) moleküllerinin sayısının da paralel olarak artış göstermesi ile fotokatalizör yüzeyinde bulunan aktif yerlerin sayısında meydana gelen düşme sonucu organik kirleticiyi pasif hale dönüştürmek için üretilen hidroksil ve süperoksit radikal sayısında azalma meydana gelmesine ek olarak süspansiyonda oluşan gözle görünen bulanıklıktan kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır (Behnajady vd., 2006; Selvam vd., 2013; Ashar vd., 2016). Buna göre optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak en düşük ZnO NP miktarı ile boyar maddeye ait en yüksek % bozunma oranının elde edildiği 0.05g uygun görülmüştür. Organik kirletici (boya) konsantrasyonundaki artışla daha önce artan bir grafik çizen % bozunma değeri daha sonra organik kirleticilerin fotokatalizör üzerinde birikmeye meyilli olduklarından dolayı filtre şeklinde davranmaları sayesinde ışık emilimi için aktif bölge sayısının azalarak foton emilimlerini

ve OH radikallerinin üretimini güçlendirmesi ile fotodegradasyon olayını engellemesi sonucu kademeli bir şekilde reaksiyon verimi azalmıştır. Bu duruma istinaden yapılan araştırmalar sonucunda optimum boya konsantrasyonu parametresinin 10 ppm olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Belirlenen optimum ortam koşulları (nanopartikül miktarı: 0.05g, ortam pH değeri: 11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm, UV ışık altında reaksiyon süresi: 5 saat) altında ZnOMg NP'ler için deneyler tekrarlanmıştır.

Optimum ortam koşulları altında UV ışıkta ZnO NP varlığında %77.09 ve ZnOMg NP varlığında ise %74.81 bozunma elde edilmiştir.

Işık türünün etkisinin araştırılması adına deneysel çalışmalar optimum koşullarda (nanopartikül miktarı: 0.05g, ortam pH değeri: 11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm, reaksiyon süresi: 5 saat) gün ışığı altında da incelenmiştir.

Gün ışığı altında ZnO NP ve ZnOMg NP'ler için sırasıyla %69.54 ve %75.18 bozunma verimlerine ulaşılmıştır. Işık çalışmaları kapsamında elde edilen veriler değerlendirildiğinde ışık türünün sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin fotokatalitik aktivitelerinin üzerinde bariz bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durumun bir sonucu olarak, optimum koşullarda (ortam pH değeri: 11, başlangıç boya konsantrasyonu: 10 ppm, reaksiyon süresi: 5 saat) UV ışık ve gün ışığı altında nanopartikül olmaksızın sadece boyar maddeye ait fotodegradasyonun incelenmesi gerektiği düşünülmüştür. Tablo 8.23'te görüldüğü gibi BR 46'nın optimum ortam koşulları ile UV ışık altında %82.96 ve gün ışığında ise %64.6 bozunduğu bulunmuştur. Bu verilerden hareketle optimum koşullarda UV ışık altında boyanın kendisinin bozunmakta olduğu ve nanopartiküllerin etkilerinin olmadığı, optimum koşullarda gün ışığında ise ZnO NP'lerin etkisinin çok az (~%5) ve ZnOMg NP'lerin ise daha fazla (~%11) olduğu görülmüştür.

Tüm bu deneysel sonuçlardan hareketle boyanın kendi başına pH 11 ortamında rahatlıkla bozunduğu görülerek boyaya ait doğal pH ortamında da (pH 5) çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmüştür. Doğal ortam içerisinde (pH 5) uzun süreler boyunca reaksiyonların izlenmesiyle gerçekleştirilen analiz sonuçları incelendiğinde;

- UV ışık altında boya çözeltisi için: %22.2
- Gün ışığı altında boya çözeltisi için: %0
- UV ışıkta ZnO NP için: %97
- Gün ışığında ZnO NP için: %11.87

- UV ışıktta ZnOMg NP için: %76.66
- Gün ışığında ZnOMg NP için: %5.92 fotodegradasyon verimlerine ulaşılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda, BR 46 boyar maddesinin doğal ortam koşulları altında fotokatalist olmadan bozunmasının oldukça düşük bir seviyede olduğu görülmekle birlikte bir boyanın fotokatalitik degradasyonu üzerine yapılan çalışmalarda ilk çalışılacak parametrenin mutlaka her iki ışık altında da kendi doğal pH ortamında uzun süreler boyunca degradasyonunun takip edilmesinin gerekli olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca, doğal ortam içerisinde her ne kadar reaksiyon süresi uzamış olsa da ZnO NP'lerin fotokatalitik bozunmaya oldukça fazla katkıları olduğu ve UV ışık altında yüksek bir verimlilik (%97) sergiledikleri kanıtlanmıştır. Bunun yanında, Mg katkılama ile daha önceden ölçülmüş analiz sonuçlarına dayanılarak daha küçük tanecik boyutuna sahip nanopartiküllerin üretildiği ispatlanmış ve bu katkılamanın fotokatalitik bozunma verimini arttıracığı düşünülmüştür. Ancak yapılan deneyler sonucunda doğal ortamda UV ışık altında katkılı ZnO nanopartiküller boyanın giderilmesinde katkısız olanlar kadar yüksek performans vermiş olmasa da (%76.66) iyi birer iş çıkartmışlardır.

Nava vd., 2017 yaptıkları çalışmada, biyosentez yoluyla 4 farklı bitkisel materyal kullanarak ZnO NP'ler sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanopartiküller arasında en küçük partikül boyutu ve neredeyse monodispers boyut dağılımına sahip yapının en yüksek fotokatalitik özellik gösterdiği görülmüştür. İlgili çalışmadan hareketle fotokatalitik aktivitenin ZnO NP'lerin boyutlarına doğrudan bağlı olduğu görülmektedir.

Daha küçük boyutlu ve daha üstün özellikli nanopartiküllerin sentezlenmesi adına koşulların iyileştirilmesinin gerekliliğine paralel olarak aynı zamanda başka metallerin katkısının da incelenmesinin gerekli olduğu yargısı çıkarılmıştır. Kullanım alanı oldukça fazla olan bu nanopartiküller sadece fotokatalitik aktiviteyi yükseltmek için değil, daha bir çok sektöre hizmet vermek amacı ile sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller, fotokatalizör görevinin altından iyi bir başarı ile kalkmışlardır.

Çalışmada ayrıca sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP örneklerinin gram pozitif (*S. Aureus*) ve gram negatif (*E. Coli*) bakteri suşları üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri disk difüzyon metodu ile incelenmiştir. Biyosentezlenen nanopartiküllere ait antibakteriyel aktivite belirleme çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında nanopartiküllerin antibakteriyel özellik göstermedikleri tespit edilmiştir.

