
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

Lycium barbarum L. EKSTRAKTI KULLANILARAK ZNO NANOYAPILARININ YEŞİL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK, ANTİMİKROBİYAL VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Büşra Zeyneb ALTINTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,

- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Büşra Zeyneb ALTINTAŞ

10/06/2024

Lycium barbarum L. EKSTRAKTI KULLANILARAK ZNO NANOYAPILARININ YEŞİL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK, ANTİMİKROBİYAL VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Büşra Zeyneb ALTINTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2024

ÖZET

Malzeme bilimi çalışmalarının en aktif alt alanlarından biri nanoteknolojidir. Optik, elektronik, çevre temizliği, kataliz, kozmetik ve tıp gibi birçok farklı endüstride metalik nanopartiküller sıklıkla kullanılmaktadır. Tek dağılımlı, toksik olmayan, yüksek saflıkta, oldukça kararlı ve makul fiyatlı metalik nanopartiküller üretmek için sentez metodolojilerinin geliştirilmesi, çeşitli uygulama alanları nedeniyle ivme kazanmıştır. Kimyasal ve fiziksel yöntemler çok dağılımlı, tekdüze olmayan, kararsız ve toksik nanopartiküller üretebilir; ayrıca sıklıkla tehlikeli maddelerin, karmaşık ekipmanların ve büyük miktarlarda enerjinin kullanılmasını gerektirirler. Bunun sonucunda alternatif yeşil sentez yöntemleri arayışının önemi artmıştır. "Goji berry" ya da "Kurt Üzümü"olarak da adlandırılan *Lycium barbarum* L, Çin ve Doğu Asya'da 2300 yıldır kullanılan oldukça besleyici bir bitkidir. *L.barbarum* L., çok çeşitli diğer kimyasal bileşenlerin yanı sıra karotenoidler, polisakkaritler, flavonoidler, amino asitler, vitaminler, betain, serebrosid ve eser mineraller içerir. Bitkilerle yeşil sentez mevcut olduğundan bu çalışmada *L.barbarum* L. bitki ekstraktının farklı konsantrasyonlarından üretilen ZnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bu tez çalışması, farklı konsantrasyonlarda goji meyvesi ekstraktı kullanılarak farklı kaynaklı çinko oksit (ZnO) nanoyapılarının uygun maliyetli ve çevre dostu yeşil sentez yöntemini rapor etmiştir. Optik, yapısal ve morfolojik özellikleri karakterize etmek için UV-Görünür Spektroskopi (UV-Vis) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile desteklenen alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. ZnO nanoyapılarının düzensiz şekilli bir toplanmaya ve konfigürasyona sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca yeşil sentezle üretilen ZnO nanoyapılarının *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 üzerinde güçlü bir antibakteriyel etki gösterdiği ayrıca antioksidan ve fotokatalitik aktivitelere sahip olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir.

Bilim Kodu : 20309 20312
Anahtar Kelimeler : ZnO nanoyapı, yeşil sentez, antioksidan etki, antimikrobiyal etki, fotokatalitik aktivite
Sayfa Adedi : 95
Danışman : Doç. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ

GREEN SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, PHOTOCATALYTIC, ANTIMICROBIAL AND ANTIOXIDANT ACTIVITIES OF ZNO NANOSTRUCTURES USING L*ycium barbarum* L. EXTRACT

(M. Sc. Thesis)

Büşra Zeyneb ALTINTAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

One of the most active subfields of materials science studies is nanotechnology. Metallic nanoparticles are frequently used in many different industries such as optics, electronics, environmental cleaning, catalysis, cosmetics and medicine. The development of synthesis methodologies to produce monodisperse, non-toxic, high purity, highly stable and affordable metallic nanoparticles has gained momentum due to their diverse application areas. Chemical and physical methods can produce nanoparticles that are polydisperse, non-uniform, unstable, and toxic; they also often require the use of hazardous materials, complex equipment, and large amounts of energy. As a result, the importance of searching for alternative green synthesis methods has increased. *Lycium barbarum* L., also called "Goji berry", is a highly nutritious plant that has been used in China and East Asia for 2300 years. *L.barbarum* L.contains carotenoids, polysaccharides, flavonoids, amino acids, vitamins, betaine, cerebroside, and trace minerals, among a wide variety of other chemical components. Since green synthesis is available in plants, in this study, the synthesis, characterization and biological activities of ZnO nanoparticles produced from different concentrations of *L.barbarum* L. plant extract were examined. This thesis study reported a cost-effective and environmentally friendly green synthesis method of different source zinc oxide (ZnO) nanostructures using different concentrations of goji berry extract. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) assisted by UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to characterize optical, structural and morphological features. ZnO nanostructures were discovered to have an irregularly shaped aggregation and configuration. In addition, studies have shown that ZnO nanostructures produced by green synthesis have a strong antibacterial effect on *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 and have antioxidant and photocatalytic activities.

Science Code : 20309 20312

Key Words : ZnO nanostructure, green synthesis, antioxidant effect, antimicrobial effect, photocatalytic activity

Page Number : 95

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında değerli bilgileri ve kıymetli tecrübeleri ile bana yol gösterici olan, beni her zaman destekleyip anlayışla yaklaşıp, motive eden, üzerimde çok büyük emeği bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Feyza ÖKE ALTUNTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca her türlü fedakarlığı, desteği ve anlayışı gösterip, çalışmalarıma katkıda bulunan hocam sayın Prof. Dr. Halit ALTUNTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmama değerleri önerileri ile katkıda bulunan, laboratuarının bütün imkanlarını çalışmalarım için sunan hocam sayın Prof. Dr. Hakan ÇOLAK'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam kapsamında yapılan XRD ölçümlerinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarıma yaptığı değerli önerileri ve fikirlerinden dolayı sayın hocam Doç. Dr. Yunus ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım. Antimikrobiyal deneylerimde mikroorganizma teminindeki yardımlarından dolayı hocam sayın Arş. Gör. Dr. Meryem Burcu KÜLAHCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yanımda olduklarını her daim hissettiğim, bugünlere gelmemi sağlayan, hedeflerime ve hayallerime her zaman saygı duyup beni maddi ve manevi sürekli destekleyen yanımda olan değerli aileme; başta canımın içi annem Emine ALTINTAŞ'a, değerli babam İsmail ALTINTAŞ'a ve biricik abim Muhammed Furkan ALTINTAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum, laboratuvar çalışmalarımda emeği olan değerli arkadaşım Selin SARITAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince aldığım BİDEB 2210-Yurt içi yüksek lisans bursundan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam FYL-2024-9353 nolu BAP projesi ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Proje kapsamında XRD hizmet alımlarının yapıldığı Gazi Üniversitesi FOTONİK araştırma ve uygulama merkezi ve SEM hizmet alımlarının yapıldığı Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na (ÇANKAM) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

RESİMLERİN LİSTESİ x

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 5

2.1. Nanoteknoloji Nedir? 5

2.2. Nanoteknoloji Kullanım Alanları 5

2.3. Nanopartikül Nedir? 6

2.4. Nanopartikül Türleri 7

2.4.1. Metal oksitler 8

2.5. Nanopartikül Sentez Türleri 10

2.5.1. Kimyasal sentez 11

2.5.2. Fiziksel sentez 12

2.5.3. Biyolojik sentez (Yeşil sentez) 13

2.6. Nanopartiküllerin Antibakteriyel Madde Olarak Kullanılması 15

2.7. Nanopartiküllerin Antioksidan Madde Olarak Kullanılması 17

2.8. Nanopartiküllerin Fotokatalizör Olarak Kullanılması 18

2.8.1. Metilen mavisi boyasının bozulması 20

2.9. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Yöntemleri 21

Sayfa

2.9.1. Yapısal analiz yöntemleri 22

2.9.2. Optik analiz yöntemleri 24

2.10. *Lycium barbarum* L. 25

3. MATERYAL VE METOT 29

3.1. Materyal 29

3.1.1. Bitki Materyali 29

3.1.2. Kimyasallar 29

3.2. Metot 30

3.2.1. Bitki ekstaktının hazırlanması 30

3.2.2. ZnO nanopartiküllerinin sentezi 30

3.2.3. Elde edilen nanoyapıların krakterizasyonu 31

3.2.4. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi 33

3.2.5. Antioksidan aktivitenin belirlenmesi 35

3.2.6. Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi 35

3.2.7. İstatistiksel analizler 36

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 37

4.1. UV-Vis analizi 37

4.2. Morfolojik analiz 41

4.3. Kristal Yapı Analizi 49

4.4. ZnO Nanoyapılarının Antimikrobiyal Aktiviteleri 56

4.4. ZnO Nanoyapılarının Antioksidan Aktiviteleri 64

4.4. ZnO Nanoyapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri 68

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 79

KAYNAKLAR 81

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ 95

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. Nanopartikül türleri 8

Resim 2.2. Çinko oksitin wurtzite yapısı 9

Resim 2.3. Kurt üzümü meyvesi dalında görünümü 26

Resim 3.1. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) 32

Resim 3.2. UV ölçümleri sırasında örneklerin manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyoya tabii tutulması 32

Resim 3.3. UV ölçümlerinin yapıldığı spektrometrik cihaz 33

Resim 3.4. X-ışını Kırınım (XRD) Sistemi 33

Resim 3.5. Antimikrobiyal deneyi sırasında bakteri ekimi ve petri düzenlenmesi..... 34

Resim 3.6. Fotokatalitik deneyinde kullanılan UV lamba kabini ve kabin karıştırıcısı .. 36

Resim 4.1. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... 42

Resim 4.2. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... 43

Resim 4.3. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... 44

Resim 4.4.. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... 45

Resim 4.5. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi 61

Resim 4.6. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi 62

Resim 4.7. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi 62

Resim 4.8. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi 63

Resim 4.9. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan ZnO NP'li çözeltilerin DPPH ile karışımı sonrasında oluşan renk değişimi..... 66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Nanopartikül sentez yöntemleri, avantajları ve dezavantajları 14

Çizelge 4.1. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen örgü parametreleri 53

Çizelge 4.2. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen örgü parametreleri 53

Çizelge 4.3. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen yapısal parametre değerleri 56

Çizelge 4.4. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen yapısal parametre değerleri..... 56

Çizelge 4.5. Farklı Zn kaynaklarının ve farklı konsantrasyonlarda L.barbarum L. bitki ekstraktının *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı zone oluşumu (mm) 63

Çizelge 4.6. *L.barbarum* L.'nin farklı konsantrasyonları ve farklı çinko kaynaklarının DPPH radikal temizleme aktivitesi IC_{50} (mg/ml) 65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. *L.barbarum* L. özütü kullanılarak yeşil sentez ZnO nanopartiküllerinin hazırlanmasına yönelik şema 31

Şekil 4.1. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin UV-Vis geçirgenlik eğrileri…. 37

Şekil 4.2. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin UV-Vis geçirgenlik eğrileri…... 38

Şekil 4.3. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin Tauc band-aralığı eğrileri… 39

Şekil 4.4. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin Tauc band-aralığı eğrileri…. 39

Şekil 4.5. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları..... 46

Şekil 4.6. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları..... 47

Şekil 4.7. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları..... 48

Şekil 4.8. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları..... 49

Şekil 4.9. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenleri……..... 50

Şekil 4.10. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenleri...…. 50

Şekil 4.11. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenlerinin 3-Boyutlu gösterimi..... 51

Şekil 4.12. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenlerinin 3-Boyutlu gösterimi…..... 52

Şekil 4.13. Test edilen tüm örneklerin (%) DPPH giderim aktivitesi … 65

Şekil 4.14. Metilen mavisinin ZnO NP katalizörüyle fotokatalitik aktivitesi (%)……. 68

Şekil 4.15 UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı L.barbarum L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları..... 73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
°C	Santigrat derece
eV	Elektrovolt
g	Gram
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
L	Litre
meV	Milyonvolt
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
µm	Mikrometre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CFU	Koloni oluşturan birimler
DPPH	2,2-Difenil-1-pikril-hidrazil-hidrat
EDX	Elektron dağıtıcı x-ışını
FE-SEM	Alan emisyonlu elektron mikroskobu
IC_{50}	Yarı maksimum inhibitör konsantrasyonu
LB	*Lycium barbarum L.*
MB	Metilen mavisi
NaOH	Sodyum hidroksit
NP	Nanopartikül
ROS	Reaktif oksijen türleri

Kısaltmalar	Açıklamalar
TEM	Transmisyon (Geçirimli) elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-görünür spektroskopisi
ZnAc	Çinko asetat dehidrat
ZnN	Çinko nitrat heksahidrat
ZnO	Çinko oksit
XPS	X-Işını fotoelektron spektrometresi
XRD	X-ışını kırınımı

,

1. GİRİŞ

Boyutu 100 nm'den küçük, 1 nm'den büyük olan ve en az bir boyutu olan partiküller nanopartikül olarak adlandırılmaktadır. Nanoteknoloji ise, nano yapıları oluşturmak için uygun boyuttaki nanoparçacıkları kullanıp işleyebilen bir bilim dalıdır. Nanopartiküllerin farklı türleri vardır ve bunların tarım, tekstil, tıp, kozmetik, çevre bilimi, elektronik, enerji üretimi ve optik gibi farklı alanlarda çeşitli uygulamaları olduğu bildirilmiştir. Bilinen nanopartiküllerden bazıları çinko oksit nanopartikülleri (ZnONP'ler), gümüş nanopartikülleri (AgNP'ler), bakır nanopartikülleri (CuNP'ler), altın nanopartikülleri (AuNP'ler), seryum oksit nanopartikülleri (CeO_2NP'ler) ve titanyum oksit nanopartikülleridir (TiO_2NP'ler) (El Shafey, 2020).

Çeşitli disiplinlerdeki sayısız uygulamaları ve ilgi çekici özellikleri nedeniyle çinko oksit nanoyapıları, önemli bir metal oksit türüdür. Çok işlevli morfolojik, kimyasal ve fotonik özelliklerinden dolayı çinko oksit (ZnO), en çok ilgi gören n-tipi yarı iletken metal oksit malzemelerden biridir (Thema ve diğerleri, 2015). Yaygın olarak kullanılan diğer metal oksitlerle karşılaştırıldığında ZnO daha iyi esneklik, kimyasal, termal stabilite ve daha uzun raf ömrü sunar (Belver ve diğerleri, 2018).

Nanopartiküllerin üretimi için fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler, biyolojik-yeşil yöntemler olarak sınıflandırılan farklı yöntemler vardır. Fiziksel yöntemlerde moleküler çekim kuvvetleri, fiziksel kuvvetlerin birbirlerine çektikleri kısmıdır ve termal ve kinetik olarak kararlı, iyi tanımlanmış yapıya sahip daha büyük moleküller oluşturur. Fiziksel yöntemler, büyük yer kaplayan makineler aracılığıyla yüksek basınç ve sıcaklık yönetimi ile nanopartiküllerin üretimi için maliyetli ekipmanlar gerektirir ve nanopartiküllerin üretimi için uygun maliyetli değildir (Timothy ve diğerleri, 2011). Kimyasal yöntemlerle nanopartikül üretimi, gerçekleştirilen reaksiyon sırasında saflaştırma ve sıcaklık yönetimine yönelik çok sayıda işlemi içerir. Kimyasal yöntemlerde, çevre ve reaksiyonu gerçekleştiren kişinin sağlığı için tehlikeli olabilecek toksik kimyasalların kullanımı ve nanopartiküllerin üretimi için doğrudan birçok kimyasal reaksiyon gerçekleştirilir. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerde başlıca toksik ve tehlikeli kimyasallar kullanıldığından nanopartikül üretimi için çevre dostu yöntemlerden yararlanılmalıdır (Poovathinthodiyil Raveendran ve diğerleri, 2003).

Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretimi yüksek maliyetlidir ve kimyasalların doğası gereği toksiktirler. Saflaştırma işlemi yüzde 100 saflık sağlayamadığı için zararlıdır. Çevre dostu yaklaşım, uygun bir alternatif sağlamaktadır ve nanopartiküllerin biyolojik bileşenler kullanılarak üretilmeleri anlamına gelmektedir (Timothy ve diğerleri, 2011).

Şu anda gıda endüstrisinde kullanılan antibakteriyel maddeler organik ve inorganik reaktifler olarak iki kategoriye ayrılabilir. Organik malzemelerle karşılaştırıldığında inorganik antibakteriyel reaktifler yüksek sıcaklık ve basınçta daha stabildir (Sawai, 2003).

İnorganik antibakteriyel malzemelerden biri olan çinko oksit (ZnO) gibi metal oksitler, yalnızca zorlu işleme koşulları altında stabil olmaları nedeniyle değil, aynı zamanda insanlar ve hayvanlar için genel olarak güvenli malzemeler olarak kabul edilmeleri nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Özellikle boyutları 100 nm'den küçük olan metal oksitlerden üretilen nanopartiküller, mikro veya makro boyutlu partiküllerin sahip olmadığı özel özellikleri (örn. küçük partikül boyutu, geniş yüzey alanı) nedeniyle antimikrobiyal aktivite sergiler (Rani ve diğerleri, 2019).

Goji berry ya da Kurt üzümü ismiyle bilinen *Lycium barbarum* L. (*L.barbarum* L.) Çin, Tibet ve Asya'nın diğer bölgelerinde yetişen bir çalı bitkisidir. *Solanaceae* familyasının bir üyesi olup 1-2 cm uzunluğunda, canlı turuncu-kırmızı küremsi meyvelere sahiptir. Asya ülkeleri olgun meyvelerini fonksiyonel gıda ve geleneksel bitkisel ilaç olarak kullanmaktadır (Amagase ve Farnsworth, 2011).

Bilindiği kadarıyla goji berry meyve ekstraktının metalik nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanımına ilişkin yapılan gümüş ve altın nanopartikülleri ile yapılan çalışmalar vardır (Dong ve diğerleri, 2017; David ve diğerleri, 2023). Çinko Oksit nanopartikülü ve goji meyvesinin birlikte çalışıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu tez çalışması alanında ilk kez çalışılacaktır.

Bu çalışmada, farklı çinko kaynakları olan çinko asetat dehidrat ($Zn(Ac)_2.2H_2O$) ve çinko nitrat heksahidrat $Zn(NO_3)2.6H_2O$ kullanılarak yeşil sentez yoluyla *L.barbarum* L. 'un farklı konsantrasyonlarından (%5, %10 ve %20) literatürde ilk kez olacak şekilde ZnO nanoyapılarının oluşturulması amaçlanmıştır. Ortaya çıkan nanoyapılar çeşitli teknikler ile

(UV, SEM ve XRD) karakterize edilmiş ve ZnO nanoyapılarının *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) bakteri türlerine karşı antimikrobiyal etkisine bakılıp, antioksidan ve fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanoteknoloji Nedir?

Nano, Yunanca "cüce" anlamına gelen "nano" ön eki ile fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir. G. Madhumitha ve S. M. Roopan (2013), nanoteknolojinin moleküler ölçüde maddeyi inceleme yeteneğine sahip olduğunu söylemektedir. "Nanoteknoloji" terimi, fizik, kimya, biyoloji, tıp, mühendislik ve malzeme bilimi gibi farklı alanlarda yeni malzemelerin ve uygulamaların geliştirilmesini ifade eder. Nano boyuttaki yapılar, sistemler ve teknolojiler sayesinde artık tamamen yeni özelliklere ve işlevlere sahip malzemeler üretilebilmektedir (Madhumitha ve Roopan, 2013). Aynı malzemenin optik, mekanik, elektriksel ve renksel özellikleri nano, makro ve mikro boyutlarda farklı olabilmektedir. Nano boyutta, makro boyutta görünmeyen bazı özellikler görülebilmektedir. Bunun temel nedeni olarak öne sürülen yargı, makro boyutların sürekli olmasına rağmen nano boyutta bunun olmaması ve malzemenin yüzey alanı-hacim oranının azalmasıdır. Düşük moleküler ağırlıklı malzemeler, daha yüksek yüzey alanı-hacim oranları kullanılarak oluşturulabilmektedir (Vladimir, 2007). Günümüzde nanoteknoloji, daha küçük, daha hafif, daha kaliteli, daha dayanıklı ve daha ucuz cihazlar üretmek için kullanılabilmektedir. Bu ürünler, azaltılmış malzeme kullanımı, enerji tasarrufu, maliyet etkinliği, kolay nakliye, artan fonksiyonellik ve kullanım kolaylığı gibi üretim avantajlarına sahiptir (Hulla ve diğerleri, 2015).

2.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Günümüzde, nanoteknolojinin çok sayıda farklı alandaki potansiyel kullanımı artmaktadır. İnsan vücudu ile direkt temas eden (şampuan, sabun, diş macunu vb.) maddelerin içeriğinde ve üretim sürecinde sıklıkla kullanılmasından ilaç şirketleri, tıp, gıda, tarım, inşaat, elektronik ve otomobil sektörüne kadar uzun ve çeşitli birçok alanda kullanılmaktadır (Nasrollahzadeh ve diğerleri, 2018).

Daha büyük ve daha fazla bilgiyi yönetebilen daha hızlı, daha küçük ve taşınabilir sistemler, nanoteknolojinin yardımıyla geliştirilebilir. Bu, veri işleme ve depolama

yeteneğini artırmaktadır dolayısıyla nanoteknolojinin elektronik ve teknolojik alanlarda kullanımı oldukça yaygındır (Erkoç, 2012).

İlaç taşıyıcıları ve hedefe yönlendirilmiş tedaviler, nanoteknoloji kullanılarak yapılmaktadır. Günümüzde insan sağlığını ciddi şekilde tehdit eden hastalıklar arasında diyabet, kanser, parkinson ve alzheimer gibi birçok hastalık bulunmaktadır ve bu hastalıkların doğru teşhis edilmesi ve tedavisi çok önemlidir. Bu noktada, nanoteknoloji kullanılarak oluşturulan nano ölçek seviyesindeki nanosensörler ve nanoparçacıklar, doğru tanı ve hızlı tedavi için kritik öneme sahiptir (Nikalje, 2015).

Gıda endüstrisinin, temel üretiminden başlayarak üretimin her aşamasında, nanoteknolojinin, yeni formülasyonlar ve daha iyi mahsul uyumu gibi pestisit etkinliği ve dağıtımındaki gelişmeler sayesinde etkilenmesi beklenmektedir (dos S. Silva ve diğerleri, 2011).

Nanoteknoloji, temiz suya erişim sorununu çözmede potansiyel bir çözüm sunmaktadır. Nanoteknoloji, yüzey suyu, yeraltı suyu ve atık su gibi çeşitli kirlenmiş su kaynaklarını temizlemek için zehirli metal iyonları, organik ve inorganik çözünmüş maddeler ve mikroorganizmalar gibi kirlilik kaynaklarına karşı etkili bir çözüm sunmaktadır (Nasrollahzadeh ve diğerleri, 2018).

Nanomateryallerin, özellikle fotokatalizör olarak güneş ışığını kullanarak suyu ayrıştırma yeteneğine yönelik çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Ek olarak, nanopartiküllerin güneş pillerinin enerji üretme kapasitesini artırmaya yönelik çalışmalar da devam etmektedir (Kulkarni, 2015).

2.3. Nanopartikül Nedir?

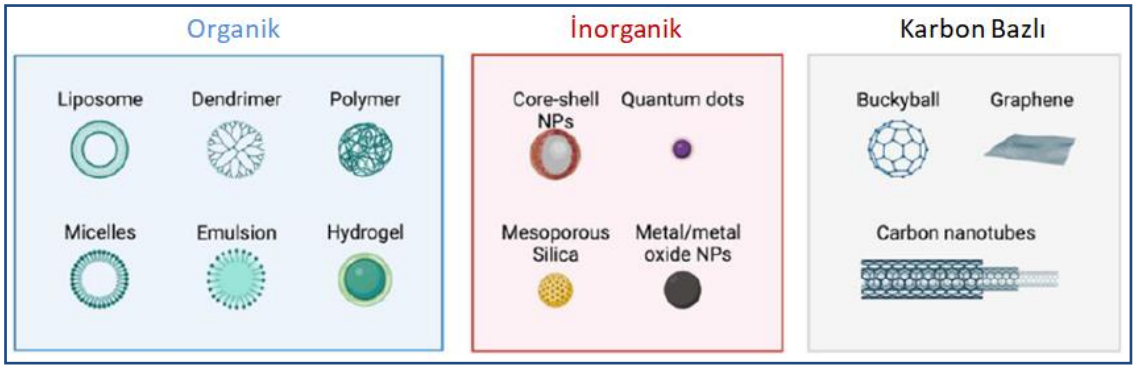
Nanopartiküller, boyutları 1 ila 100 nanometre arasında olan parçacıklar veya malzemelerdir. Karbon, metal, metal oksitler veya organik maddelerden oluşurlar (Callegari ve diğerleri, 2003). Nanopartiküllerin boyutu küçük yüzey/hacim oranı büyüktür. Bu geniş yüzey alanı/hacim oranı, optik özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olur, elektronlarını sınırlandırmalarını sağlar ve sonuç olarak kuantum etkilerinin kolayca

tespit edilmesini sağlar (Carlson ve diğerleri, 2008). Nanopartiküllerin farklı türleri vardır ve bunların tarım, tekstil, tıp, kozmetik, çevre bilimi, elektronik, enerji üretimi ve optik gibi farklı alanlarda çeşitli uygulamaları olduğu rapor edilmiştir. Nanomalzemeler, nanoölçekli parçacıklar, nanoboyutlu parçacıklar, nanoboyutlu malzemeler, nano-nesneler ve nanoyapılı malzemeler gibi birçok farklı terim nanopartikülleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Vidya ve diğerleri 2013). Kristal yapıları nedeniyle nanopartiküller yüksek yüzey alanı/hacim oranına, daha düşük erime noktasına ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Nanopartiküllerin uygulama alanları çok sayıdadır: kimya, sağlık sektörü, gıda işleme, nanoteknoloji, uzay araştırmaları ve kozmetik endüstrisini içermektedir (Goyal ve diğerleri, 2019).

Nanopartiküller, nanoteknolojinin temel bileşenleri olan geniş bir kimyasal çeşitlilik ve çeşitli esneklikte formlarda üretilebilir. Günümüzde, metal, metal alaşımları, seramik, polimer veya bunların karışımlarından çeşitli morfolojilere sahip nano bileşenler üretilmektedir. Bu parçacıklar çekirdek-kabuk, katkılı, düzgün, biçimli, küresel, çubuk şeklinde ya da çok yüzlü olabilir. Bu geniş yelpazede bulunan nano sağlık sorunları için istenilen özellikleri taşıyan sayıların tasarımı ve çeşitleri çok çeşitlidir (Hartland, 2006).

2.4. Nanopartikül Türleri

Literatürde çeşitli nanopartikül türleri ile ilgili sayısız araştırma çalışması bulunmaktadır. Nanopartiküller organik, inorganik ve karbon bazlı olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilirler (Resim 2.3). Organik nanopartiküller, lipitler, polimerik yapılar ve dendrimerler gibi nanopartiküller içerirken inorganik nanopartiküller, metal/metal oksitler, mezogözenekli silika, çekirdek-kabuk yapıları ve kuantum noktaları içerir. Bunlara ek olarak karbon nanotüpler ve grafen oksit nanopartikülleri farklı karbon dizilişlerine sahip oldukları için karbon bazlı nanopartiküller altında sunulabilmektedir (Sircar ve diğerleri, 2022).



Resim 2.1. Nanopartikül türleri (Hüseyin Şengönül, 2020)

2.4.1. Metal oksitler

Malzeme biliminde ve katı hal fiziğinde, metal oksitler çok çeşitli özelliklere sahip malzemelerdir. Metal oksitler, kataliz, enerji depolama ve dönüştürme, seramik üretimi, duyusal uygulamalar ve elektronik cihazlar dahil olmak üzere çok sayıda alanda kullanılır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri, farklı endüstriyel ve teknolojik ihtiyaçlara göre değiştirilebilir. Sonuç olarak, metal oksitler, işlevsel malzemelerin keşfi ve tasarımı için heyecan verici bir araştırma ve geliştirme alanıdır. Nanoteknoloji uygulamalarında, altın, gümüş, bakır, zirkonyum, kadmiyum, magnezyum, alüminyum, demir, titanyum, platin, paladyum gibi metallerin yanı sıra TiO2, ZnO, Cu2O, Fe3O4, gibi metal oksitlerinin kullanılması yaygındır (Niederberger, 2007).

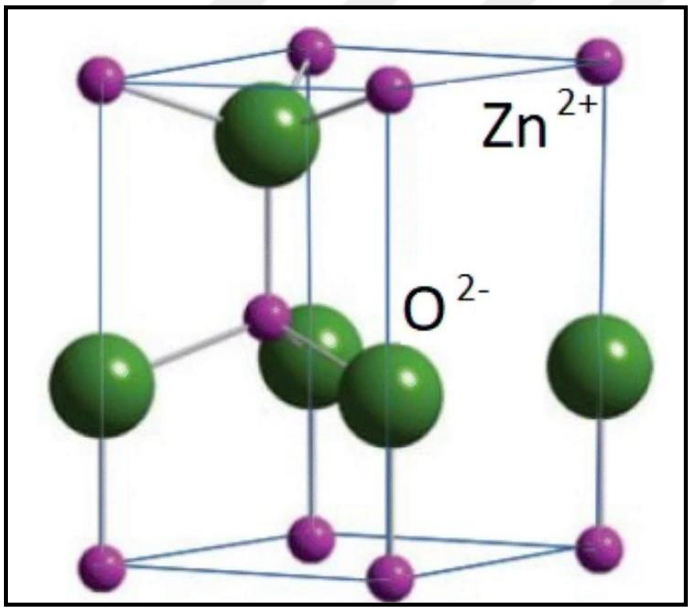
Metaller, küçük boyutları ve geniş spesifik yüzey alanları nedeniyle nanopartiküller için çok iyidir (Carlson ve diğerleri, 2008). Esas olarak bitkilerin ham ekstraktlarında çok sayıda ikincil metabolit bulunur. Bunlardan bazıları fenolik asitler, flavonoidler, alkaloidler ve terpenoidlerdir. Bu ikincil metabolitler, metalik nanopartikülleri oluşturan metal iyonlarının biyolojik olarak indirgenmesi için kullanılır. Metalik nanopartiküller antidiyabetik, antioksidatif, antikanser, antimikrobiyal, antioksidan ve antiinflamatuar özelliklere sahiptir (Esteban ve diğerleri, 2009).

Nanomalzemeler arasında metalik nanopartiküller, optik, elektronik, çevresel iyileştirme, kataliz, kozmetik ve tıp gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama yelpazesi sağlayan spesifik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Takci ve diğerleri, 2023). Bunların çok çeşitli kullanımları, yüksek saflıkta, oldukça kararlı, tek dağılımlı, zararsız ve

uygun fiyatlı metalik nanopartiküller elde etmek için sentez stratejilerinin geliştirilmesine olan ilgiyi güçlü bir şekilde artırmıştır.

Çinko oksit

Çeşitli disiplinlerdeki sayısız uygulamaları ve ilgi çekici özellikleri nedeniyle çinko oksit nanoyapıları, önemli bir metal oksit türüdür. Çok işlevli morfolojik, kimyasal ve fotonik özelliklerinden dolayı çinko oksit (ZnO), en çok ilgi gören n-tipi yarı iletken metal oksit malzemelerden biridir (Thema ve diğerleri, 2015). Yaygın olarak kullanılan diğer metal oksitlerle karşılaştırıldığında ZnO daha iyi esneklik, kimyasal ve termal stabilite ve daha uzun raf ömrü sunar (Belver ve diğerleri, 2018). Son araştırmalarda ZnO, CuO(Bakır Oksit) ve TiO_2 (Titanyum Dioksit) dahil çok sayıda metal oksit üretimi sağlanmıştır. Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri, güvenli, basit ve ucuz sentezlerinin yanı sıra optik, elektronik ve biyolojik bilimlerdeki uygulamaları nedeniyle en yaygın kullanılan sentetik metal oksitlerdir (Agarwal ve diğerleri, 2017).



Resim 2.2. Çinko oksitin wurtzite yapısı (Barzinjy ve Azeez, 2020)

Doğrudan geniş bir aralığa (3,37 eV, 387 nm, derin mor/sınır ultraviyole (UV)) büyük eksiton bağlama enerjisine (60 meV) ve wurtzite yapısına (Resim 2.2) sahip olan çinko oksit (ZnO), muazzam bilimsel ve teknolojik ilgiye sahip önemli bir yarı iletkendir. Son yıllarda çok sayıda cazip özelliğe sahip, çok aranan, çok görevli bir metal oksit haline

gelmiştir (Huang ve diğerleri, 2001). Farklı optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle görünür ve yakın ultraviyole spektrum bantlarında çalışan optoelektronik uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Konenkamp ve diğerleri, 2002). Güneş pilleri, UV ışık yayan cihazlar, gaz sensörleri, fotokatalizörler ve ilaç, kozmetik endüstrileri dahil olmak üzere çok sayıda ticari sektör, ZnO nanopartiküllerinden yoğun bir şekilde yararlanmaktadır (Li ve diğerleri, 2007). Ayrıca, metal nanopartiküller UV-görünür yüzey plazmon rezonans emilimi sergiler. Toksik olmaması ve kendi kendini temizlemesinin yanı sıra (Yadav ve diğerleri, 2006), aynı zamanda dermatolojik, antibakteriyel, ciltle uyumludur ve güneş koruyucu ve diğer biyomedikal uygulamalarda UV engelleyici olarak kullanılır (Deepti ve diğerleri, 2006).