Literatürde ZnO NP'ler kullanılarak gerçekleştirilmiş pek çok antibakteriyel aktivite çalışmalarının sonuçları değerlendirildiğinde ZnO NP'lerin bakterilere karşı antibakteriyel özelliklerinin partikül büyüklüğü, morfoloji, yüzey alanı, nanopartikül konsantrasyonu, kristal yapı, parçacık şekli gibi spesifik özelliklere bağlı olduğu tespit edilmiştir (Zhang vd., 2007; Elumalai vd., 2015).

Singh vd., 2018 yaptıkları çalışmada, daha küçük boyutlarda olağanüstü fizikokimyasal özelliklerin daha belirgin olması nedeniyle partikül boyutunun birinci dereceden önemini vurgulamışlar, bakterilerdeki gözenek boyutuna kıyasla boyut olarak daha küçük olan ZnO NP'lerin membran duvarına mekanik hasar vererek geçirgenliği artırması ve hücre zarından daha kolay geçerek antibakteriyel aktivite için hücre tahribatı adına hücre içerisinde verimli ortam koşulları oluşturduklarını söylemişlerdir. Benzer şekilde, ZnO NP boyutlarının azalması ile hücre içerisine daha fazla miktar nanopartikülün nüfuz etmesi sonucu ZnO NP yüzeylerinde üretilen ve bakterileri inhibe etme özelliğine sahip olan H₂O₂ miktarının artmasına bağlı olarak bakteri hücrelerinin parçalanmasının kolaylaştığı bildirilmiştir (Yamamoto, 2001).

Goutam vd., 2017 yaptıkları çalışmada nanopartiküllerin antibakteriyel etkilerini, hücreye ait membranın işlevinin bozulmasından sorumlu olarak görülen güçlü oksitleyici ajanlar olan reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi ile açıklamışlardır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen diğer literatür çalışmaları da incelendiğinde ROS üretiminin nanopartiküllerin yüzey alanlarının artmasına bağlı olarak artış gösterdiği; küçük boyutlu ZnO NP'lerin büyük yüzey alanları sayesinde yüksek antibakteriyel özellik sergiledikleri belirlenmiştir (Kumar vd., 2017; Akbar vd., 2020).

Antibakteriyel aktivite üzerinde ZnO NP'lerin yeşil sentezi aşamasında kullanılan bitkisel materyallerin içerdiği antioksidan potansiyelleri yüksek olan ve metal iyonlarını indirgemekten sorumlu fenolik grupların da oldukça önem arz ettiklerine literatür çalışmalarında rastlanılmıştır. Protein, lipid, amino asit, alkaloidler, flavonoidler ve fenolikler gibi fito-bileşiklerin varlığında daha küçük boyutlu ZnO NP'lerin sentezlerinin gerçekleşmesine imkan doğduğu ve böylece antibakteriyel aktivite için verimli ortam koşullarının oluştuğu belirtilmiştir (Elumalai vd., 2015).

Nanopartikül şeklinin antibakteriyel etki üzerinde meydana getirdiği farklı sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi adına gerçekleştirilen çalışmada çubuk ve küresel şekilli

nanopartiküllere kıyasla üçgen şekilli nanopartiküllerin daha fazla antibakteriyel aktivite özelliği gösterdikleri bildirilmiştir (Agarwal vd., 2018)

Madan vd., 2016, sabit konsantrasyonlu ZnO NP'lerin antibakteriyel aktivitelerini farklı 4 bakteri türü üzerinde incelemişler ve yalnızca belirli bakteriler üzerinde ilgili nanopartiküllerin aktif olduğunu görmüşlerdir. Belirli bakteriler üzerindeki bu seçici aktivite, bakteri türlerine ait hücre zarlarının yapısal ve bileşimler içeriğindeki farklılıklara dayandırılmıştır. Paralel şekilde, Gram (+) ve Gram (-) bakteri hücre zarları yapılarının farklı olmasına bağlı olarak, elektrostatik çekim ve zeta potansiyel değerleri neticesinde pozitif yüklü (Zn^{+2}) nanopartiküllerin negatif yüklü yüzey zarlarına hapsolme ihtimalleri artmakta ve bu durum bakterilere karşı toksisitede artış meydana getirmektedir (Kumar vd., 2017).

ZnO NP'lere metal iyonları katkılamanın antibakteriyel etkiyi arttırdığına yönelik çeşitli literatür çalışmaları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar kapsamında Mg iyonuyla doping yapmanın antibakteriyel aktivite üzerinde olumlu etkiler açığa çıkardığı görülmüştür (Shaban vd., 2018).

Yapılan tüm bu literatür çalışmaları ile tez kapsamında araştırılan antibakteriyel aktivite özelliği belirleme ve sentezlenen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin karakterizasyon çalışmaları birlikte incelendiğinde nanopartiküllerin antibakteriyel özellik göstermemeleri sentezlenen nanopartiküllere ait boyut, yüzey yükü, şekil, morfoloji gibi unsurlar ile kullanılan bitkisel materyal içeriği gibi etmenlerden en az birine bağlı olası ihtimal olarak düşünülmektedir. Ek olarak, antibakteriyel aktivite çalışmalarının olumlu seyretmesi adına farklı bakteri türleri üzerinde çalışmaların sürdürülmesi ve ayrıca farklı metallerin katkısının da incelenmesinin gerekli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Antikanser aktivite çalışmaları kapsamında, 600°C ve 800°C'de küllenen ZnO NP'lerin sağlıklı hücrelerde yüksek konsantrasyonlarda etki ettiği ancak HELA kanser hücrelerinde daha düşük konsantrasyonlarda etki göstermeleri anti-kanser etkilerinin olabileceğini göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen [ZnO NP (80°C; Külsüz), ZnO NP (200°C), ZnO NP (400°C), ZnOMg NP (80°C; Külsüz), ZnOMg NP (200°C), ZnOMg NP (400°C)] nanopartiküller ile yapılan deneylerde nanopartiküllerin sağlıklı hücrelerde toksik etkisinin olduğu ve kanser hücrelerinde de yüksek konsantrasyonlarda etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu partiküllerin sağlıklı hücreler üzerinde toksik etki göstermesi nedeniyle anti-kanser etkileri zayıf olup yüksek dozlarda anti-kanser etki