2.5. Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Nanopartiküllerin sentezi aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleşmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar, büyük makroskobik partikül üretimi için nanopartikül üretimine yönelik çeşitli fiziksel yöntemleri içerir. Başlangıçta büyük ölçekli ürünlerin sentezlenmesini ve daha sonra çeşitli deformasyonlar yoluyla nano boyuta indirilmesini kapsamaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşım, aşağıdan yukarıya yönteme kıyasla nanopartikülleri sentezlemek için daha fazla enerji gerektirir. Ayrıca fiziksel yöntemler kullanılarak küçük boyutlu nanopartiküllerin üretilmesi ve nanopartiküllerin morfolojisinin kontrol edilmesi sınırlıdır. Ancak aşağıdan yukarıya yaklaşım daha kabul edilebilir ve etkili bir yöntemdir (Saif ve diğerleri, 2016). Aşağıdan yukarıya tekniği ise atomik bileşenlerden nanopartiküllerin kendi kendine düzenlenme yoluyla sentezini içermektedir (Timothy ve diğerleri, 2011). Aşağıdan yukarıya yaklaşım kimyasal reaksiyonları içerir. Bu yöntemde, reaksiyon öncüllerinin varyasyonları ve sıcaklık ve pH gibi farklı reaksiyon koşulları, istenen morfolojiyi elde ederken nanopartiküllerin boyutunu ve şeklini etkileyebilir. Bu nedenle, aşağıdan yukarıya yaklaşımda nanopartiküllerin morfolojisinin kontrol edilmesi daha iyidir. Bu sentez yöntemlerine ek olarak son yıllarda çeşitli mikroorganizmaları ve bitkileri kullanan biyolojik sentezde ön plana çıkmaktadır. Özetle nanopartiküllerin hazırlanmasında, genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik yaklaşımlar kullanılmaktadır (Çizelge 2.1).

2.5.1. Kimyasal sentez

Aşağıdan yukarıya metoduna dayalı olarak nanopartiküllerin üretimi için çeşitli kimyasal reaksiyonlar ve yöntemler geliştirilmiştir. Sol-jel işleme, hidrotermal sentez, birlikte çökeltme, termal ayrıştırma ve mikroemülsiyon yöntemleri aşağıdan yukarıya yaklaşımı temel alan tekniklerden bazılarıdır. Kimyasal sentez yoluyla elde edilen tüm bu yollar, birçok farklı araştırma alanı için farklı türdeki nanoparçacıkların sentezlenmesine yönelik ortak bir yöntem oluşturmak için kullanılmıştır (Rane ve diğerleri, 2018).

Sol-jel işlemi nanopartiküllerin sentezinde sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bulunan organik solventler kullanılır. Bu yöntemde metalik alkoksitlerden veya organometalik öncüllerden elde edilen sol (kolloidal süspansiyon), jel (sıvı jelatin formu) malzeme üretmek için faz dönüşümlerinden geçer. İlk olarak, pH'a bağlı ortamda metalik alkoksitler ve su arasındaki kimyasal reaksiyon, metalik alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşması yoluyla meydana gelir. Daha sonra metalik alkoksit içeren reaksiyon içerisindeki solvent uygun ısıtma ile kurutularak uzaklaştırılır ve son ürün elde edilir. Kontrol edilebilir yapılar elde edilmesi yöntemin en büyük avantajıdır (Rajaeiyan ve Bagheri, 2013).

Hidrotermal sentez uzun yıllardır kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Mikro gözenekli kristallerin, iyonik iletkenlerin, lüminesans fosforların ve nanomateryallerin sentezinde başarıyla kullanılmıştır. Sulu ortamda yüksek basınç ve sıcaklık gereklidir. Esasen, yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücülerin ve çeşitli yüzey aktif madde türlerinin kontrollü bir ortamda kullanımını içeren çözelti reaksiyonuna dayalı bir yaklaşımdır. Reaktanlar önce sulu ortamda çözülür, daha sonra sıcaklık farkından dolayı iyonlar ayrılır ve son olarak çözünen malzeme büyüyerek nanomalzemeler üretilir. Minimum malzeme kaybı sağlanır, oluşturulan nanomalzemeler yüksek sıcaklıklarda kararsızdır (Yang ve Park, 2019).

Birlikte çökeltme yöntemi, manyetik nanopartiküllerin sentezi için başka bir klasik yöntemdir. Oda sıcaklığı koşullarında kullanıldığında organik çözücüler kullanılır. Metal iyonlarının (örneğin Fe^{+2} veya Fe^{+3}) çökelmesi, metal iyon çözeltisine bir baz (örneğin sodyum hidroksit (NaOH) eklenerek sağlanabilir. Bu yöntemin uygulanması daha kolaydır

ancak boyut ve morfolojinin kontrolü diğer yöntemlere göre nispeten düşüktür. Uygulaması diğer metotlara göre daha kolaydır (Huang ve diğerleri, 2019).

Termal ayrıştırma yöntemi, nanopartiküller üretmenin başka bir kimyasal yoludur. Ancak bu yöntem, istenen nanopartiküllerin yığından oluşturulabildiği yukarıdan aşağıya yaklaşımın bir parçasıdır. Yüksek sıcaklıkların (200-300 °C) kullanılması ve daha uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Bu yöntemde, metal iyonları ve yüzey aktif maddelerden oluşan bir karışımın yüksek sıcaklıklarda bozunması sonucu manyetik nanopartiküller üretilir. Bu işlem sonunda üretilen nanopartiküller özelliksiz ve tek dağılımlıdır ayrıca dar boyut dağılımına sahiptir. Bu yöntemin kullanılması diğer yöntemlere göre daha fazla enerji gerektirir ancak daha yüksek miktarda verim de elde edilir (Odularu, 2018).

Mikroemülsiyon tekniği, misellerde yağ ve su karışımını içeren bir yöntemdir. Misellerdeki nanopartiküllerin sentezlenmesi için belirli kurallara ihtiyaç vardır. İlk olarak, boş olmayan iki misel arasında bir çarpışma meydana gelir ve çözünen maddenin tamamı bir misel içine aktarılır ve boş misel oluşur, reaktanların nanodamlacıklar arasında değişimi, iki misel arasındaki füzyon reaksiyonu daha sonra gerçekleştiğinde meydana gelir ve çekirdeklenme reaksiyonu, miselin oluşumundan önce gerçekleşir. Bu durumda nanopartikül oluşumu olan reaksiyon büyümesi, reaksiyon öncüleri, sıcaklık ve pH gibi farklı parametrelerle kontrol edilebilir. Üretilen nanopartiküller farklı olabilirken reaksiyonun uygulanması zordur (Malik ve diğerleri, 2012).

2.5.2. Fiziksel sentez

Fiziksel üretim, yukarıdan aşağıya yaklaşımı olarak da bilinen "top-down" yöntemini kullanır. En yaygın fiziksel üretim teknikleri arasında eriyik karıştırma, lazer uygulamaları, yüksek enerjili bilyeli değirmenler, fiziksel buhar biriktirme, soy gaz yoğunlaştırma ve elektro püskürtme yer alır. Fiziksel işlemlerde, atmosferik basınç altında bir tüp fırını kullanarak metalik nanoparçacıkların buharlaşması ve yoğuşması tipik olarak gerçekleşir. Bununla birlikte, kullanılan tüp fırını büyük bir alan kaplar, çok fazla elektrik tüketir, kaynak malzemenin çevresindeki sıcaklığı yükseltir ve termal kararlılığa ulaşmak için çok zaman gerektirir (Behzad ve diğerleri, 2021).

2.5.3. Biyolojik sentez (Yeşil sentez)

Nanopartiküllerin sentezi, biyolojik, fizyolojik veya kimyasal yollarla mümkündür. Biyolojik kökenli sentez yöntemlerine büyük ilgi gösterilmektedir. Bunun nedeni, biyolojik metotların zararlı kimyasallar içermemesi ve çevre dostu uygulamalar içermesidir. Birçok araştırma, biyolojik sentezden elde edilen nanopartiküllerin diğer yöntemlerden elde edilenlere göre daha çevre dostu olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, biyolojik yöntemlerle sentezde bitkisel kaynakların kullanımı hızlanmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2020).

Yeşil sentez prensiplerinin amacı, nanomateryallerin üretim ve kullanımının çevreye olan etkilerini azaltmaktır. Bu yöntem, güvenli ve çevre dostu nanomateryallerin oluşturulması yoluyla insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılmasını sağlar. Bu, nanoteknolojinin toplumda daha fazla kabul görmesine ve daha güvenilir olmasına yardımcı olur. Sonuç olarak, yeşil sentez ilkelerinin nanomateryal araştırma ve uygulamaları için hayati önemi vardır. Geleneksel yöntemler uzun süredir kullanılmaktadır, ancak yeşil yöntemler NP üretimi için daha etkilidir. Daha düşük başarısızlık riski, düşük maliyet ve karakterizasyon kolaylığı bu tekniklerin avantajları arasındadır (Abdelghany ve diğerleri, 2018).

Özellikle yeşil nanoteknolojide bitki özleri ve algler, bakteriler gibi mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Yeşil bitki ekstraktları diğer organizmalara nispeten çok sayıda canlıda kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, bitkilerin ve bitkisel ürünlerin nanomalzemelerin üretimi için ucuz ve geri dönüştürülebilir kaynaklar olduğunu gösterilmiştir. Son yıllarda, bitki özlerinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerini aldığı ve tıp alanında yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir (Nematollahi, 2015).

Nanopartikül üretimine yönelik fiziksel süreç yavaş ve zordur, nanopartikülün ömrü çok kısa ve kararsızdır. Kimyasal proses safsızlık nedeniyle çoklu saflaştırmayı gerektirir, çevreye zararlı toksik kimyasallar söz konusudur. Yüksek miktarda kimyasal tüketen nanoparçacıkların sentezi için yüksek teknolojili cihazlara ihtiyaç vardır. Üretim sırasında oluşan yan ürünler çevreye zararlıdır. Bütün bu dezavantajlar gözden geçirildikten sonra biyolojik bileşenler yardımıyla nanopartikül üretimi için alternatif olarak yeşil sentez yöntemi geliştirilmiştir. Çevre dostu yöntemler atmosferin kirlenmesini önlemektedirler.

Yeşil Sentez yönteminde nanopartikül üretiminde bakteri, mantar, alg ve bitkilerden oluşan biyolojik bileşenler kullanılmış olup, bu bileşenlerin nanopartikülleri başarıyla üretebilme kapasitesine sahiptirler (Siavash Iravani ve diğerleri, 2011). Nanopartiküllerin, yeşil sentez ile üretimi doğal olarak gerçekleştiği için daha uzun raf ömrüne ve stabiliteye sahiptir. Nanopartiküllerin yeşil sentezi genellikle tek adımlı bir işlemdir. Dolayısıyla diğer yöntemlere göre çeşitli avantajları sayesinde en ön plandadır (Poovathinthodiyil Raveendran ve diğerleri, 2003).

Çizelge 2.1. Nanopartikül sentez yöntemleri, avantajları ve dezavantajları (Manabeng ve diğerleri, 2022)

Sentez Yöntemi	Çeşitleri	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal	Sol-jel Hidrotermal Birlikte çökeltme Termal ayrıştırma Mikroemülsiyon	Kontrol edilebilir yapılar elde edilmesini sağlar. Minimum malzeme kaybı sağlanır.	Daha fazla enerji gerektirir. Çok sayıda aktif madde gerektirir. Sıcaklık ve pH ayarlama konusundan dolayı uygulaması zordur. Yüksek teknolojili cihazlara ihtiyaç vardır
Fiziksel	Fiziksel buhar biriktirme Soygaz yoğunlaştırma Elektro püskürtme	Saf ve tek tip nanoyapılar üretilebilir. Uygulaması kolay yöntemlerdir.	Termal kararlılığa ulaşmak için çok zaman gerektirir. Yüksek maliyetlidir. Üretilen nanopartikülün ömrü çok kısa ve kararsızdır
Biyolojik	Bitkiler Mikroorganizmalar	Düşük maliyetli ve çevreye zararlı değildir. Üretilen NP'ler daha uzun raf ömrüne ve stabiliteye sahiptir.	Nanoyapıların boyut, şekil ve büyüme oranlarını düzenlemek zordur.

Bitkilerle yeşil sentez

Bitkiler, NP'lerin sentezinde yeşil nanofabrikalar olarak kabul edilir. Nanoparçacıklarının bitki özütleri kullanılarak sentezinin avantajları, bulunabilirliğinin çok kolay, güvenli ve toksik olmaması, aynı zamanda bol miktarda indirgeme maddesine sahip olmasıdır. Bitki ekstraktı, çevre dostu ve basit üretim yöntemlerinin geliştirilmesi için zaman, maliyet, atık

vb.'yi en aza indirmektedir. Yeşil sentez aynı zamanda bitkiyi kullanan ve NP'lerin sentezi için ajanları ekstrakte eden ve kapatan fotobiyolojik yaklaşım olarak da bilinir (Singh ve diğerleri, 2011). Bitkilerin bütün içeriğinden nanopartikül üretimi için yararlanılmakta olup tohum, kök, yaprak, buhar, ağaç kabuğu, meyve, posa yeşil sentezin ana kaynaklarıdır. Bitkiler nanopartiküllerin üretimi için en önemli fitokimyasalları içerir. Bitki ekstraktının tamamı nanopartiküllerin sentezi için kullanılır. Sulu ekstraktın organik kimyasal bileşiklere göre daha çevre dostu olduğu düşünülmektedir (Chinnammal Janaki ve diğerleri, 2015).

Bitki özleri ve bazı ikincil metabolitler, NP'lerin sentezlenmesinde kullanılabilir ve bunun, NP'lerin antifungal, antibakteriyel, antioksidan ve antikanser aktiviteleri yoluyla biyolojik etkinliğini arttırdığı doğrulanmıştır (Zhang ve diğerleri, 2020). Çalışmalar, indirgeyici ajanların bitkinin tamamından ziyade bitki ekstraktlarında daha konsantre olduğunu göstermiştir; bu da biyolojik nanopartikül sentezi üzerine yapılan çoğu çalışmada genellikle bitki ekstraktının kullanılmasına neden olur. Bu, bitkinin ekstraktlarının sulu bir metal tuzu çözeltisi ile karıştırılmasıyla elde edilebilir; bu, oda sıcaklığında meydana gelen ve tamamlanması birkaç dakika veya birkaç saat sürebilen bir işlemdir (Callegari ve diğerleri, 2003). Bu yöntem çevreyi kirletmediği için çevre dostudur ve uygun maliyetlidir. Ayrıca bitkiler bol olduğundan ve kolayca bulunabildiğinden, bitkiler NP'leri büyük ölçekte sentezlemek için en iyisidir.

2.6. Nanopartiküllerin Antibakteriyel Madde Olarak Kullanılması

Şu anda gıda endüstrisinde kullanılan antibakteriyel maddeler iki kategoriye ayrılabilir: organik ve inorganik reaktifler. Organik malzemelerle karşılaştırıldığında inorganik antibakteriyel reaktifler yüksek sıcaklık ve basınçta daha stabildir (Sawai, 2003). İnorganik antibakteriyel malzemelerden biri olan çinko oksit (ZnO) gibi metal oksitler, yalnızca zorlu işleme koşulları altında stabil olmaları nedeniyle değil, aynı zamanda insanlar ve hayvanlar için genel olarak güvenli malzemeler olarak kabul edilmeleri nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir (Rani ve diğerleri, 2019). Özellikle boyutları 100 nm'den küçük olan metal oksitlerden üretilen nanopartiküller, mikro veya makro boyutlu partiküllerin sahip olmadığı özel özellikleri (örn. küçük partikül boyutu, geniş yüzey alanı) nedeniyle antimikrobiyal aktivite sergiler.

Son çalışmalar, ZnO NP gibi metal oksitlerden yapılmış bazı NP'lerin bakterilere karşı seçici toksisiteye sahip olduğunu ancak insan hücreleri üzerinde minimum etki gösterdiğini göstermiştir (Brayner ve diğerleri 2006).

Mikrobiyal enfeksiyonlar, canlı organizmalar için çok ciddi sağlık sorunlarından biridir; büyük morbiditeye ve milyonlarca ölüme neden olabilir, bu yüzden etkili bir antimikrobiyal direncin geliştirilmesi gerekmektedir (Rani ve diğerleri, 2019). Yeni antimikrobiyal dirençlerin geliştirilmesi için antibiyotik ilaçlarına ve yeni stratejik eylemlerin eksikliğine ihtiyaç duyulmaktadır (Ahmad ve diğerleri, 2022). Nanomalzemeler küçük boyutlu ve büyük yüzey/hacim oranına sahip olup, yüksek oksidatif strese neden olan ve hücre zarlarını, DNA'yı, protein oluşumunu yok eden reaktif oksijen türleri üretebilir ve böylece mikrobiyal hücre ölümüne yol açabilir (Zhang ve diğerleri, 2008).

ZnO nanoyapılarının hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit ve süperoksit anyon üretimi gibi aşırı ROS üretme kapasitesi, antibakteriyel toksisite mekanizmasını belirleyen bir özelliktir (Kalishwaralal ve diğerleri, 2016). Nano ölçekte metabolik aktivite sırasında sıklıkla oluşan çeşitli aktif türlerin temizlenmesi üzerinde koruyucu bir etkiye sahip olan çinko oksidin (ZnO) güvenli ve çevre dostu bir antibakteriyel madde olduğu düşünülmektedir. ZnO NP'ler bakterilerin sitoplazmasını veya dış zarlarını etkileyen ve Zn2+ salınımına neden olan antibakteriyel özelliklere sahiptirler. Sonuç olarak bakteriyel hücre ölümüne, hücre zarlarının kolayca hasar görmesi ve parçalanması, bozulmuş zar proteinlerine neden olurlar ve serbest radikallerin üretimini önlerler (Yang ve diğerleri, 2015). ZnO tıpta ilaç taşıyıcısı, gıda üretiminde antibakteriyel madde olarak kullanılabilir olduğu önceki açıklamalarla desteklenmiştir. Bu maddelerin antibakteriyel özellikleri, artan bakterisidal aktiviteden ve bakteri hücre zarının bölgeye özgü mekanik yırtılmasından kaynaklanmaktadır. *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı güçlü antibakteriyel etkilerinden dolayı hayvan beslemede de kullanılmaktadır. Ek olarak, inflamatuar reaksiyonları kontrol etme yeteneğine sahip olan bağırsak mikrobiyotasını da iyileştirirler (Dinga, E. ve diğerleri, 2022). Bunun oksitlerin yüzeylerinde reaktif oksijen türlerinin üretilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu avantajlar dolayısıyla, bu nano metal oksit malzemenin elde edilmesine yönelik araştırmalar, ZnO'nun yapısına bağlı özellikleri ve parçacık boyutu, şekli, morfolojisi, yönelimi ve görünümüne göre değişebilen elektriksel ve termal aktarım özelliklerini içeren benzersiz özellikleri nedeniyle son zamanlarda yapılan çalışmalar oranı artmıştır (Dakhlaoui ve diğerleri, 2009).

ZnO NP'lerin antimikrobiyal aktiviteleri, farklı özelliklerine göre izlenebilmektedir (Ishwarya ve diğerleri, 2018). Birçok araştırmacı, biyosentezlenmiş ZnO NP'lerin çok sayıda bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel ve antifungal potansiyelini araştırmıştır ve bunlardan dikkate değer antimikrobiyal etkinlik kaydedilmiştir (Rekha ve diğerleri, 2010). Yapılan bir çalışmada fitosentezlenmiş ZnO NP'lerin konsantrasyonlarındaki varyasyonun *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'un büyümesi üzerindeki etkisi, ZnO NP'lerin bakteriyel hücrelerin büyümesini engelleyebileceğini ortaya çıkarmıştır (Singhal ve diğerleri, 2020).

2.7. Nanopartiküllerin Antioksidan Madde Olarak Kullanılması

Antioksidanlar, oksitlenebilir substratla karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonlarda mevcut olduklarında, o substratın oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren veya inhibe eden, doğal olarak oluşan maddelerdir. Antioksidanlar vücudun serbest radikal adı verilen zararlı moleküllerin neden olduğu hasarlardan korunmasına yardımcı olur. Antioksidanlar gıdalardaki vitaminler, mineraller ve diğer bileşikler halinde bulunur. Antioksidanlar vücudun bağışıklık sisteminin işleyişini iyileştirebilir ve belki de enfeksiyon, kardiyovasküler hastalıklar ve kanser riskini azaltabilir (Sharma ve Bhat, 2009).

Serbest radikal, bir atomik yörüngede eşlenmemiş bir elektron içeren, bağımsız olarak var olabilen herhangi bir moleküler tür olarak tanımlanabilir. Özünde serbest radikal, eşleşmemiş bir elektrona sahip, kimyasal olarak reaktif bir moleküldür. Canlı sistemlerde otooksidasyon, enzimatik oksidasyon veya solunum gibi normal metabolik aktivitelerin bir sonucu olarak üretilirler veya organizmada iyonlaştırıcı radyasyon, redoks döngüsüne girebilen ilaçlar veya reaktif türler oluşturabilen ksenobiyotikler gibi ekzojen kaynaklara maruz kaldıklarında üretilirler (Freeman ve Crapo, 1982).

Serbest radikal zinciri, iki atom veya molekül arasındaki kovalent bağ kırıldığında, eşleşmemiş elektronlu bir atom veya molekülün serbest radikalini oluşturduğunda ortaya çıkar. Bu serbest radikal, çevredeki hücresel yapılardan veya serbest radikali temel duruma döndüren moleküllerden elektronları çalar. Antioksidanlar vücudu kansere karşı koruyabilirler. Yaşlanmaya karşı korunmaya yardımcı olabilirler. Vücudun bağışıklığını güçlendirmeye yardımcı olabilirler. Kalp hastalıklarına karşı koruyabilirler (Halliwell ve Gutteridge, 1985).

Antioksidanlar doğal ve sentetik olarak iki gruba ayrılır. Enzimatik olmayan antioksidanlar ve sentetik antioksidanlar ayrıca diyet takviyeleri olarak da bilinir (Agarwal ve diğerleri, 2005). BHA (bütillendirilmiş hidroksi anisol), BHT (bütillendirilmiş hidroksi toluen) gibi sentetik antioksidanlar, birçok alanda kullanılır. Bu antioksidanların ucuz, kalıcı ve etkili oldukları bilinmesine rağmen, birçok potansiyel yan etkisi tespit edilmiştir (Sohaib ve diğerleri, 2016). Birçok araştırmacı, sentetik antioksidan maddelerin mevcut yan etkilerinden ve insanların uzun süredir tedavi amaçlı olarak birçok aromatik bitkiyi kullanmasından dolayı doğal antioksidanlar üzerinde çalışmaya başlamıştır (Emsen ve diğerleri, 2019).

Doğal antioksidanlar, güvenilirlikleri ve yan etkilerinin olmaması nedeniyle sentetik antioksidanlardan daha iyidir (Pellegrini ve diğerleri, 2009). Doğal antioksidanlar enzimatik olanlar ve enzimatik olmayanlar olarak kategorize edilir. Süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon peroksidazlar (GPX), tiyoredoksinler (TRX), peroksiredoksinler (PRX) ve katalaz, tüm bunlar temel olarak enzimatik olan maddelerdir. c ve melatonin, enzimatik olmayanlar arasındadır. Bununla birlikte, polifenoller, glutatyon, lipoik asit, ürik asit, tokoferol, β-karoten ve askorbik asit gibi diğer antioksidanlar beslenme yoluyla alınabilir (Shalaby ve Shanab, 2013).

Antioksidan aktiviteyi ölçmek için DPPH yöntemi en yaygın spektrofotometrik yöntemlerden biridir (Sharma ve Bhat, 2009). Radikal bileşiğin sabit olması ve üretilmesinin gerekmemesi nedeniyle, DPPH (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) testi antioksidan aktivitesini değerlendirmek için uygun, ucuz, hızlı, doğru, kolay ve ekonomik bir yöntemdir (Yılmaz ve Seyhan, 2017). Bu yöntemin bir avantajı, DPPH reaktifinin karışımda bulunan her şeyle etkileşime girebilmesi ve hem lipofilik hem de hidrofilik antioksidanlarla reaksiyona girebilmesidir (Kedare ve Singh, 2011). DPH testinin bulguları çeşitli şekillerde sunulmuştur. Çalışmaların çoğunda IC_{50} değeri, ilk DPPH derişimini % 50 oranında azaltmak için gerekli olan antioksidan miktarıdır (Deng ve diğerleri, 2011).

2.8. Nanopartiküllerin Fotokatalizör Olarak Kullanılması

Temiz su yaşam için değerli ve önemli bir şeydir ancak kirleticiler temiz su elde etmenin en büyük zorluğudur. Boyalar ve bazı organik maddeler suyun başlıca kirleticileridir. Atık sudaki kirleticiler çoğunlukla tekstil, boyama, deri, tarımsal ilaçlar gibi endüstrilerden

gelmektedir. Bu su kirleticileri insanlar, suda yaşayan hayvanlar ve mikroorganizmalar için çevresel tehlikeler oluşturur. Genel olarak toksisitesi ve kanserojen etkisi nedeniyle ekosistemler için bir tehdit oluşturmaktadır (Adeleke, 2018).

Dünya çapındaki literatüre göre yılda 280,000 ton sentetik boyanın endüstriyel deşarj yoluyla çevreye atıldığı görülmektedir. Bu boyalar oldukça stabildir ve genellikle biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir ve suda bozunmaları zordur. Bu boyalar giysi, tekstil, ilaç, plastik, deri, mürekkep, kağıt endüstrilerinden kaynaklanan atıklardır. İnsan sağlığına zararlı olan bu boyalar kanserojen, mutajenik ve genotoksik bozukluklara neden olmakta ve ayrıca sudaki yaşamı da etkilemektedir. Bu boyaların sudaki varlığı güneş ışığının nüfuzunu azaltır, böylece fotosentez sürecini, sudaki flora-faunayı etkiler ve birçok hastalığa neden olduğundan bunların yok edilmesi ve su kaynaklarından renklerinin giderilmesi çok önemlidir (Al-Ghouti ve Dib, 2020).

Kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak üç tip boya giderme metodolojisi vardır. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve filtrasyon/pıhtılaşma yöntemleri ile boyaların uzaklaştırılması için fiziksel yöntemlerdir; kimyasal yöntemler ise ozonlama, fotokatalitik reaksiyonlar ve Fenton reaktifini içerir. Öte yandan biyolojik yöntemler arasında aerobik ve anaerobik bozunma, biyosorpsiyon vb. yer almaktadır (Ruan ve diğerleri, 2019).

Çeşitli yöntemler arasında, boyaların fotokatalizinin, basit bir reaktörün kullanılması, bozunmuş organik maddelerin neden olduğu ikincil kirliliğin olmaması ve çevre dostu bir şekilde yeniden işlenebilme yeteneği dahil olmak üzere çeşitli avantajları vardır (Gautam ve diğerleri, 2020).

Bu nedenle, yarı iletken fotokatalizör aracılı ileri oksidasyon işleminin geliştirilmesinde atık sudaki bu organik kirleticilerin/boyaların tamamen yok edilmesi önemlidir. Bu fotokataliz sistemi, atık sulardaki atık boyaları belirgin bir şekilde ortadan kaldırarak çevre sorunlarının en emin şekilde üstesinden gelme konusunda araştırma topluluğu için daha fazla ilgi kazanmıştır (Rashid ve diğerleri, 2018).

Sürdürülebilir bir fotokatalitik süreç çevreye zararlı kirleticileri parçalamak, metal veya yarı iletken nanopartiküller gibi fotokatalizörleri aktive etmek için yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak ışık enerjisini içermektedir. Çeşitli yaklaşımlar arasında fotokataliz, boya

kirleticilerinin uzaklaştırılmasında en önemli ve en onaylanmış çözümlerden biridir; maliyet etkinliği, çevre dostu olma, düşük enerji tüketimi, ikincil kimyasallardan bağımsızlık ve operasyon kolaylığı gibi çalışma özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Isa EDM ve diğerleri, 2021).

Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi, bir dış etkenin yardımıyla gerçekleşir. Bu ışık, elektrik veya termal yollarla olabilir. Bu tür maddelere "fotokatalizör" denir çünkü ışık elektronları diğer banda taşır. Fotokatalitik reaksiyon, bir katalizör aracılığıyla fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmesidir. Homojen ve heterojen fotokataliz şekli vardır. Homojen fotokataliz yönteminde reaksiyon bir basamakta meydana gelir. Heterojen fotokataliz yönteminde ise hem fotokatalizör yüzeyinde hem de ara yüzeyde gerçekleşebilir. Fotokatalizörün amacı, aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını yükseltmektir (Hoffmann ve diğerleri, 1995).

Fotokatalitik aktivite, boya molekülleri ile etkileşime girebilen reaktif hidroksil radikalleri veya süperoksit türleri üretmek için genellikle bir yarı iletken olan bir fotokatalizör ile ışık arasındaki etkileşime dayanır ve bu da organik boyaların parçalanma sürecinin artmasına neden olur. ZnO nanopartiküllerinin yüksek stabiliteleri, elektron bağlama enerjileri ve geniş yüzey alanları nedeniyle organik boyaların bozunmasında iyi fotokatalizörler olduğu rapor edilmiştir (Pavithra ve diğerleri, 2017). Nanopartiküller, görünür ışık fotokatalitik aktivitesini artıran oksijen boşluğu kaynaklı bant aralığı daralmasına sahiptir (Sanna ve diğerleri, 2016).

2.8.1. Metilen mavisi boyasının bozulması

Metilen mavisi (MB ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), kağıtta, ipek kumaşta, baskıda, renklendirmede ve boyamada kimyasal reaktif olarak kullanılan, kusma, solunum problemleri, hiperhidroz ve sinir bozukluklarına neden olan katyonik bir azo boyadır (Bukhari ve diğerleri, 2022). Azo boyalar, tekstil boyama ve ilaç endüstrilerinde kullanılan tüm sentetik boyaların üçte ikisini oluşturan organik bileşiklerdir (Gicevic ve diğerleri, 2020). Tekstil endüstrisinde fazla miktarda organik boyanın atılması nedeniyle su kaynakları yüksek miktarda bir kirlenmeye maruz kalmaktadır (Bhaumik ve diğerleri, 2019). Birçok azo boyası kanserojen/mutajeniktir ve alerjik reaksiyonlara neden olur. Bu boyaların toksisitesi temel olarak yapılarında çok sayıda benzen halkasının bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Birçok bozunmuş boyanın ürünleri aynı zamanda kanserojenlik de gösterir; örneğin birçok azo boyanın parçalanmış bir ürünü olan benzidin, insan idrar kesesi için bilinen bir kanserojendir (Gicevic ve diğerleri, 2020). Bu boyalar çoğunlukla biyobozunur değildir, ekosistem için toksiktir ve kanserojendir.

Katyonik, metil turuncu (MO) olarak metilen mavisi (MB), rodamin B (RhB) gibi sentetik boyalar) ve anyonik bir boya olan Eriochrome Black T (EBT), cilt hastalıkları, solunum yolu enfeksiyonları, göz tahrişi gibi birçok hastalığa neden olduğundan bunların yok edilmesi ve su kaynaklarından renklerinin giderilmesi çok önemlidir. Çünkü bunların su kaynaklarına karışması sucul flora ve faunayı etkileyerek ekosistemi bozmaktadır. Bu boyalar biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir ve suda uzun süre dayanır, dolayısıyla bunların basit moleküllere dönüştürülmesi gerekir; bu, bu boyaların çeşitli fotokatalizörler tarafından katalize edilen ışıkla indüklenen bozunması ile sağlanır (Patil ve Shrivastava, 2016).

Tiyazin serisi, endüstride yaygın olarak kullanılan önemli bir boya grubudur. Meitlen mavisi boyasının kimyasal formülü onun heterosiklik aromatik bir molekül ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) olduğunu gösterir. Metilen mavisi boyası oda sıcaklığında katıdır, kokusuzdur ve suda çözündüğünde mavi renge dönüşen koyu yeşil bir toz rengine sahiptir. Çoklu fonksiyonları nedeniyle çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. UV-görünür araştırmaya göre MB'nin 663 nm'lik absorpsiyon dalga boyu fotodegradasyon için yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnO gibi yarı iletken metal oksitler, bu boyaların rengini gidermek ve yok etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. pH, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, inkübasyon süresi ve benzeri çalışma parametreleri metilen mavisi bozunmasını etkileyen faktörlerdir (Waghchaure ve diğerleri, 2022).

2.9. Nanopartiküllerin Karakterizayon Yöntemleri

Nanopartiküllerin morfolojik ve kristal yapıları değişiklik gösterebilmektedir. Bu parametreleri kullanarak karakterizasyon yapmak önemlidir.

2.9.1. Yapısal analiz yöntemleri

Nanoyapılar üretildiği maddelerden, üretim koşullarından kaynaklı farklı yapısal özelliklere sahip olabilmektedirler.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), numunelerin yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini gözlemlemek için kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Numunenin yüzeyi bir elektron ışını ile taranır. Daha sonra yayılan veya geri saçılan elektronlar nihai görüntülerin üretilmesi için kullanılır. Ancak yalıtkan malzemelerden saçılan elektronların tespit edilmesi zor olduğundan analiz öncesinde bunlar platin, altın gibi iletken metallerle kaplanır. Son olarak numunenin morfolojileri, boyutları ve kümelenmeleri gözlemlenir (Roodbar Shojaei ve diğerleri, 2022).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskoplarla karşılaştırıldığında daha yüksek çözünürlük sağlar. SEM, bir elektron tabancası tarafından üretilen bir elektron ışınının bir örneğe yönlendirilmesini içerir. Elektron ışığının örnek yüzeyi ile etkileşimi, detektörler tarafından algılandıktan sonra bilgisayarlar tarafından işlenerek yüksek çözünürlüklü bir görüntü oluşturulur. SEM, yüksek çözünürlük, derinlik ve geniş örnek yelpazesi nedeniyle bilimsel araştırmalarda önemli bir araçtır (Joshi ve diğerleri, 2008).

Enerji dağıtımlı X-ışını analizi (EDX)

Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) analizi, nanomalzemelerin yüzeyindeki elementel bileşimi tanımlamak için SEM ile birlikte uygulanır. Bununla birlikte, bu analitik tekniğin elementlerin atomik davranışını anlamak için yetersiz olduğunu belirtmek önemlidir, çünkü kabaca 2 μm derinliğinde devasa bir yüzey alanı kaplanmaktadır. Numunenin genel element haritalamasını tanımlamak ve element oranlarını tahmin etmek için faydalıdır (Roodbar Shojaei, ve diğerleri, 2022).