göstermeleri ise toksisite yaratmalarına dayanmaktadır ve bu anlamda anti-kanser mekanizmaların gerçekleşme ihtimali düşük bulunmuştur. Bu durumun, yapılan sentezlerdeki organik kalıntılardan ya da partikül büyüklüğü ile yüklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen yeşil sentez yöntemi kullanılarak ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin elde edilmesi basit, ekonomik ve çevre için toksik etki yaratmayan bir yöntem olabilir. Başarı ile sonuçlanan sentez çalışmasında kullanılan ve endemik bir bitki türü olup ülkemizde de yetişen ıskın (*Rheum Ribes L.*) bitkisi zengin fenolik ve flavonoid içeriği sayesinde ZnO NP'lerin biyosentezinde indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak kullanılabilir. Biyosentezi gerçekleştirilen nanopartiküllerin düşük miktarları ile BR 46 boyarmaddesine karşı sergilenen fotokatalitik aktivite incelendiğinde, atık sularda bulunan boyarmaddelerin fotobozunmasında maliyeti düşük bir arıtım sisteminin kurulmasını hedefleyen biyosentezlenmiş ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin rahatlıkla fotokatalizör ajan olarak kullanılacakları mümkün olabilir. Antibakteriyel ve antikanser aktivite belirleme çalışmalarına bakıldığında biyosentezi gerçekleştirilen ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin antibakteriyel özellik göstermedikleri ve düşük antikanser etkilerinin olabileceği ön görülmüştür. Koşulların iyileştirilmesi, farklı metallerin katkılanması şeklinde değişimlere gidilerek daha küçük partikül boyutlarına sahip nanopartiküllerin üretilmesi sonucu daha üstün özellikler gösteren ZnO NP ve ZnOMg NP'lerin sentezi gerçekleştirilebilir.

- Abbasi, B. A., Iqbal, J., Ahmad, R., Zia, L., Kanwal, S., Mahmood, T., ... & Chen, J. T. (2020). Bioactivities of Geranium wallichianum Leaf Extracts Conjugated with Zinc Oxide Nanoparticles. *Biomolecules*, 10(1), 38.
- Abdulla, K. K., Taha, E. M., & Rahim, S. M. (2014). Phenolic profile, antioxidant, and antibacterial effects of ethanol and aqueous extracts of Rheum ribes L. roots. *Der Pharmacia Lettre*, 6(5), 201-205.
- Agarwal, H., Kumar, S. V., & Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 406-413.
- Agarwal, H., Menon, S., Kumar, S. V., & Rajeshkumar, S. (2018). Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route. *Chemico-biological interactions*, 286, 60-70.
- Ahmad, R. A. R., Harun, Z., Othman, M. H. D., Basri, H., Yunus, M. Z., Ahmad, A., ... & Ainuddin, A. R. (2019). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by using fruits extracts of Ananas comosus and its antibacterial activity. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(2), 268-273.
- Ahmad, W., & Kalra, D. (2020). Green Synthesis, Characterization and Anti microbial Activities of ZnO Nanoparticles Using Euphorbia hirta leaf extract. *Journal of King Saud University-Science*.
- Ahmadi Shadmehri, A., & Namvar, F. (2020). A Review on Green Synthesis, Cytotoxicity Mechanism and Antibacterial Activity of ZnO-NPs. *International Journal of Research in Applied and Basic Medical Sciences*, 6(1), 23-31.
- Akbar, A., Sadiq, M. B., Ali, I., Muhammad, N., Rehman, Z., Khan, M. N., ... & Anal, A. K. (2019). Synthesis and antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles against foodborne pathogens Salmonella typhimurium and Staphylococcus aureus. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17, 36-42
- Akbar, S., Tauseef, I., Subhan, F., Sultana, N., Khan, I., Ahmed, U., & Haleem, K. S. (2020). An overview of the plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their antimicrobial potential. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-15.
- Aladpoosh, R., & Montazer, M. (2015). The role of cellulosic chains of cotton in biosynthesis of ZnO nanorods producing multifunctional properties: mechanism, characterizations and features. *Carbohydrate Polymers*, 126, 122-129
- Ali, K., Dwivedi, S., Azam, A., Saquib, Q., Al-Said, M. S., Alkhedhairy, A. A., & Musarrat, J. (2016). Aloe vera extract functionalized zinc oxide nanoparticles as nanoantibiotics against multi-drug resistant clinical bacterial isolates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472, 145-156.
- Al-Shammari, A. M., Jalil, R. D. A., & Hussein, M. F. (2020). Combined therapy of oncolytic Newcastle disease virus and rhizomes extract of Rheum ribes enhances cancer virotherapy in vitro and in vivo. *Molecular Biology Reports*, 47(3), 1691-1702.
- Ambika, S., & Sundrarajan, M. (2015). Green biosynthesis of ZnO nanoparticles using Vitex negundo L. extract: spectroscopic investigation of interaction between ZnO

- nanoparticles and human serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 149, 143-148.
- Ameen, S., Akhtar, M. S., & Shin, H. S. (2013). Semiconducting nanostructures and nanocomposites for the recognition of toxic chemicals. *Oriental Journal of Chemistry*, 29(3), 837.
- Anand, V., & Srivastava, V. C. (2015). Zinc oxide nanoparticles synthesis by electrochemical method: optimization of parameters for maximization of productivity and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 288-292.
- Anbukkarasi, V., Srinivasan, R., & Elangovan, N. (2015). Antimicrobial activity of green synthesized zinc oxide nanoparticles from *Emblca officinalis*. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 33(2), 110-115.
- Anbuvarnan, M., Ramesh, M., Viruthagiri, G., Shanmugam, N., & Kannadasan, N. (2015). Anisochilus carnosus leaf extract mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for antibacterial and photocatalytic activities. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 621-628.
- Anbuvarnan, M., Ramesh, M., Viruthagiri, G., Shanmugam, N., & Kannadasan, N. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 304-308.
- Andiç, S., Tunçtürk, Y., Ocak, E., & Köse, S. (2009). Some chemical characteristics of edible wild Rhubarb species (*Rheum ribes L.*). *Res J Agric Biol Sci*, 5, 973-977.
- Arıç, E. (2010). Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arshad, M., Ansari, M. M., Ahmed, A. S., Tripathi, P., Ashraf, S. S. Z., Naqvi, A. H., & Azam, A. (2015). Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route. *Journal of Luminescence*, 161, 275-280.
- Arslan, G., Sargın, İ. (2018). Evrensel nanoteknoloji becerileri geliştirme ve motivasyon kazandırma. Nanoteknoloji 1, Nanoteknolojinin Temelleri, UNINANO, ISBN 978-975-6992-80-7 1.Baskı.
- Ashar, A., Iqbal, M., Bhatti, I. A., Ahmad, M. Z., Qureshi, K., Nisar, J., & Bukhari, I. H. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 126-136.
- Ateş, A., & Bahceci, E. (2015). Nano malzemeler için üretim yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 3(2), 483-499.
- Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 63-69.
- Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. *Scientific American*, 296(4), 56-63.
- Awwad, A. M., Amer, M. W., Salem, N. M., & Abdeen, A. O. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Ailanthus altissima* fruit extracts and antibacterial activity. *Chemistry International*, 6(3), 151-159.
- Ayas, O. (2015). Nanobilim ve nanoteknoloji yöntemleri ile tekstil yüzeylerine kazandırılan çoklu fonksiyonel özelliklerinin, karakterizasyon yöntemlerinin ve

- kullanım alanlarının araştırılması üzerine bir çalışma. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Aytar, M., Oryaşın, E., Başbülbül, G., & Bozdoğan, B. Agar Well Difüzyon Yönteminde Standardizasyon Çalışması. *Bartın Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 138-145.
- Aziz, N. M., & Sulaimani, K. I. (2013). Estimation Some of Metal Ions and Biological Constituents of Local Rheum Ribes (Rhubarb) of Kurdistan Region-IRAQ.
- Azizi, S., Mohamad, R., Bahadoran, A., Bayat, S., Rahim, R. A., Ariff, A., & Saad, W. Z. (2016). Effect of annealing temperature on antimicrobial and structural properties of bio-synthesized zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Anchusa italica*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 161, 441-449.
- Baalousha, M., & Lead, J. R. (2007). Characterization of natural aquatic colloids (<5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1111-1117.
- Bala, N., Saha, S., Chakraborty, M., Maiti, M., Das, S., Basu, R., & Nandy, P. (2015). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. *RSC Advances*, 5(7), 4993-5003.
- Banerjee, D. (2006). *Zinc oxide nanostructures and nanoengineering*. Boston College.
- Bar, H., Bhui D.Kr., G. P. Sahoo., Sarkar P., De S. P., Misra A. (2009), Green synthesis of silver nanoparticles using lateks of *Jatropha curcas*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 339, 134-139.
- Barros, B. S., Barbosa, R., Dos Santos, N. R., Barros, T. S., & Souza, M. A. (2006). Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, 42(12), 1348-1351.
- Bechambi, O., Chalbi, M., Najjar, W., & Sayadi, S. (2015). Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. *Applied Surface Science*, 347, 414-420.
- Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R (2006) Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. acid yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazardous Mat* 133, 226–232.
- Bhuyan, T., Mishra, K., Khanuja, M., Prasad, R., & Varma, A. (2015). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 55-61.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Celep, Ş. (2017). Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Chandran, P., Netha, S., & Khan, S. S. (2014). Effect of humic acid on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 138, 155-159.
- Chauhan, R., Kumar, A., & Chaudhary, R. (2011). Structure and optical properties of Zn_{1-x}Ni_xO nanoparticles by coprecipitation method. *J. Optoelectron. Biomed. Mater*, 3(1), 17-23.

- Çeliker, G. (2008). Boya ve kimya sektörü nanoteknoloji. *Nanoteknolojide Ürüne Dönüştürülebilir Araştırma ve Ticarileştirme Konferansı*, İstanbul.
- Dağlıoğlu, Y. (2018). Nanopartikül karakterizasyon yöntemleri ve ekotoksisite deneylerindeki önemi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 30(1), 1-17.
- Davar, F., Majedi, A. and Mirzaei, A. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. *J. American Ceramic Society*, 98(6), 1739-1746.
- Dawood, S., & Sen, T. K. (2015). Adsorption kinetics of bromophenol blue and eriochrome black t using bentonite carbon composite material. *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 6, 2229-5518.
- Dizaye, K. F., Sultan, A. H., & Banna, H. B. (2019). Immunohistochemical and biochemical study of the effect of Rheum ribes on the pancreas of diabetic rats. *Zanco Journal of Medical Sciences*, 23(3), 394-402.
- Dobrucka, R., & Długaszewska, J. (2016). Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 23(4), 517-523.
- Driess, M., Merz, K., Schoenen, R., Rabe, S., Kruis, F. E., Roy, A., & Birkner, A. (2003). From molecules to metastable solids: solid-state and chemical vapour syntheses (CVS) of nanocrystalline ZnO and Zn. *Comptes Rendus Chimie*, 6(3), 273-281.
- Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), 1-24.
- Duyar, N. (2015). Hidrotermal yöntemle ZnO üretimi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ebin, B. (2008). Demir Nano-partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (usp-hr) Yöntemi ile Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- El Naschie, M. S. (2006). Nanotechnology for the developing world. *Chaos, Solitons & Fractals*, 30(4), 769-773.
- Elumalai, K., & Velmurugan, S. (2015). Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). *Applied Surface Science*, 345, 329-336.
- Elumalai, K., Velmurugan, S., Ravi, S., Kathiravan, V., & Ashokkumar, S. (2015). RETRACTED: green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Moringa oleifera* leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity.
- Erdogan, O., Abbak, M., Demirbolat, G. M., Birtekocak, F., Aksel, M., Pasa, S., & Cevik, O. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles via *Cynara scolymus* leaf extracts: The characterization, anticancer potential with photodynamic therapy in MCF7 cells. *PLoS One*, 14(6), e0216496.
- Ergin, B., Ketenci, E., & Atay, F. (2009). Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5249-5254.
- Erkoç, Ş. (2007). *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, 2. Baskı. Ankara: ODTÜ Yayıncılık.