Bu yöntem, numunenin yüzeye yakın elementlerini ve farklı konumlardaki element oranlarını tahmin etmek için kullanılmaktadır. EDX spektroskopisi, taramalı elektron

mikroskobu (SEM) kullanılarak maddenin bileşimini belirlemede çok önemlidir. EDX, özellikle yüksek atom numarasına sahip elementleri bulma yeteneğine sahiptir ve en az %0,1 konsantrasyonlarında bu tür elementleri bulabilmektedir. Malzeme değerlendirmesi, tanımlama, kontaminasyon analizi ve kalite kontrol taraması gibi çok çeşitli alanlarda bu teknik kullanılmaktadır (Abd Mutalib ve diğerleri, 2017).

Transmisyon (Geçirimli) elektron mikroskobu (TEM)

İncelenmek istenen numune bir elektron ışını ile etkileşime girer. Numunedeki atomlar ve elektronlar arasında meydana gelen bu etkileşim sırasında meydana gelen olaylar, iletilen elektronların saçılmasına veya emilmesine neden olur. Objektif mercek, iletilen elektronların büyütülmesi ve odaklanmasıyla görüntü oluşturur. Elektron ışınları kullanarak yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek ve küçük ölçekli nesnelerin detaylı analizi yapmak için taramalı elektron mikroskopları kullanılır (Titus, 2019).

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Nano ölçekte numuneleri incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), çok yönlü bir mikroskopi teknolojisidir. Angstrom ölçeğinde atomik çözünürlükte yükseklik bilgisi sağlayabilen bir mikroskopi olan AFM, minimal numune hazırlığı gerektiren bir teknolojidir. Bu, polimer nanokompozitlerin yüzey pürüzlülüğünü ölçmek ve farklı malzemelerin yüzey dokusunu görüntülemek için kullanılır. Bu yöntem, yüksek üç boyutlu uzaysal çözünürlüğe sahiptir ve tahribatsızdır (G. Binnig ve diğerleri, 1986).

X-ışını kristalografisi (XRD)

X-Işını Kırınımı (XRD), bir numunenin kristal yapısını belirlemek için kullanılan enstrümantal bir yöntemdir. Gelen X-ışını ışınları malzemelerin yüzeyine gönderilir. Her biri belirli bir maddenin kristal yapısına göre belirli bir açıya sahip olan kırınıma uğramış X ışınlarını toplamak için bir dedektör kullanılır. Dedektörün sağladığı verilerle yüzey desenleri keşfedilir. Genel olarak, dağınık desenlerin grafiksel gösterimi, numunenin kristal yapısı hakkında ayrıntılar sağlar (Engelhard ve diğerleri, 2017).

X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), numunelerin kimyasal bileşimini tanımlamak için kullanılan başka bir spektroskopik tekniktir. Bu yöntemde, bir numune içindeki elektronlar, daha sonra numuneden salınana kadar belirli enerjiye sahip fotonları emer. Yüzeydeki atomların elektronik durumlarına ilişkin ayrıntılar, yayılan elektronların bağlanma enerjisi hesaplamalarından elde edilir (Engelhard ve diğerleri, 2017).

2.9.2. Optiksel analiz yöntemleri

Nanopartiküllerin sahip olduğu optiksel özellikler nanopartikül çeşidine, yapısına göre değişebilmektedir. Bu farklılığı karakterize etmek önemlidir.

Ultraviyole-görünür spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole Görünür Spektroskopi (UV-Vis), geçiş metali iyonları ve biyolojik moleküller gibi analitlerin kantitatif özelliklerini tanımlamak için ultraviyole ışıktan yararlanarak absorbansını ölçmek için kullanılan bir tekniktir (Jose Chirayil ve diğerleri, 2017).

Ek olarak, nanopartiküllerin kararsızlaştırılması yoğunluk zirvelerinde bir azalmayı tetikleyebileceğinden, nanopartiküllerin boyutlarını ve konsantrasyonlarını ölçerek ve stabilitelerini gözlemleyerek nanopartikülleri incelemek için alternatif bir yaklaşım olarak kullanılabilir (Skoog ve James Holler, 2007).

Elektronik spektroskopi, elektromanyetik spektrumun görünür (Vis), ultraviyole (UV) ve yakın kızılötesi (NIR) alanlarındadır. Bu terim, ışığa maruz kalan malzemenin elektronlarının düşük enerjili atomik veya moleküler yörüngelere geçmesini sağlayan süreçleri ifade etmektedir. Bu yöntem, görünür bölge dalga boyları ve ultraviyole dalga boyları için bir tungsten lamba, referans ve numune ışınları, bir detektör ve bir monokromatörden oluşur. Referans ışığı, ışık kaynağından dedektöre giden numune etkileşimi olmayan bir ışındır. Numune ile etkileşime girdiğinde, numune ışını sürekli değişen dalga boylarında ultraviyole ışığa maruz kalır. Bir elektron, emitilen dalga boylarını, enerji seviyelerini artıran bir elektron tarafından absorbe eder. Dedektör,

numune ve referans ışın yoğunlukları arasındaki oranı hesaplar. Numunenin maksimum emilim düzeyi dalga boyunu belirler, yoğunluklar arasında bir fark varsa, referans ışınının yoğunluğunun numunedekinden daha yüksek olduğu anlamına gelir. Belirli bir dalga boyu yüksek ultraviyole absorbansına sahiptir ve bu tür bir ultraviyole vis spektrumu, ultraviyole görünür bölgedeki yansıma veya absorbans spektrumunu temsil eder (Skoog ve James Holler, 2007).

Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir sistemdeki dönme, titreşim ve diğer modları incelemek için raman saçılmasını veya monokromatik lazer ışığının elastik olmayan saçılmasını kullanır. Lazer ışığı ve fononlar arasındaki etkileşim, enerjide bir kayma yaratır ve bu kayma, sistemdeki fononların modlarını gösterir. Numuneyi aydınlatmak için genellikle bir lazer ışığı kullanılır. Molekül temel durumdan uyarılmış duruma ve daha sonra titreşimli uyarılmış duruma geçer. Raman saçılmasının yoğunluğu polarizasyon değişikliğine bağlıdır, ancak Raman kayması titreşim seviyesine bağlıdır (Titus, 2019).

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), kızılötesi radyasyonun emilimini veya emisyonunu ölçerek bir numunenin kimyasal bileşimini tanımlamak ve incelemek için kullanılır. Çoğunlukla organik moleküllerdeki çeşitli fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılırken inorganik bileşikler de tanımlanabilir (Titus, 2019).

2.10. *Lycium barbarum* L. (Goji Berry, Kurt Üzümü)

Lycium barbarum L. Çin, Tibet ve Asya'nın diğer bölgelerinde yetişen bir çalı bitkisidir. *Solanaceae* familyasının bir üyesi olup 1-2 cm uzunluğunda, canlı turuncu-kırmızı küremsi meyvelere sahiptir (Resim 2.3). Asya ülkeleri olgun meyvelerini fonksiyonel gıda ve geleneksel bitkisel ilaç olarak kullanmaktadır (Amagase ve Farnsworth, 2011).

L.barbarum L. bitkisi sistematik olarak değerlendirilecek olursa; bitkiler alemine, Streptofitler şubesine, Equisetopsidalar sınıfına, *Solanaceae* ailesine ve *Lycium* cinsine aittir (Tree of Life Explorer-treeoflife.kew.org).

Yaygın olarak Goji berry ismiyle bilinen *L.barbarum* L. ünlü ve önemli bir Çin bitkisel ilacı olmasının yanı sıra Doğu Asya'da 2300 yılı aşkın süredir kullanılan değerli bir besleyici toniktir (Xin ve diğerleri, 2011). *L.barbarum* L.'da bulunan flavonoidler, karotenoidler ve polisakkaritler gibi çok sayıda biyoaktif element, bitkinin sağlığı geliştirme yeteneğiyle ilişkilendirilmiştir (Yang ve diğerleri, 2008). Yapılan bir çalışmada, *L.barbarum* L. meyvesinden elde edilen ekstraktların, yaşlanma, nöroproteksiyon, yorgunluk önleme/dayanıklılık, diyabetiklerde glukoz kontrolü, antioksidan özellikler, immünomodülasyon, anti-tümör aktivitesi ve sitoproteksiyon gibi artan metabolizma üzerindeki etkiler de dahil olmak üzere bir dizi biyolojik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir (Potterat, 2010). *L.barbarum* L.'un yaşlanma karşıtı etkiler gösterdiği ve yaşlanmaya bağlı nörodejeneratif hastalıklarda toksinlere karşı nöroprotektif etkiler gösterdiği bildirilmektedir (Chang ve So, 2008). *L.barbarum* L.'un çeşitli önemli biyolojik aktivitelere ve farmakolojik fonksiyonlara sahip olduğu ve tromboz, hiperlipidemi, diyabet, hepatit, immün yetmezlik ve kanser gibi çok sayıda kronik hastalığın önlenmesinde ve tedavisinde önemli bir rol oynadığı kanıtlanmıştır (Li ve diğerleri, 2007).



Resim 2.3. Kurt üzümü meyvesi dalında görünümü

Goji meyveleri yüksek antioksidan potansiyeli ile bilinen meyvelerdir. Goji meyveleri, hipertansiyonu, bulaşıcı hastalıkları, yaygın hastalıkları ve diyabeti tedavi etme, ayrıca

kolesterol ve trigliserit seviyelerini düzenleme yetenekleri de dahil olmak üzere sayısız sağlık yararları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu faydalı etkiler çoğunlukla bu meyvelerde polifenoller, flavonoidler, karotenoidler ve vitaminler gibi güçlü antioksidan bileşiklerin varlığı ile sağlanır (Potterat, 2010).

"Süper meyveler" olarak da adlandırılan Goji meyveleri, oksidatif stresin olumsuz etkilerini hafiflettikleri ve zararlı bakterilerin neden olduğu DNA hasarını önledikleri için bu meyvelere sağlığı geliştiren önemli özellikler kazandıran güçlü antioksidan kapasiteye sahip bileşiklerin zengin bir kaynağı olarak iyi bilinmektedir (Donno ve diğerleri, 2015).

Çeşitli klinik çalışmalar, çeşitli klinik öncesi in vivo hayvan ve in vitro hücre kültürü çalışmaları, *L.barbarum* L. ve LBP'nin peroksidasyonla ilişkili çeşitli koşullara karşı korumada antioksidanlar olarak etkinliğini göstermiştir (Reeve ve diğerleri, 2010). Ön in vitro çalışmaya göre, *L.barbarum* L. ekstraktının *Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermidis, Salmonella Typhi, E. coli, Candida albicans* ve *Tifo basili* dahil olmak üzere 17 tür bakteri üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu bildirildi (Wang ve Li, 1995).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada yeşil sentez yöntemiyle nanoyapı oluşturulması amaçlandığı için bitki materyali ve deneyler kapsamında bazı kimyasallar kullanılmıştır.

3.1.1. Bitki materyali

Bu tez kapsamında bitki materyali olarak Eylül 2023 tarihinde Türkiye/Ankara/Nallıhan lokasyonundan toplanıp güneşte kurutulan *L.barbarum* L. kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasallar

Yeşil sentez çaışmasında kullanılan; çinko asetat dehidrat ($Zn(Ac)_2.2H_2O$) ve çinko nitrat heksahidrat $Zn(NO_3)2.6H_2O$ Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

Antimikrobiyal aktivite çalışmaları kapsamında kullanılan bir gram pozitif bakteri türü *Staphylococcus aureus* (*S. aureus* ATCC 25923) ve bir gram negatif bakteri türü *Escherichia coli* (*E. coli* ATCC 25922) Gazi Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuarı'ndan temin edilmiştir. Mueller Hinton agar Merck firmasından, 30 µg tetrasiklin antibiyotik disk Thermo Fisher firmasından temin edilmiştir.

Antioksidan aktivite çalışmalarında kullanılan kimyasallar; 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) ve Butil Hidroksi Toluen (BHT) Sigma-Aldrich GmbH.'ten temin edilmiştir.

Fotokatalitik çalışmaları kapsamında kullanılan metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Nastech firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

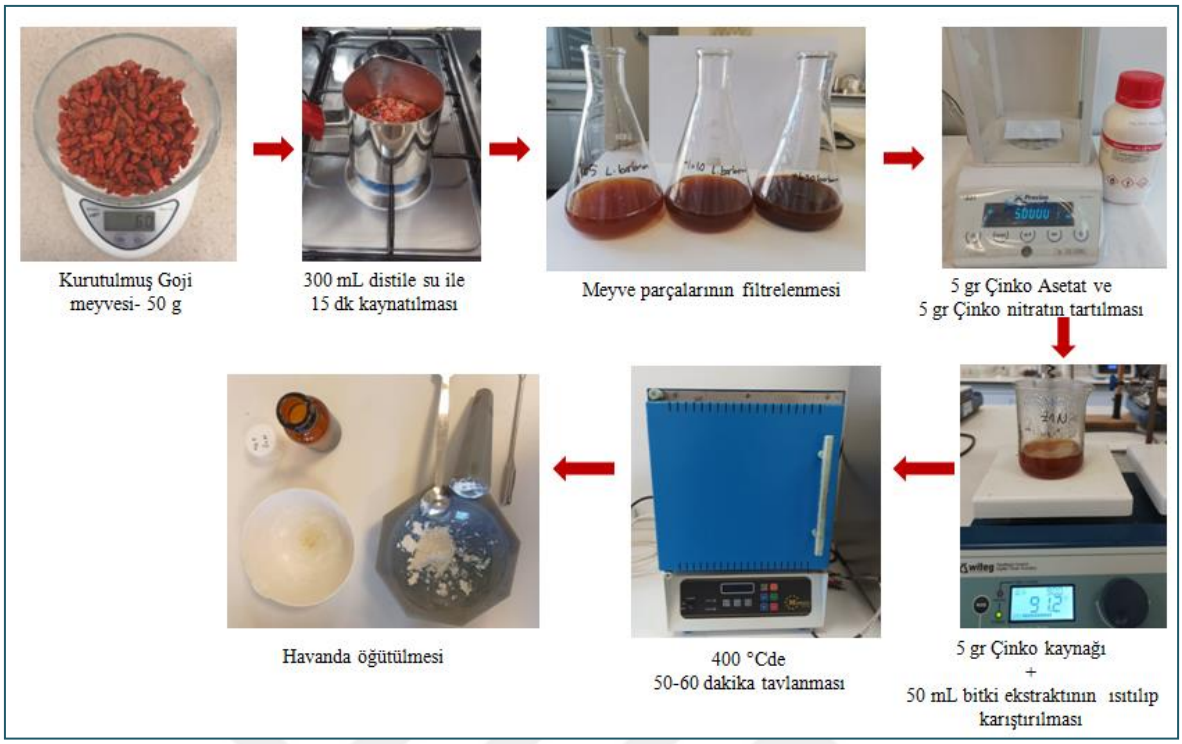
Nanoyapıların yeşil sentez işlemleri ve oluşturulan naoyapılardan antimikrobiyal, antioksidan ve fotokatalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Bitki ekstraktının hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan bileşiklerin tümü analitik saflıkta olduğundan ilave saflaştırmaya gerek duyulmadı. 15g, 30g ve 60g kurutulmuş goji meyveleri 300 mL kaynayan distile suya ilave edildi ve 10-15 dakika kaynatıldı. Konsantrasyonlar sırasıyla %5(LB1), %10(LB2) ve %20(LB3) olarak adlandırılmıştır. Daha sonra ekstrakt oda sıcaklığında soğutuldu ve meyve parçacıklarının uzaklaştırılması için filtre kağıdından süzüldü.

3.2.2. ZnO nanopartiküllerinin sentezi

Her goji ekstraktının 50 ml'sine 5g ($Zn(Ac)_2.2H_2O$) ve 5g $Zn(NO_3)2.6H_2O$ eklendi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 100°C sıcaklıkta jel kıvamına gelinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra elde edilen jel kül fırınında 400°C'de 50-60 dakika süreyle tavlandı. Son olarak toz haline getirilen ZnO nanoparçacık numuneleri bir havanda öğütüldü. Nihai tozlar diğer çalışmalarda kullanılmak üzere saklandı. Şekil 3.1'de, ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezinin adımları ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. *L.barbarum* L. özütü kullanılarak yeşil sentez ZnO nanopartiküllerinin hazırlanmasına yönelik şema

3.2.3. Elde edilen nanoyapıların karakterizasyonu

ZnO nanopartikülleri UV görünür spektroskopisi (Rayleigh UV-2601), XRD (GNR-APD 2000 PRO), EDX ve SEM (Carl Zeiss- Sigma 300 VP) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

ZnO nanopartiküllerinin SEM analizi için, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Carl Zeiss-Sigma 300 VP) ve bir Cu-Kα (λ=0.154178 nm) kullanılmıştır (Resim 3.1).



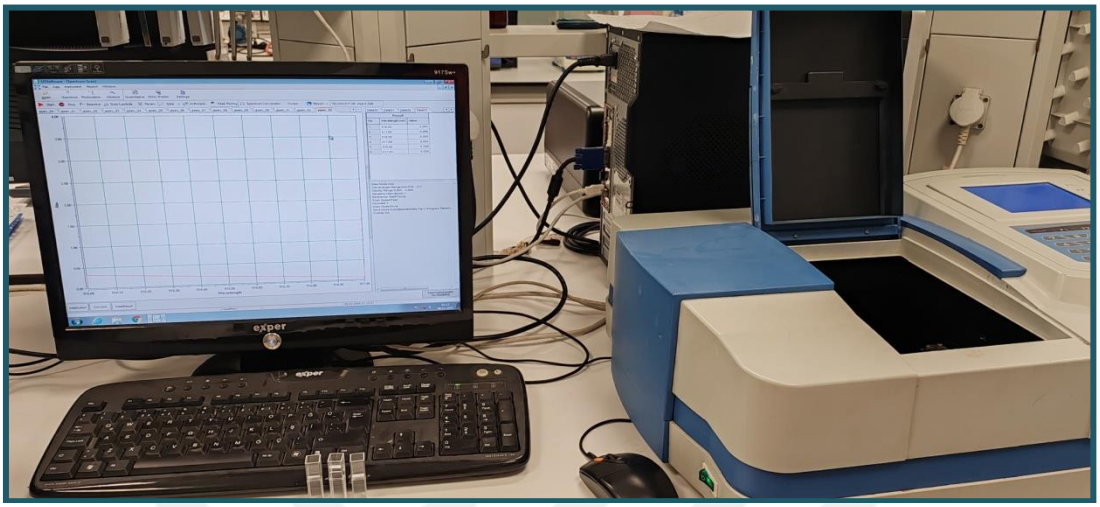
Resim 3.1. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)



Resim 3.2. UV ölçümleri sırasında örneklerin manyetik karıştırıcı (Wisestir) ve ultrasonik banyoya (MRC) tabii tutulması

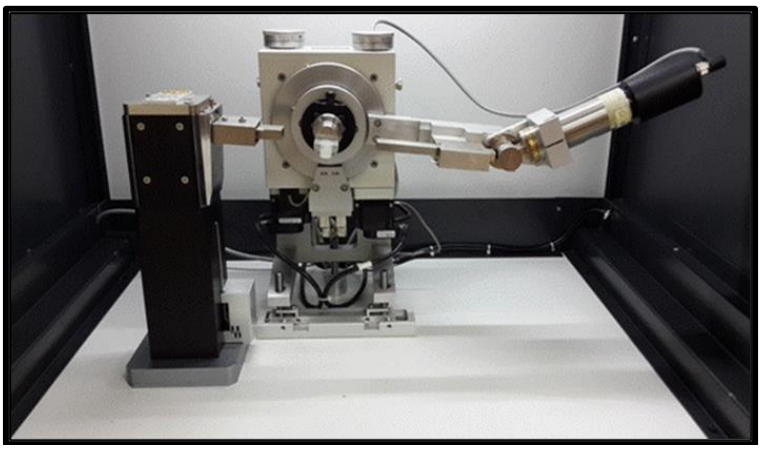
ZnO nanoyapıların optik bant aralığı değerleri belirlenerek optik özellikleri UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi (Rayleigh UV-2601) tekniği kullanılarak incelenmiştir (Resim 3.3). Malzemelerin UV/Vis ölçümleri 1 mg/mL konsantrasyonlu çözeltilerin 1 saat su

banyosu ve karıştırıcıda karıştırılmasından sonra UV küvetinde 300–1000 nm dalga boyu aralığında ölçümüyle gerçekleştirilmiştir (Resim 3.2).



Resim 3.3. UV ölçümlerinin yapıldığı spektrometrik cihaz (Rayleigh UV-2601)

ZnO nanoyapıların kristalliği ve yapısal özellikleri, Cu-Ka (λ=0,154 nm) karakteristik x-ışını radyasyon kaynağı ile XRD (XRD, GNR-APD 2000 PRO) tekniğiyle ölçülmüştür (Resim 3.4).

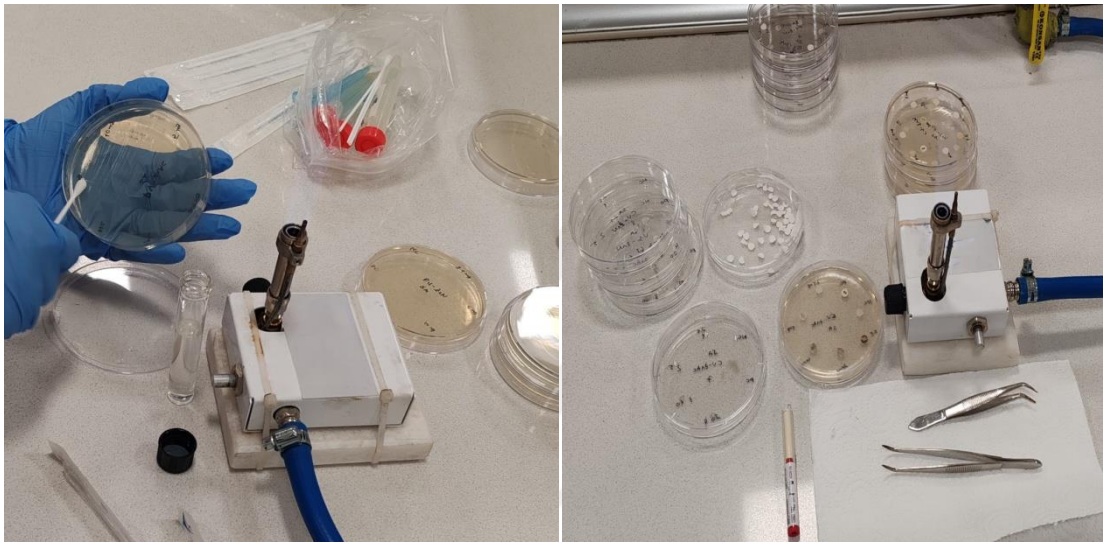


Resim 3.4. X-ışını kırınım (XRD) sistemi (GNR-APD 2000 PRO)

3.2.4. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

Nanopartiküllerin test bakterileri üzerindeki önleyici etkilerini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır (Bauer ve diğerleri, 1966). Yöntem için iki patojenik bakteri

kullanılmıştır: bir gram pozitif bakteri türü *Staphylococcus aureus* (*S. aureus* ATCC 25923) ve bir gram negatif bakteri türü *Escherichia coli* (*E. coli* ATCC 25922). Tekrar çalışmaları için tüm bakteri suşları, %20 (v/v) gliserol çözeltisi içeren uygun ortamda -20 °C'de saklanmıştır. 37 °C'de Mueller Hinton agara bakteri ekiminden 24 saat sonra oluşan koloniler %0,875 (w/v) steril serum fizyolojik solüsyonunda süspanse edilmiştir. Süspansiyonun 0,5 McFarland ölçeğine göre ayarlanmasıyla 10^8 CFU/mL'nin standartlaştırılmış süspansiyon eşdeğerleri elde edilmiştir.



Resim 3.5. Antimikrobiyal deneyi sırasında bakteri ekimi ve petri düzenlenmesi

Hazırlanan süspansiyondan (10^8 CFU/mL), steril bir pamuklu çubukla Mueller Hinton agar petrilerinin yüzeyine üç kez sürülüp ekim yapılmıştır (Resim 3.5). Ekim yapılmış petrilerin, diskleri yerleştirmeden önce en az 3 dakika beklemesine izin verilmiştir. Kağıt delgeçi kullanılarak yaklaşık 6 mm çapında diskler hazırlamak için Whatman No. 1 filtre kağıtları (125 mm çapında, gözenek boyutu: 11 µm) kullanılmıştır. Diskler sterilize edilmiş ve daha sonra 30 uL test bileşiğiyle (2,5-50 mg/mL konsantrasyonlar) emdirilmiştir, kurumasına izin verilip ve ekim yapılmış agar petrilerinin üst katmanına yerleştirilmiştir.

Negatif kontrol olarak dH_2O kullanılmıştır. Ekim yapılan petriler 24 saat boyunca 37 °C'de inkübe edilmiştir. Mikrobiyal büyümeyi belirlemek için inhibisyon bölgesinin çapı kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Pozitif kontrol olarak 30 µg tetrasiklin (Oxoid, Basingstoke, UK) içeren bir antibiyotik diski kullanılmıştır.

3.2.5. Antioksidan aktivitenin belirlenmesi

Ekstraktların serbest radikal temizleme aktiviteleri 2,2-difenil-1 pikrilhidrazil (DPPH) kullanılarak belirlendi (Brand-Williams ve diğerleri, 1995). Stok çözeltiden 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 mg/mL'lik farklı nanopartikül konsantrasyonları 2 ml'lik hacimde hazırlandı, %0,004 DPPH çözeltisi ile karıştırıldı ve oda sıcaklığında 30 dakika inkübasyona bırakıldı. Daha sonra numunelerin 517 nm dalga boyundaki absorbans değerleri bir spektrofotometrede (model Rayleigh UV-2601) körve karşı okundu.

Pozitif kontrol olarak BHT kullanıldı. Serbest radikal temizleme aktivitesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

İnhibisyon Aktivitesi (%) = [((A0-A1)/A0) x 100]

Bulgular, IC_{50} başlangıçtaki DPPH radikalini %50 oranında temizlemek için gereken ekstrakt miktarı olarak ifade edildi.

3.2.6. Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi

ZnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitelerini araştırmak için metilen mavisi (MB) kullanıldı. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için 1 mg/L boya çözeltisi üretildi ve karanlık ortamda 30 dakika karıştırıldı. Deneyi gerçekleştirmek için UV kabini kullanıldı (Resim 3.6). Fotokatalitik inceleme için üretilen boya çözeltisinin 50 ml'si 5 mg katalizör ile karıştırıldı ve karışım manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırıldı.



Resim 3.6. Fotokatalitik deneyi esnasında kullanılan UV lamba kabini ve kabin karıştırıcısı

Reaksiyon sırasında belirli noktalarda (0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 dakika) beherden 2 mililitre çözelti alındı ve 5 dakika 5000 rpm'de santrifüj edildikten sonra süpernatant (katalizör)ayrılarak UV küvetlerine koyuldu. UV-görünür spektrofotometre kullanılarak, boya konsantrasyonunu belirlemek amacıyla süpernatant ile orijinal boya çözeltisi arasındaki absorbans yoğunluğu oranı ölçüldü.

Boya bozunma yüzdesini belirlemek için aşağıdaki denklem kullanıldı:

Bozulma Etkisi, % =[((C0-Ct)/C0) x 100]

Burada C0 bozunmadan önceki boya absorbansını ve "t" çeşitli UV ışınlama zaman aralıklarındaki boya absorbansını temsil eder.

3.2.7. İstatistiksel analizler

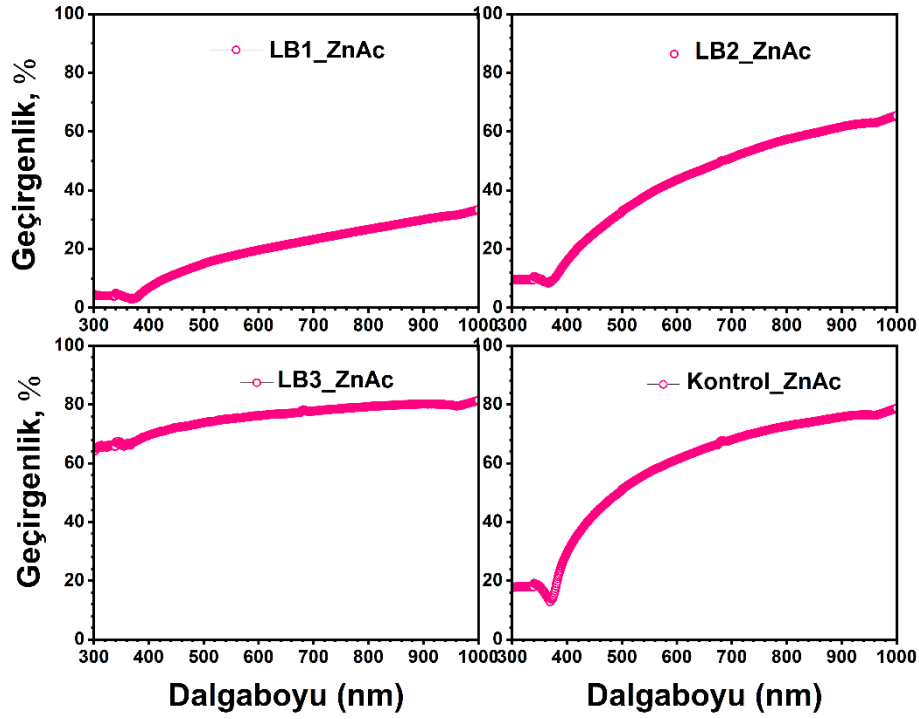
Tüm deneyler üç kez gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ortalama ± Standart sapma (SD) olarak ifade edildi. İstatistiksel analizler SPSS 22.0 versiyonu kullanılarak yapılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklar varyans analizi ile belirlenip ve ortalamalar Tukey testi kullanılarak karşılaştırılmıştır. İstatistiksel anlamlılık düzeyi $p<0,05$ olarak alındı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

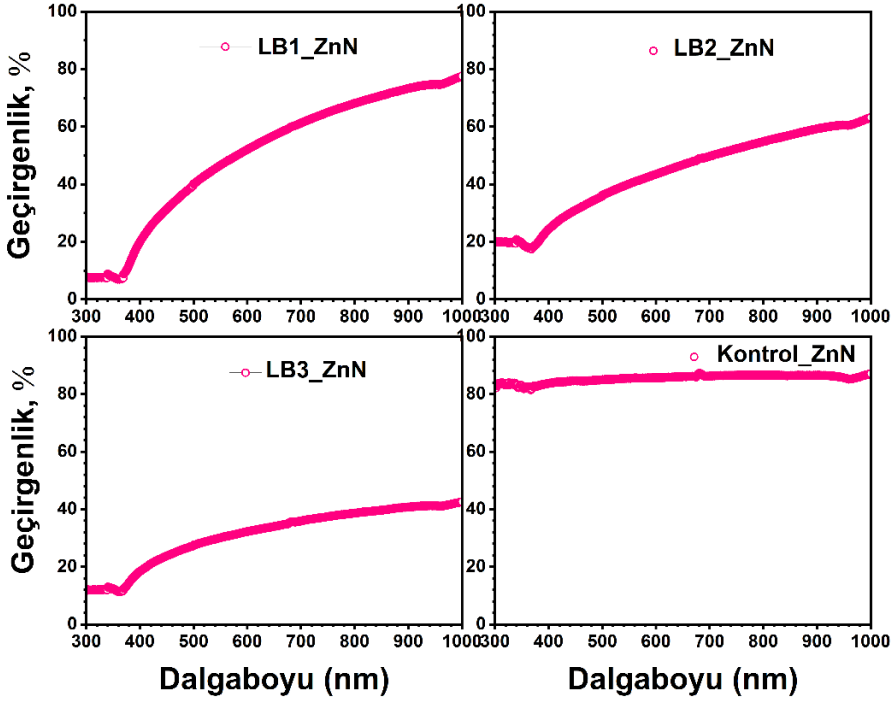
4.1. UV-Vis Analizi

UV-Vis spektrumlarının nanopartiküllerinin sulu süspansiyondaki optiksel özelliklerini incelemek için kullanılabileceği genel olarak kabul edilmektedir (Rajesh ve diğerleri, 2009).

Tez çalışmasının bu bölümünde, iki farklı Zn kaynağı ve üç farklı bitki ekstraktı konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen yeşil ZnO nanoyapılarının geçirgenlik spektrumu gösterilmektedir. LB1, LB2 ve LB3 konsantrasyonlarında ZnAc kaynağından sentezlenen ZnO nanoyapıları için karakteristik absorpsiyon zirveleri sırasıyla 375, 370 ve 374 nm'de ve ZnN kaynağından sentezlenen ZnO nanoyapıları için karakteristik absorpsiyon zirveleri sırasıyla 368, 369 ve 368 nm'de gözlendi. Negatif kontrol olarak kullanılan meyve ekstraktı içermeyen ZnO yapıları, her iki kaynak için de absorpsiyon zirveleri 370 nm'de gözlendi. Şekil 4.1 ve 4.2 sentezlenen nanopartiküllerin UV-görünür absorpsiyon spektrumunda oluşan farklılıklar detaylı şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.1. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin UV-Vis geçirgenlik eğrileri



Şekil 4.2. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin UV-Vis geçirgenlik eğrileri

Optik bant aralıkları (E_g), aşağıdaki Tauc denklemi kullanılarak soğurma parametresinin (α) foton enerjisiyle (hv) değişiminden hesaplanmıştır (Tauc ve diğerleri, 1966).