- Fazlı, B. B., Khajeh, K. A. M., & Shokouhi, Z. H. (2005). In vitro antibacterial activity of Rheum ribes extract obtained from various plant parts against clinical isolates of Gram-negative pathogens.
- Fowsiya, J., Madhumitha, G., Al-Dhabi, N. A., & Arasu, M. V. (2016). Photocatalytic degradation of Congo red using Carissa edulis extract capped zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 162, 395-401.
- Fu, L., & Fu, Z. (2015). Plectranthus amboinicus leaf extract–assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 41(2), 2492-2496.
- Geetha, A., Sakthivel, R., & Mallika, J. (2017). Characterization of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by a novel green route using Azadirachta indica Gum and its antibacterial activity, *World J. Pharm. Pharm. Sci*, 6, 1189-1201.
- Gençer, Ö. (2009). Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin ultrasonik sprey piroliz (usp) yöntemi ile üretimi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ghosh, S., Majumder, D., Sen, A., & Roy, S. (2014). Facile sonochemical synthesis of zinc oxide nanoflakes at room temperature. *Materials Letters*, 130, 215-217.
- Gnanasangeetha, D., & SaralaThambavani, D. (2013). One pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical and green method. *Res J Mater Sci*, 2320, 6055.
- Goutam, S. P., Yadav, A. K., & Das, A. J. (2017). Coriander extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their structural, optical and antibacterial properties. *Journal of Nanoscience and Technology*, 249-252.
- Gregoris, E., & Stevanato, R. (2010). Correlations between polyphenolic composition and antioxidant activity of Venetian propolis. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 76-82.
- Gürmen, S., Ebin, B., (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1, *Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası*, Sayı 150, ISSN: 1300-4824.
- Hamedani, NF., Farzaneh, F. (2006), Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation, *Journal of Sciences Islamic Republic of Iran*, 17(3), 231-234.
- Hameed, A. S. H., Karthikeyan, C., Sasikumar, S., Kumar, V. S., Kumaresan, S., & Ravi, G. (2013). Impact of alkaline metal ions Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ on the structural, optical, thermal and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(43), 5950-5962.
- Hammad, T. M., & Salem, J. K. (2011). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO hollow spheres. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5), 2205-2212.
- Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., & Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), 25-40.
- Hasanpoor, M., Aliofkhazraei, M., & Delavari, H. (2015). Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Procedia Materials Science*, 11, 320-325.
- Hashim, N. H., Subramani, S., Devarajan, M., & Ibrahim, A. R. (2017). Properties of undoped ZnO and Mg doped ZnO thin films by sol-gel method for optoelectronic applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(2), 421-431.

- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145-157.
- Ilgaz, T. (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Yeri. *Tekstil İşveren*, Ağustos, 3-4.
- Iqbal, J., Jan, T., Ismail, M., Ahmad, N., Arif, A., Khan, M., ... & Arshad, A. (2014). Influence of Mg doping level on morphology, optical, electrical properties and antibacterial activity of ZnO nanostructures. *Ceramics International*, 40(5), 7487-7493.
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- Jafarirad, S., Mehrabi, M., Divband, B., & Kosari-Nasab, M. (2016). Biofabrication of zinc oxide nanoparticles using fruit extract of *Rosa canina* and their toxic potential against bacteria: a mechanistic approach. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 296-302.
- Jahangirian, H., Haron, M. J., Shah, M. H., Abdollahi, Y. a. d. o. l. l. a. h., Rezayi, M. a. j. 1. d., & Vafaei, N. a. z. a. n. 1. n. (2013). Well diffusion method for evaluation of antibacterial activity of copper phenyl fatty hydroxamate synthesized from canola and palm kernel oils. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, 8(3), 1263-1270.
- Jamali-Sheini, F. (2012). Chemical solution deposition of ZnO nanostructure films: Morphology and substrate angle dependency. *Ceramics International*, 38(5), 3649-3657.
- Jokanović, V., Spasić, A. M., & Uskoković, D. (2004). Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(2), 342-352.
- Kalkan, S., Otağ, M. R., & Engin, M. S. (2020). Physicochemical and bioactive properties of edible methylcellulose films containing *Rheum ribes* L. extract. *Food Chemistry*, 307, 125524.
- Karnan, T., & Selvakumar, S. A. S. (2016). Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye. *Journal of Molecular Structure*, 1125, 358-365.
- Kasthuri, J., Kathiravan, K., & Rajendiran, N. (2009). Phyllanthin-assisted biosynthesis of silver and gold nanoparticles: a novel biological approach. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5), 1075-1085.
- Kavithaa, K., Paulpandi, M., Ponraj, T., Murugan, K., & Sumathi, S. (2016). Induction of intrinsic apoptotic pathway in human breast cancer (MCF-7) cells through facile biosynthesized zinc oxide nanorods. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2(1), 46-55.
- Khan, Z. U. H., Sadiq, H. M., Shah, N. S., Khan, A. U., Muhammad, N., Hassan, S. U., ... & Ullah, F. (2019). Greener synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Trianthema portulacastrum* extract and evaluation of its photocatalytic and biological applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 192, 147-157.
- Kılınc, N., Arda, L., Öztürk, S., & Öztürk, Z. Z. (2010). Structure and electrical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles. *Crystal Research and Technology*, 45(5), 529-538.

- Kiomarsipour, N., & Razavi, R. S. (2012). Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale. *Superlattices and Microstructures*, 52(4), 704-710.
- Koupaei, M. H., Shareghi, B., Saboury, A. A., Davar, F., Semnani, A., & Evini, M. (2016). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the stability and activity of proteinase K. *RSC Advances*, 6(48), 42313-42323.
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 37-52.
- Krupa, A. N. D., & Vimala, R. (2016). Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 728-735.
- Kumar, A. K., Saila, E. S., Narang, P., Aishwarya, M., Raina, R., Gautam, M., & Shankar, E. G. (2019). Biofunctionalization and biological synthesis of the ZnO nanoparticles: the effect of *Raphanus sativus* (white radish) root extract on antimicrobial activity against MDR strain for wound healing applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 100, 101-106.
- Kumar, P., Nene, A. G., Sood, S., Kaur, G., Punia, S., Kumar, M., ... & Tuli, H. S. (2020). Synthesis and evaluation of antibacterial activity of Zinc Oxide nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 12(1), 878-881.
- Kumar, R., Rana, D., Umar, A., Sharma, P., Chauhan, S., & Chauhan, M. S. (2015). Ag-doped ZnO nanoellipsoids: Potential scaffold for photocatalytic and sensing applications. *Talanta*, 137, 204-213.
- Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., & Nalwa, H. S. (2017). Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. *Ceramics International*, 43(5), 3940-3961.
- Kumar, V. R., Wariar, P. R. S., Prasad, V. S., & Koshy, J. (2011). A novel approach for the synthesis of nanocrystalline zinc oxide powders by room temperature co-precipitation method. *Materials Letters*, 65(13), 2059-2061.
- Kwon, Y., Li, Y., Heo, Y. W., Jones, M., Holloway, P. H., Norton, D. P., ... & Li, S. (2004). Enhancement-mode thin-film field-effect transistor using phosphorus-doped (Zn, Mg) O channel. *Applied Physics Letters*, 84(14), 2685-2687.
- Labouta, H. I., & Schneider, M. (2013). Interaction of inorganic nanoparticles with the skin barrier: current status and critical review. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 9(1), 39-54.
- Lam, S. M., Quek, J. A., & Sin, J. C. (2018). Mechanistic investigation of visible light responsive Ag/ZnO micro/nanoflowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 171-184.
- Laurenti, M., Garino, N., Porro, S., Fontana, M., & Gerbaldi, C. (2015). Zinc oxide nanostructures by chemical vapour deposition as anodes for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 321-326.
- Lee, K. T., Chuah, X. F., Cheng, Y. C., & Lu, S. Y. (2015). Pt coupled ZnFe₂O₄ nanocrystals as a breakthrough photocatalyst for Fenton-like processes—photodegradation treatments from hours to seconds. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(36), 18578-18585.

- Liang, W.H. (2016). Green synthesis, characterization of zinc oxide nanoparticles and their photocatalytic activity. Bachelor Of Science (Hons) Chemistry Faculty Of Science University Tunku Abdul Rahman.
- Lim, S. K., Hwang, S. H., Kim, S., & Park, H. (2011). Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 94-98.
- Lim, Z. H., Chia, Z. X., Kevin, M., Wong, A. S. W., & Ho, G. W. (2010). A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1), 121-126.
- Luther, W. (2006). International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology.
- Madan, H. R., Sharma, S. C., Suresh, D., Vidya, Y. S., Nagabhushana, H., Rajanaik, H., ... & Maiya, P. S. (2016). Facile green fabrication of nanostructure ZnO plates, bullets, flower, prismatic tip, closed pine cone: their antibacterial, antioxidant, photoluminescent and photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 404-416.
- Madhumitha, G., Fowsiya, J., Gupta, N., Kumar, A., & Singh, M. (2019). Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of Pithecellobium dulce peel-mediated ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 127, 43-51.
- Masuda, S., Kitamura, K., Okumura, Y., Miyatake, S., Tabata, H., & Kawai, T. (2003). Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 93(3), 1624-1630.
- Mousa-Al-Reza Hadjzadeh, Z. R., Keshavarzi, Z., Shirazi, M. G., & Toosi, V. (2013). Effect of aqueous extract of Rheum ribes on cisplatin-induced nephrotoxicity in rat. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*, 5(4), 309.
- Nagajyothi, P. C., An, T. N. M., Sreekanth, T. V. M., Lee, J., Lee, D. J. and Lee, K. D. (2013). Green route biosynthesis: characterization and catalytic activity of ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 108, 160.
- Nagarajan, S., & Kuppusamy, K. A. (2013). Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India. *Journal of Nanobiotechnology*, 11(1), 1-11.
- Narayanan, K. B., Sakhivel, N. (2010). Biological Synthesis of Metal Nanoparticles By Microbes, Adu, *Colloid Interface Sci.*, 156, 1-13.
- Nava, O. J., Luque, P. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltrán, A., Mota-González, M. L., & Olivas, A. (2017). Influence of Camellia sinensis extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 121-125.
- Nava, O. J., Soto-Robles, C. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltrán, A., Olivas, A., & Luque, P. A. (2017). Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 1-6.
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P., & Hilal, N. (2013). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, 308, 15-33.

- Nigussie, G. Y., Tesfamariam, G. M., Tegegne, B. M., Weldemichel, Y. A., Gebreab, T. W., Gebrehiwot, D. G., & Gebremichel, G. E. (2018). Antibacterial activity of Ag-doped TiO₂ and Ag-doped ZnO nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*.
- Nilavukkarasi, M., Vijayakumar, S., & Prathipkumar, S. (2020). Capparis zeylanica mediated bio-synthesized ZnO nanoparticles as antimicrobial, photocatalytic and anti-cancer applications. *Materials Science for Energy Technologies*.
- Nourbakhsh, M., Darroudi, M., & Gholizadeh, M. (2020). Role of bio-derived zinc oxide nanoparticles in antifungal and photocatalytic activities. *Research on Chemical Intermediates*, 46(1), 243-252.
- Ochieng, P. E., Iwuoha, E., Michira, I., Masikini, M., Ondiek, J., Githira, P., & Kamau, G. N. (2015). Green route synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Spathodea campanulata*. *Int. J. Biochem. Phys*, 23, 53-61.
- Ogunyemi, S. O., Abdallah, Y., Zhang, M., Fouad, H., Hong, X., Ibrahim, E., ... & Li, B. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1), 341-352.
- Okuyama, K. and Lenggoro, I. (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547.
- Onar, V., (2018). Evrensel nanoteknoloji becerileri geliştirme ve motivasyon kazandırma. Nanoteknoloji 1, Nanoteknolojinin Temelleri, UNINANO, ISBN 978-975-6992-80-7 1.Baskı.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- Oyar, P. Diş Hekimliğinde Kullanılan Nanopartiküller, Kullanım Alanları ve Biyouyumluluk. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 24(1), 125-133.
- Özbay, E., & Gülce, H. (2014). Çinko oksit nanopartikülleri sentezi ve karakterizasyonu. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(4), 1-5.
- Özdoğan, E., Demir, A., & Seventekin, N. (2006). Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(3), 160-168.
- Öztürk, M., Aydoğmuş-Öztürk, F., Duru, M. E., & Topçu, G. (2007). Antioxidant activity of stem and root extracts of Rhubarb (*Rheum ribes*): An edible medicinal plant. *Food Chemistry*, 103(2), 623-630.
- Padhi, B. S. (2012). Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *International Journal of Environmental Sciences*, 3(3), 940.
- Pai, S., Sridevi, H., Varadavenkatesan, T., Vinayagam, R., & Selvaraj, R. (2019). Photocatalytic zinc oxide nanoparticles synthesis using *Peltophorum pterocarpum* leaf extract and their characterization. *Optik*, 185, 248-255.
- Patil, B. N., & Taranath, T. C. (2016). *Limonia acidissima* L. leaf mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles: a potent tool against *Mycobacterium tuberculosis*. *International Journal of Mycobacteriology*, 5(2), 197-204.