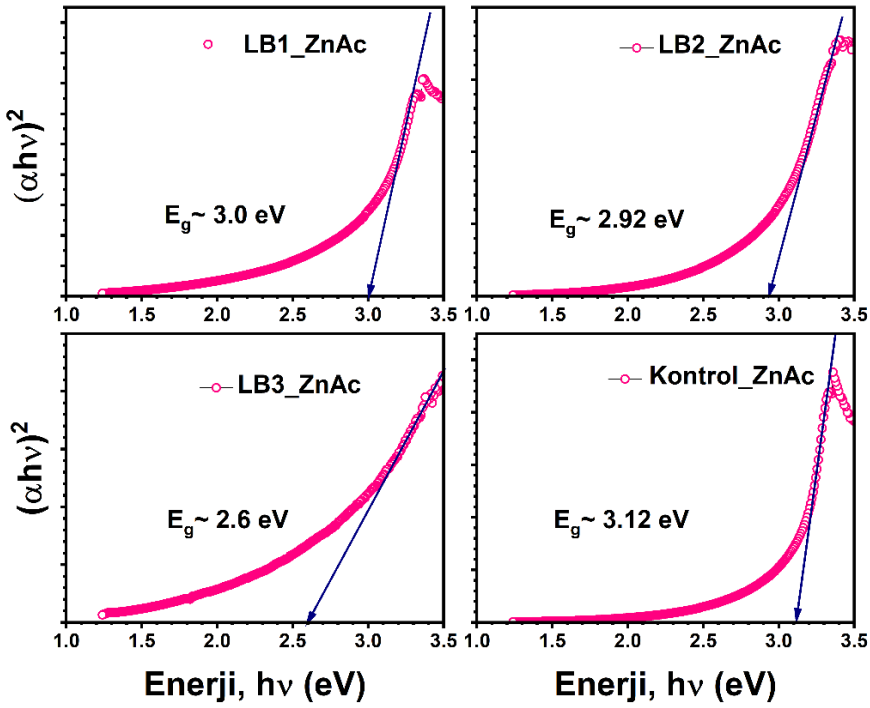
$$\alpha(h\nu) = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2}$$

Burada α, $\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \mathrm{In}\left(\frac{1}{T}\right)$ tarafından verilen soğurma katsayısıdır, T geçirgenliktir, t filmlerin kalınlığıdır, A' bir orantı sabitidir, hv foton enerjisidir ve E_g ½ ye eşit olan n değerinin izin verilen doğrudan geçişi için enerji bant aralığıdır.

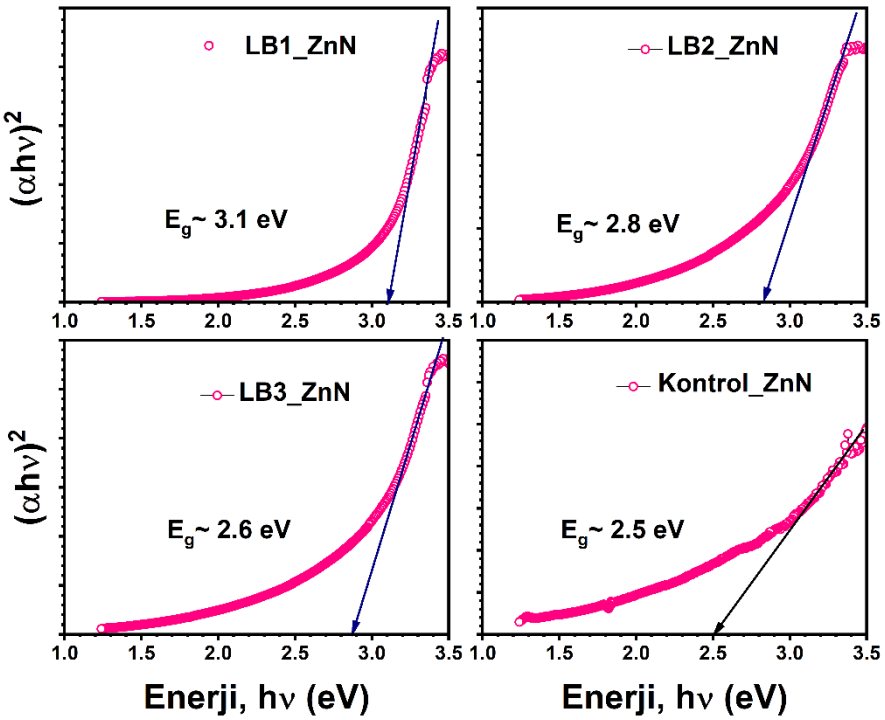
Farklı bitki konsantrasyonuna sahip ZnAc kaynaklı ZnO nanoyapılar için optik bant aralığı değerleri sırasıyla 3,0; 2,92 ve 2,6 eV olarak elde edilmiştir. Kontrol olarak yapılan bitki ekstresi içermeyen ZnAc kaynaklı kontrolün bant aralığı ise 3,12 eV bulunmuştur (Şekil 4.3).

Farklı bitki konsantrasyonuna sahip ZnN kaynaklı ZnO nanoyapılar için optik bant aralığı değerleri sırasıyla 3,1; 2,8 ve 2,6 eV olarak elde edilmiştir. Kontrol olarak yapılan bitki ekstresi içermeyen ZnN kaynaklı kontrolün ban aralığı ise 2.5 eV bulunmuştur (Şekil 4.4).

Bu çalışmada üretilen ZnO nanoyapılar için elde edilen bant aralığının tek kristal ZnO değerinden (3,37 eV) düşük olduğunu belirtmek gerekir.



Şekil 4.3. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin Tauc band-aralığı eğrileri



Şekil 4.4. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin Tauc band-aralığı eğrileri

Nanopartiküllerin boyutu, malzemelerin tüm özelliklerinin değişmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, yarı iletken nanopartiküllerin boyut evrimi, malzemelerin özelliklerini araştırmak için çok önemli hale gelmektedir (Talam ve diğerleri, 2012). UV-Vis spektrumlarının nano boyutlu parçacıkların sulu süspansiyondaki optiksel özelliklerini incelemek için kullanılabileceği genel olarak kabul edilmektedir (Rajesh ve diğerleri, 2009). 350 nm civarında ortalanan pik, oda sıcaklığında büyük uyarılma bağlanma enerjisinden dolayı ZnONP'lere özeldir (Bhuyan ve diğerleri, 2015).

Çalışmamızda tüm örnekler, yüzey plazmon rezonansı nedeniyle absorpsiyon zirvesi 368 ila 375 nm arasında değişen güçlü UV absorpsiyon spektrumları sergilediler. Bu sonuç, ZnO nanopartiküllerinin varlığını doğrulayan *P.hysterophorus*'un yaprak ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin biyosentezi (emilim zirvesi 374 nm'de) üzerine yapılan daha önceki çalışmalarla uyum içindedir (Rajiv ve diğerleri, 2013).

Jayaseelanöve diğerleri tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada *Aeromonas hydrophila* bakterisi aracılığıyla yapılan ZnO NP sentezinde 374 nm'de bir absorpsiyon piki bulundu (Jayaseelanöve ve diğerleri, 2012).

Yüzeyi kaplamak veya değiştirmek için kullanılan bazı bileşenler aynı zamanda nanopartiküllerin bant aralığını da değiştirdiğinden, bitki ekstraktı uygulamasının bant aralığının azalmasına neden olması beklenmektedir. Goji meyvesi ekstraktı kullanılarak sentezlenen çinko oksit nano yapılarında üretilen çeşitli kimyasal bileşiklerin varlığı, bant aralığı değişiminin nedeni olabilmektedir. Ancak bu çalışmada her iki Zn kaynağında da farklı konsantrasyonlarda bitki ekstraktı kullanılmış olmasına rağmen ZnAc kaynağından üretilen ZnO nanoyapıları daha yüksek bant aralığına sahiptir.

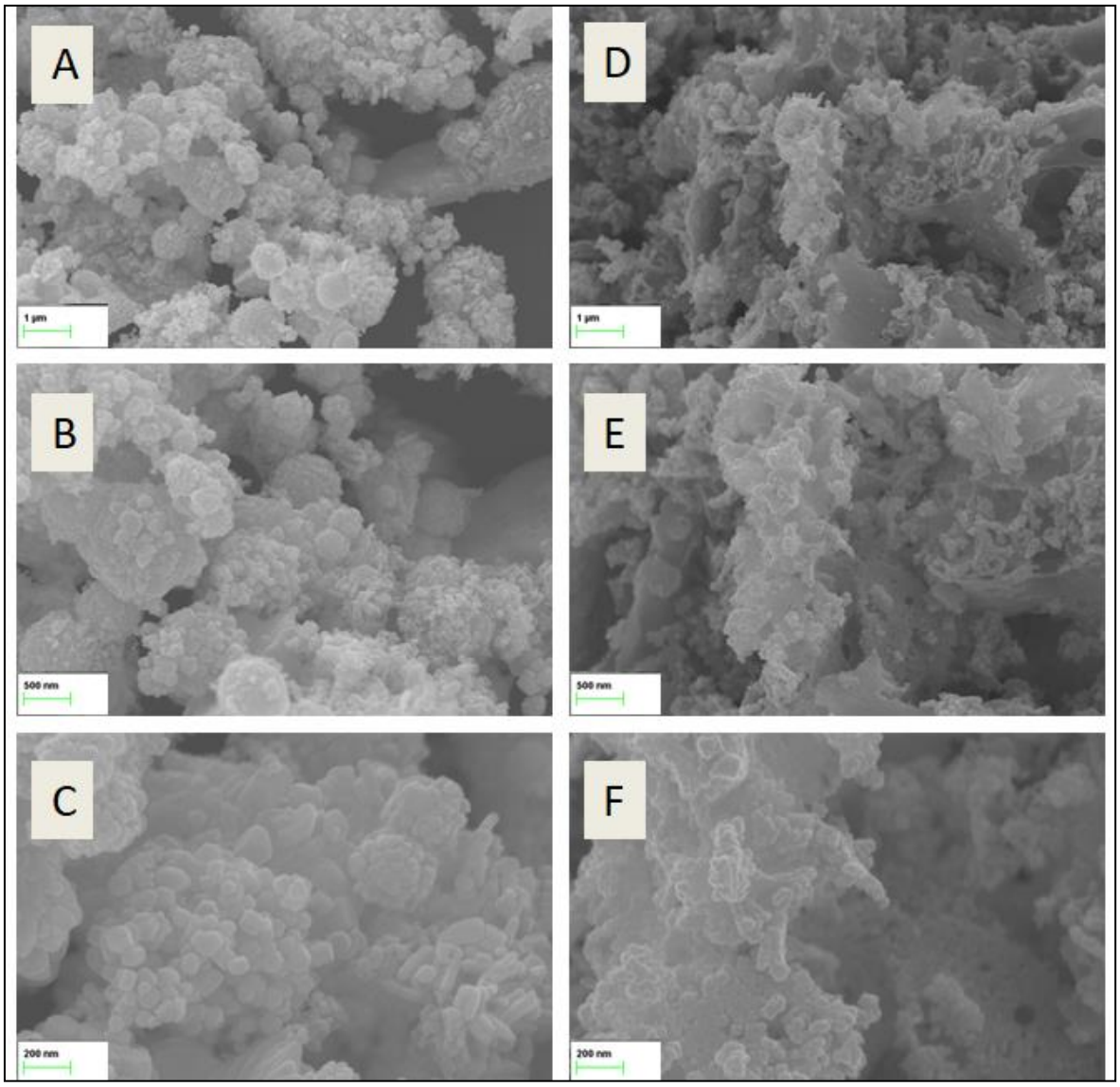
Absorbsiyon kenarı daha uzun dalga boylarına doğru ilerledikçe optik bant aralığında bir azalma olur ve bu da iletkenliğin artmasına neden olur (Parveen ve diğerleri, 2018). Daha düşük bant aralığına sahip bir elektron, daha büyük bant aralığına sahip olana göre daha kolay uyarılabilir; bu, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına uyarmak için daha fazla enerji gerektirir anlamına gelmektedir. Bant aralığı çeşitli parametrelerden etkilenebilir; en önemlileri yüzey pürüzlülüğü, kafes gerilimi, oksijen yoksunluğu ve parçacık boyutudur (Efafi ve diğerleri, 2014).

Thymus vulgaris bitkisi kullanılarak elde edilmiş 50 nm ve 100 nm boyutundaki ZnO NPler yapılan bir çalışmada karşılaştırılmış ve 50 nm boyutundaki NPler daha yüksek bir optik şeffaflık sergilemiştir. Yüksek şeffaflık, çok iyi optik kaliteyi gösterdi ve kristal kalitesi ile bağdaştırılmıştır. 50 nm NP, 100 nm'lik NP'den daha yüksek optik geçirgenliğe sahipti ve buda daha küçük tane boyutuyla ilişkilendirilmiştir (Çolak ve Karaköse, 2017).

Yapılan bir çalışmada çinko nitrattan elde edilen ZnO NP'ler ve yığın formundaki ZnO, UV spektrumlarına tabi tutuldu. ZnO NP'ler de 370 nm'de absorpsiyon piki gösterirken yığın formunda 388 nm'de bir pik gözlendi. Buda parçacık boyutu arttıkça dalga boyunun arttığının bunun sonucunda da optik bant aralığında bir azalma olduğunun ve iletkenliğin artmasına neden olduğunun bir kanıtıdır (Nawaz ve diğerleri, 2011).

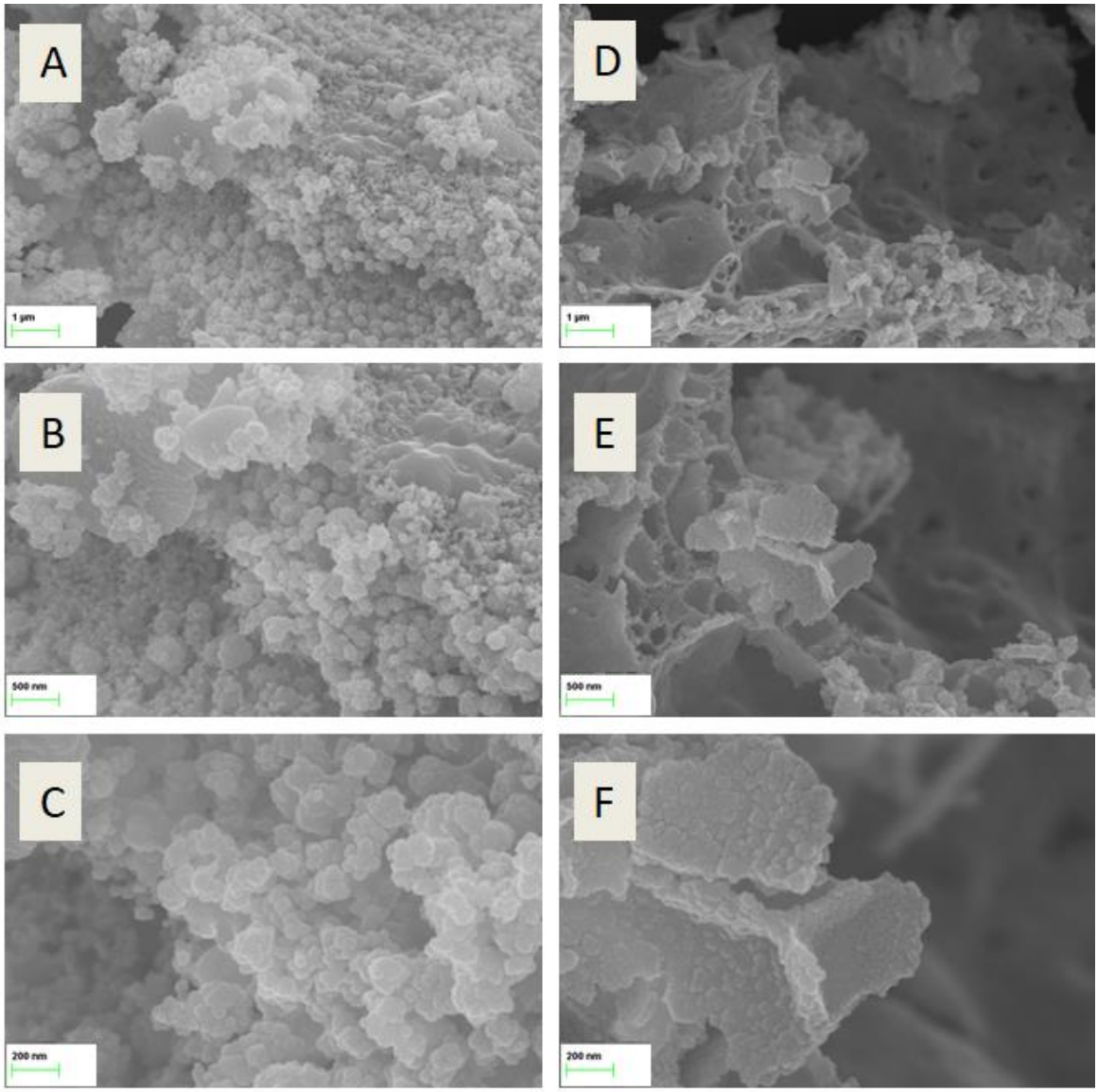
4.2. Morfolojik Analiz

Çalışmanın bu bölümünde, iki farklı Zn kaynağı ve üç farklı bitki ekstraktı konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen yeşil ZnO nanoyapılarının FE-SEM mikrografları incelenmiş ve Resim 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de sunulmuştur. ZnO-NP örneklerinin FE-SEM analizi, endüstriyel uygulamalardaki yapısal özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir faktördür (Çolak ve Karaköse, 2017). Tüm ölçümler, yüksek vakum altında 15 kV yüksek voltaj kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoyapıların boyutlarının ortalama aralığı 80 ile 100 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir.