- Pillai, A. M., Sivasankarapillai, V. S., Rahdar, A., Joseph, J., Sadeghfar, F., Rajesh, K., & Kyzas, G. Z. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity. *Journal of Molecular Structure*, 128, 107.
- Prasad, T. N. V. K. V., Sudhakar, P., Sreenivasulu, Y., Latha, P., Munaswamy, V., Reddy, K. R., ... & Pradeep, T. (2012). Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. *Journal of Plant Nutrition*, 35(6), 905-927.
- Prasanna, B. M., & Hossain, F. (2007). Nanotechnology in agriculture. *ICAR National Fellow, Division of Genetics, IARI, New Delhi, 110012*.
- Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2014). Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 292, 520-530.
- Qian, Y., Yao, J., Russel, M., Chen, K., & Wang, X. (2015). Characterization of green synthesized nano-formulation (ZnO–A. vera) and their antibacterial activity against pathogens. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 39(2), 736-746.
- Rafaie, H. A., Nor, R. M., & Amin, Y. M. (2015). Magnesium doped ZnO nanostructures synthesis using citrus aurantifolia extracts: Structural and field electron emission properties. *Materials Express*, 5(3), 226-232.
- Rajabi, H. R., Naghiha, R., Kheirizadeh, M., Sadatfaraji, H., Mirzaei, A., & Alvand, Z. M. (2017). Microwave assisted extraction as an efficient approach for biosynthesis of zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and biological properties. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 1109-1118.
- Rajendra, R., Balakumar, C., Ahammed, H. A. M., Jayakumar, S., Vaideki, K., & Rajesh, E. (2010). Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(1), 202-208.
- Rajiv, P., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2013). Bio-Fabrication of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of Parthenium hysterophorus L. and its size-dependent antifungal activity against plant fungal pathogens. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 384-387.
- Ramesh, M., Anbuvaran, M., & Viruthagiri, G. J. S. A. P. A. M. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles using Solanum nigrum leaf extract and their antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 864-870.
- Rao, B. B. (2000). Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. *Materials Chemistry and Physics*, 64(1), 62-65.
- Reda, S. M. (2010). Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by sol–gel method and their application in dye-sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13(5-6), 417-425.
- Reetz, M.T. and Helbig, W., (1994). Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. SOC.* 116, 7401-7402.
- Sabir, S., Arshad, M., & Chaudhari, S. K. (2014). Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications. *The Scientific World Journal*.

- Sadaiyandi, K., Kennedy, A., Sagadevan, S., Chowdhury, Z. Z., Johan, M. R. B., Aziz, F. A., ... & Selvi, R. T. (2018). Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1-13.
- Salam, H. A., Sivaraj, R., & Venckatesh, R. (2014). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract. *Materials Letters*, 131, 16-18.
- Samanta, P. K., & Mishra, S. (2013). Wet chemical growth and optical property of ZnO nanodiscs. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124(17), 2871-2873.
- Samat, N. A., & Nor, R. M. (2013). Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus aurantifolia* extracts. *Ceramics International*, 39, S545-S548.
- Sangeetha, G., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2011). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2560-2566.
- Sannino, D., Vaiano, V., Sacco, O., & Ciambelli, P. (2013). Mathematical modelling of photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1-2), 56-60.
- Saraswathi, V. S., Tatsugi, J., Shin, P. K., & Santhakumar, K. (2017). Facile biosynthesis, characterization, and solar assisted photocatalytic effect of ZnO nanoparticles mediated by leaves of *L. speciosa*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 167, 89-98.
- Sarıbuğa, S. (2014). Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sasidharan, S., Raj, S., Sonawane, S., Sonawane, S., Pinjari, D., Pandit, A. B., & Saudagar, P. (2019). Nanomaterial synthesis: chemical and biological route and applications. In *Nanomaterials Synthesis* (pp. 27-51). Elsevier.
- Sathishkumar, G., Rajkuberan, C., Manikandan, K., Prabukumar, S., DanielJohn, J., & Sivaramakrishnan, S. (2017). Facile biosynthesis of antimicrobial zinc oxide (ZnO) nanoflakes using leaf extract of *Couroupita guianensis* Aubl. *Materials Letters*, 188, 383-386.
- Sayyah, M., Boostani, H., Pakseresht, S., & Malayeri, A. (2009). Efficacy of hydroalcoholic extract of *Rheum ribes* L. in treatment of major depressive disorder. *J Med Plants Res*, 3, 573-575.
- Selvam, N. C. S., Narayanan, S., Kennedy, L. J., & Vijaya, J. J. (2013). Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nano-particles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), 2157-2167.
- Senthilkumar, S. R., & Sivakumar, T. (2014). Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities. *Int J Pharm Pharm Sci*, 6(6), 461-465.
- Shaban, M., Mohamed, F., & Abdallah, S. (2018). Production and characterization of superhydrophobic and antibacterial coated fabrics utilizing ZnO nanocatalyst. *Scientific Reports*, 8(1), 1-15.

- Shabestarian, H., Homayouni-Tabrizi, M., Soltani, M., Namvar, F., Azizi, S., Mohamad, R., & Shabestarian, H. (2017). Green synthesis of gold nanoparticles using sumac aqueous extract and their antioxidant activity. *Materials Research*, 20(1), 264-270.
- Shah, R. K., Boruah, F., & Parween, N. (2015). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Camellia sinesis* and evaluation of their antimicrobial efficacy. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 4(8), 444-450.
- Shoeb, M., Singh, B. R., Khan, J. A., Khan, W., Singh, B. N., Singh, H. B., & Naqvi, A. H. (2013). ROS-dependent anticandidal activity of zinc oxide nanoparticles synthesized by using egg albumen as a biotemplate. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3), 035015.
- Sindhu, R. K., Kumar, P., Kumar, J., Kumar, A., & Arora, S. (2010). Investigations into the anti-ulcer activity of *Rheum ribes linn* leaves extracts. *Int J Pharm Pharm Sci*, 2(4), 90-3.
- Singh, A. K., Pal, P., Gupta, V., Yadav, T. P., Gupta, V., & Singh, S. P. (2018). Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc oxide quantum dots using *Eclipta alba*. *Materials Chemistry and Physics*, 203, 40-48.
- Singh, M., Singh, S., Prasad, S., & Gambhir, I. S. (2008). Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3(3), 115-122.
- Singh, P., Kumar, A., & Kaur, D. (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth*, 306(2), 303-310.
- Singh, R. P., Shukla, V. K., Yadav, R. S., Sharma, P. K., Singh, P. K., & Pandey, A. C. (2011). Biological approach of zinc oxide nanoparticles formation and its characterization. *Adv. Mater. Lett*, 2(4), 313-317
- Somiya, S., and Roy, R., (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bulletin of Material Science*.
- Steele, B. C. (Ed.). (1991). *Electronic ceramics*. Springer Science & Business Media.
- Sundrarajan, M., Ambika, S., & Bharathi, K. (2015). Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria. *Advanced Powder Technology*, 26(5), 1294-1299.
- Suresh, D., Nethravathi, P. C., Rajanaika, H., Nagabhushana, H., & Sharma, S. C. (2015). Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Cassia fistula* plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 446-454.
- Sutradhar, P., & Saha, M. (2016). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using tomato (*Lycopersicon esculentum*) extract and its photovoltaic application. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(5), 314-327.
- Tanaka, K., Padermpole, K., & Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, 34(1), 327-333.
- Thannasi, C., and Sadaiyandi, K. (2019). Synthesis of mg doped ZnO nanoparticles and its application in medical physics. 6(2).

- Thema, F. T., Manikandan, E., Dhlamini, M. S., & Maaza, M. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, *161*, 124-127.
- Thombre, R., Chitnis A., Kadam V., Bogawat Y., Colaco R., Kale A. (2014). A facile method for synthesis of biostabilized silver nanoparticles using *Eicchornia crassipes* water hyacinth (Mart.) Solms (water hyacinth). *Indian J. Biotechnol.* *13*, 337–341.
- Tiede, K., Boxall, A.B.A., Tear, S.P., Lewis, J., David, H., Hasselov, M. (2008). Detection and Characterization of Engineered Nanoparticles in Food and the Environment. *Food Additives And Contaminants*, *25*(7), 795-821.
- Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z., & Sun, X. L. (2007). Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. *Journal of materials processing technology*, *190*(1-3), 217-222.
- Tokay, B., & Erdem Şenatalar, A. (2011). Nanotanelerden silikalit-1 sentezinin mekanizmasının araştırılması. *İTÜ Dergisi/d*, *7*(5).
- Tolochko, N. K. (2009). History of nanotechnology. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*.
- Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., & Lin, H. M. (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of Materials Science*, *39*(11), 3647-3657.
- Ultav, G. (2014). Süperhidrofobik tekstil yüzeylerinin oluşturulması ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ünlü, C.G. (2018). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi. Nanoteknoloji 1, Nanoteknolojinin Temelleri, UNINANO, ISBN 978-975-6992-80-7 1.Baskı.
- Ünver, H. (2016). Nanomalzeme üretiminde iş sağlığı ve güvenliği risklerinin değerlendirilmesi. İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Ankara.
- Vanathi, P., Rajiv, P., Narendhran, S., Rajeshwari, S., Rahman, P. K., & Venckatesh, R. (2014). Biosynthesis and characterization of phyto mediated zinc oxide nanoparticles: a green chemistry approach. *Materials Letters*, *134*, 13-15.
- Vidya, C., Hiremath, S., Chandraprabha, M. N., Antonyraj, M. L., Gopal, I. V., Jain, A., & Bansal, K. (2013). Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Calotropis gigantea*. *Int J Curr Eng Technol*, *1*(1), 118-120.
- Vidya, C., Prabha, M. C., & Raj, M. A. (2016). Green mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of Rose Bengal dye. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *6*, 134-138.
- Vimala, K., Sundarraaj, S., Paulpandi, M., Vengatesan, S., & Kannan, S. (2014). Green synthesized doxorubicin loaded zinc oxide nanoparticles regulates the Bax and Bcl-2 expression in breast and colon carcinoma. *Process Biochemistry*, *49*(1), 160-172.
- Vinayagam, R., Selvaraj, R., Arivalagan, P., & Varadavenkatesan, T. (2020). Synthesis, characterization and photocatalytic dye degradation capability of *Calliandra haematocephala*-mediated zinc oxide nanoflowers. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *203*, 111760.

- Viswanatha, R., Venkatesh, T. G., Vidyasagar, C. C., & Nayaka, Y. A. (2012). Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle. *Archives of Applied Science Research*, 4(1), 480-486.
- Wang, F., Qin, X., Guo, Z., Meng, Y., Yang, L., & Ming, Y. (2013). Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures. *Ceramics International*, 39(8), 8969-8973.
- Wang, W. N., Purwanto, A., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., Chang, H., & Jang, H. D. (2008). Investigation on the correlations between droplet and particle size distribution in ultrasonic spray pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1650-1659.
- Wang, X., Song, J., Liu, J., & Wang, Z. L. (2007). Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 316(5821), 102-105.
- Wang, Y., Zhao, X., Duan, L., Wang, F., Niu, H., Guo, W., & Ali, A. (2015). Structure, luminescence and photocatalytic activity of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by auto combustion method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29, 372-379.
- Wang, Z.L. (2004), Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 829-858.
- Whang, T. J., Hsieh, M. T., & Chen, H. H. (2012). Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258(7), 2796-2801.
- Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A. A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., & Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), 641-645.
- Yalçın, K. A. (2010). Nanoteknoloji ve gıda sanayiinde uygulama alanları. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Yamamoto, O. (2001). Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7), 643-646.
- Yu, J., & Yu, X. (2008). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environmental Science & Technology*, 42(13), 4902-4907.
- Yusof, N. A. A., Zain, N. M., & Pauzi, N. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1132-1136.
- Yuvakkumar, R., Suresh, J., Nathanael, A. J., Sundrarajan, M., & Hong, S. I. (2014). Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications. *Materials Science and Engineering: C*, 41, 17-27.
- Zafar, S., Ashraf, A., Ijaz, M. U., Muzammil, S., Siddique, M. H., Afzal, S., ... & Mahboob, S. (2020). Eco-friendly synthesis of antibacterial zinc nanoparticles using *Sesamum indicum* L. extract. *Journal of King Saud University-Science*, 32(1), 1116-1122.
- Zahedi, M., Hojjati, M. R., Fathpour, H., Rabiei, Z., Alibabaei, Z., & Basim, A. (2015). Effect of *Rheum ribes* hydro-alcoholic extract on memory impairments in rat model

of Alzheimer's disease. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, 14(4), 1197.

Zare, M., Namratha, K., Thakur, M. S., & Byrappa, K. (2019). Biocompatibility assessment and photocatalytic activity of bio-hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles by *Thymus vulgaris* leaf extract. *Materials Research Bulletin*, 109, 49-59.

Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M., & York, D. (2007). Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticle Research*, 9(3), 479-489.

Zhuang, L., & Wong, K. H. (2008). Microstructure and optical properties of $MgxZn1-xO$ thin films grown by means of pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516(16), 5607-5611.

URL-1 Nanoteknolojinin Tarihi. (Mayıs 2011). <http://www.kuark.org/2011/05/nanoteknolojinin-tarihi/>, Erişim Tarihi: 02.05.2021.

URL-2 Nanokompozitler. (t.y.). http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_3.html, Erişim Tarihi: 02.05.2021.

URL-3 Nanopartiküller; Terapötik Amaçlı. (t.y.). <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanopartikuller-terepatik-amacl.html>, Erişim Tarihi: 02.05.2021.

URL-4 Eskier U. (6 Ekim 2017). Spektroskopi Nedir? https://www.makaleler.com/spektroskopi-nedir_(02.05.2021)

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. “Rheum Ribes L. (Işkın) Bitki Özütü Kullanılarak Yeşil Sentez ile Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi”. 2.International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020), 07-09 October 2020, GAZİANTEP.

Projeler

1. 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı; Yeşil Sentez ile Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Fotokatalitik ve Antibakteriyal Özelliklerinin Araştırılması, 1649B021907436, 2019-2020.
2. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü FBA-2020-3932 numaralı projesi; Yeşil Sentez ile Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Fotokatalitik ve Antibakteriyal Özelliklerinin Araştırılması, 2020-2021.

Ödüller

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