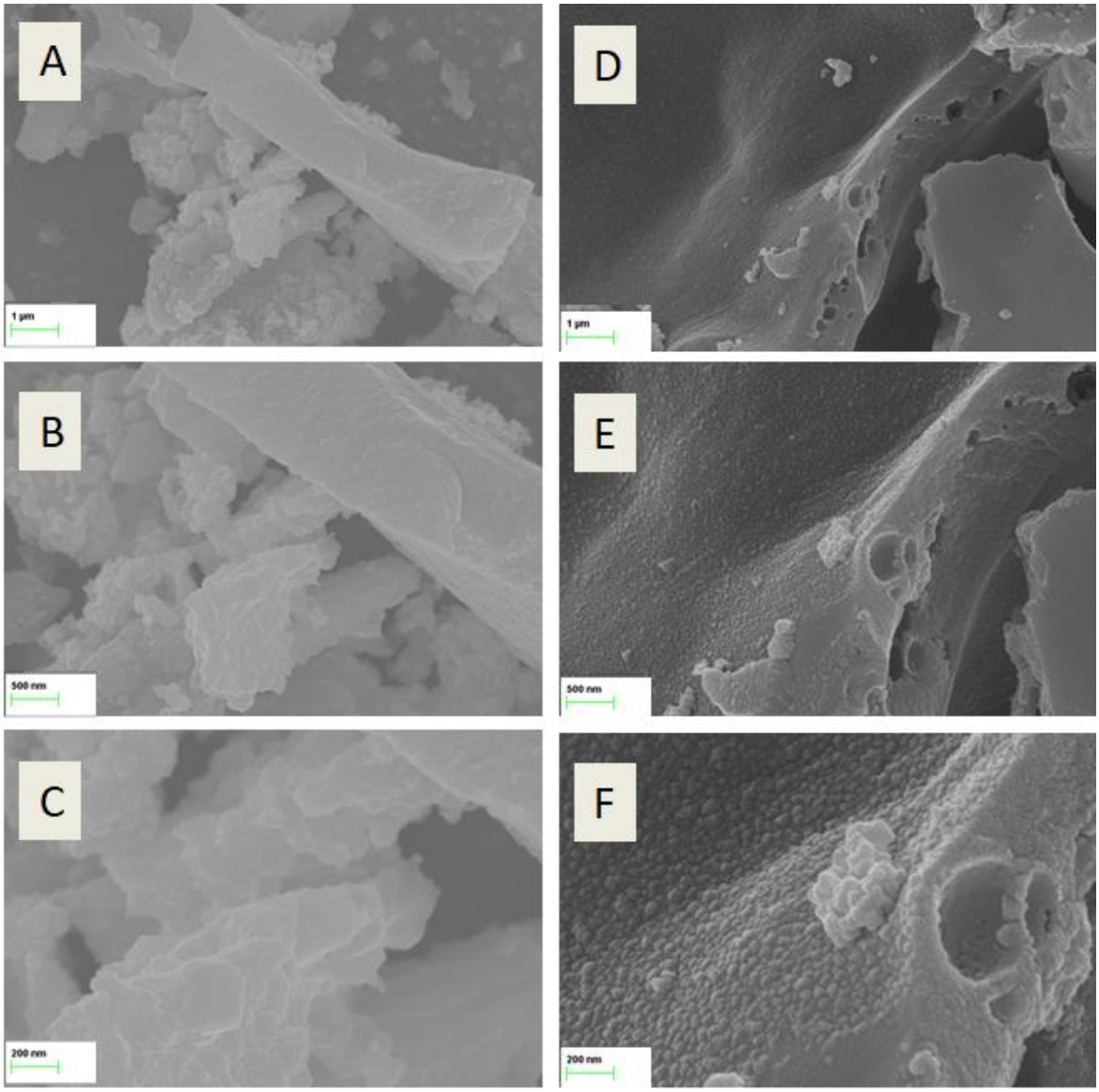
Resim 4.1. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri: A, B, C, , LB1 (%5) -ZnAc'yi; D, E. F, LB1-ZnN'yi gösterir

Daha geniş yüzey alanları ve birbirlerine olan güçlü ilgileri nedeniyle FE-SEM resimlerindeki ZnO NP'ler küresel bir şekle ve önemli kümelenmelere sahiptir. Her iki kaynaktan üretilen ZnO nanoyapıları çoğunlukla toplanmış düzensiz şekilli nanopartiküllerden oluşsa da, ZnAc'den sentezlenen ZnO nanoyapıları ayrıca tomurcuk benzeri formlara sahip olduğu gözlenmiştir.



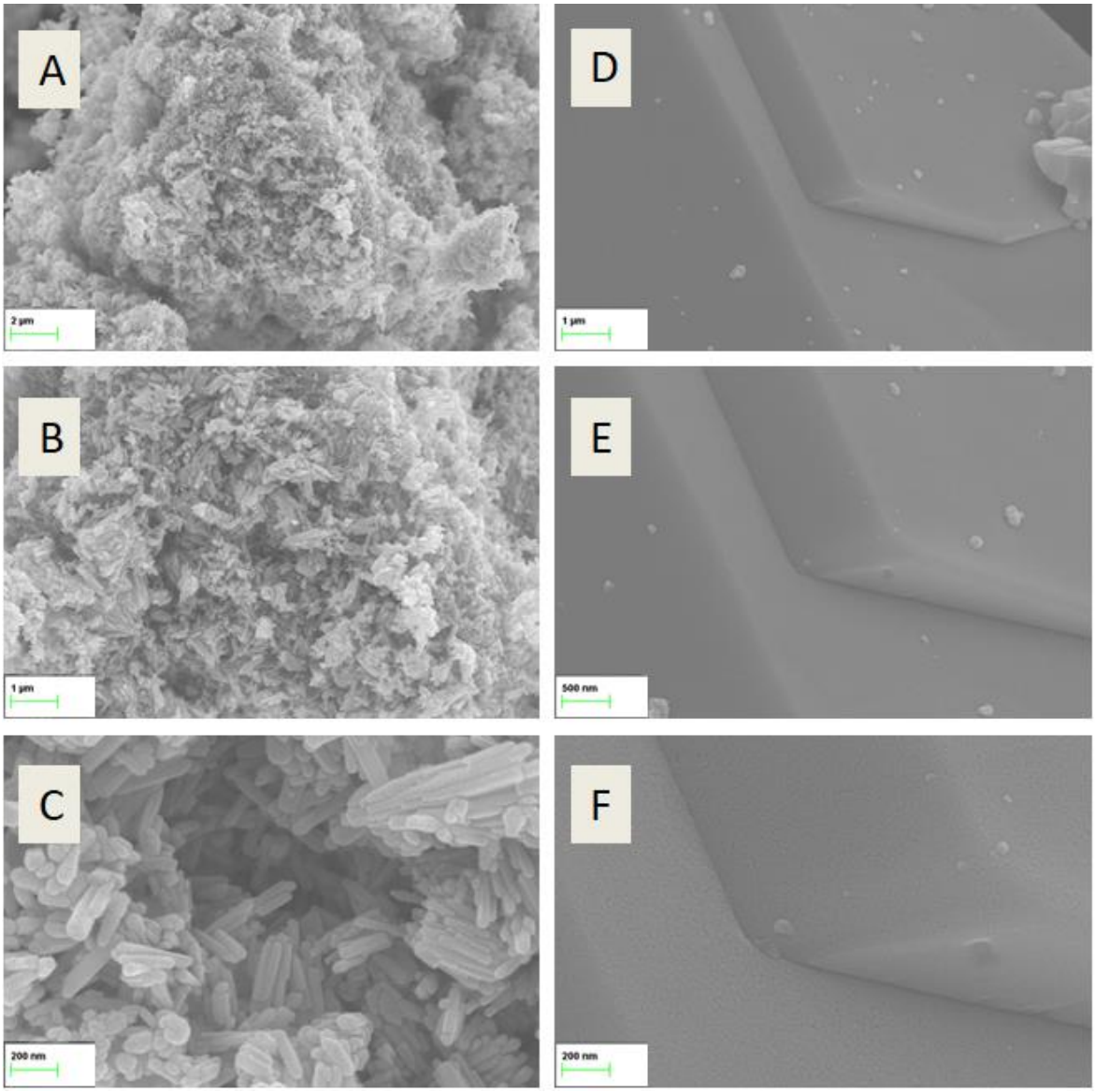
Resim 4.2. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri: A, B, C, LB2 (%10) -ZnAc'yi gösterir; D, E. F, LB2-ZnN'yi gösterir

Ekolojik koşulların nanopartiküllerin stabilitesi ve aglomerasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu iddia edilebilmektedir. Bu nedenle, nanopartiküller oluşum sırasında birbirine yapışır ve kendiliğinden asimetrik kümeler oluşturur (Agarwal ve diğerleri, 2017).



Resim 4.3. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri: A, B, C, LB3 (%20) -Zn-Ac'yi gösterir; D, E. F, LB3-ZnN'yi gösterir.

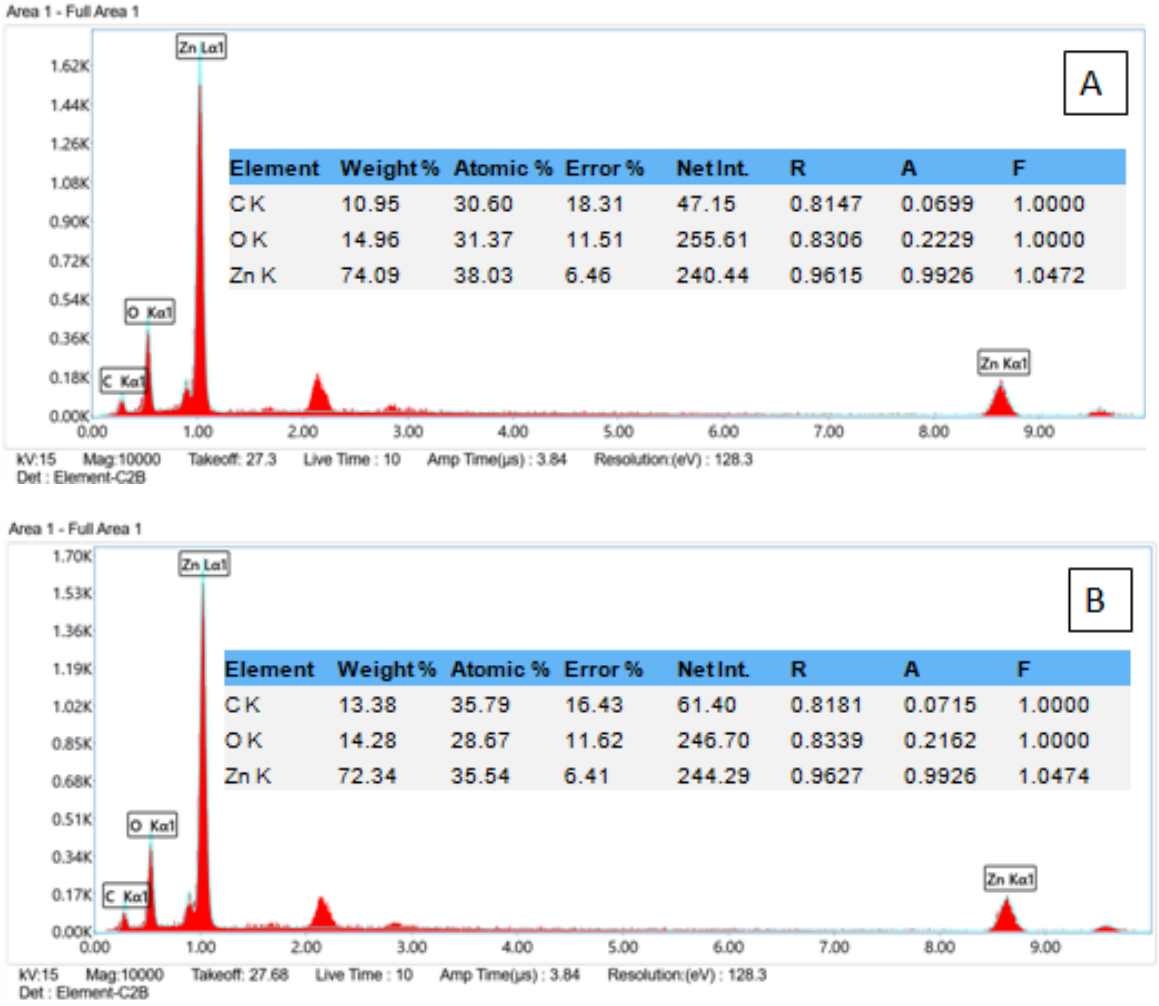
Ayrıca goji meyvesi ekstraktı kullanılmadan üretilen ZnO yapılarıda FE-SEM ölçümleri kullanılarak incelenmiştir (Resim 4.4). Bitki ekstraktların yüzey şeklini nasıl değiştirdiği açıktır.



Resim 4.4. ZnO nanoyapılarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri: A, B, C, ZnAc ile negatif kontrolü gösterir; D, E. F, ZnN ile negatif kontrolü gösterir

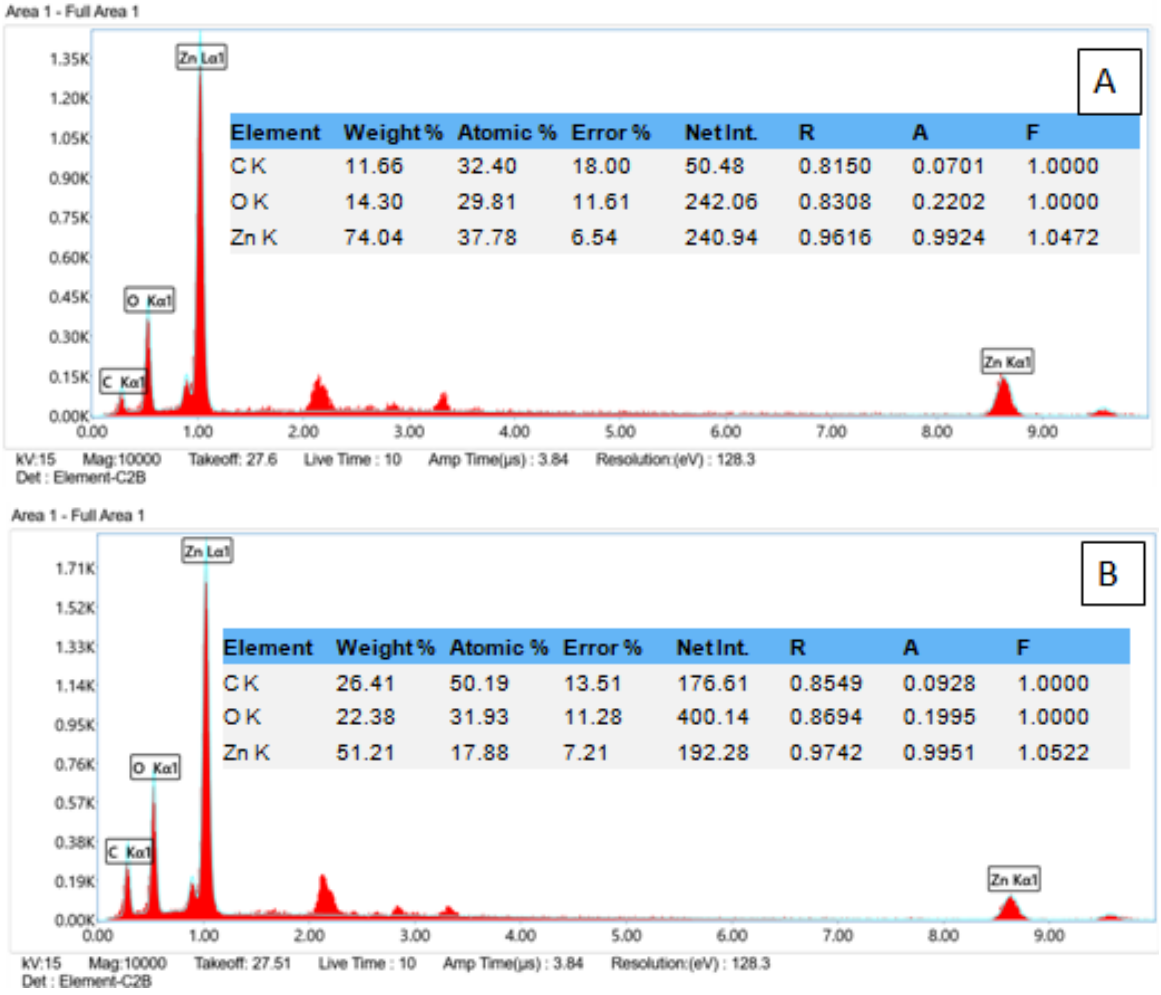
Ayrıca SEM çalışması, sentezlenen ZnO nanoyapılarının yüzey morfolojisinin konsantrasyona bağlı olarak farklı yapı ve şekiller oluşturduğunu ve konsantrasyon arttıkça ZnO nanoyapılarının nano form ve şekilden uzaklaştığını göstermektedir.

Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 EDX'in ZnO nanoyapılarının temel bileşimini doğruladığını göstermektedir. EDX spektrumu ile Zn'nin ZnO NP'de mevcut olduğu doğrulanmıştır; Zn atomlarından gelen önemli sinyallerin ve aynı zamanda çinko kaynakları ile *L.barbarum* L. meyve ekstraktı kombinasyonundan ve kullanılan cihazın ölçüm sensörlerinden gelen C ve O atomlarından gelen sinyallerin varlığını da göstermiştir.

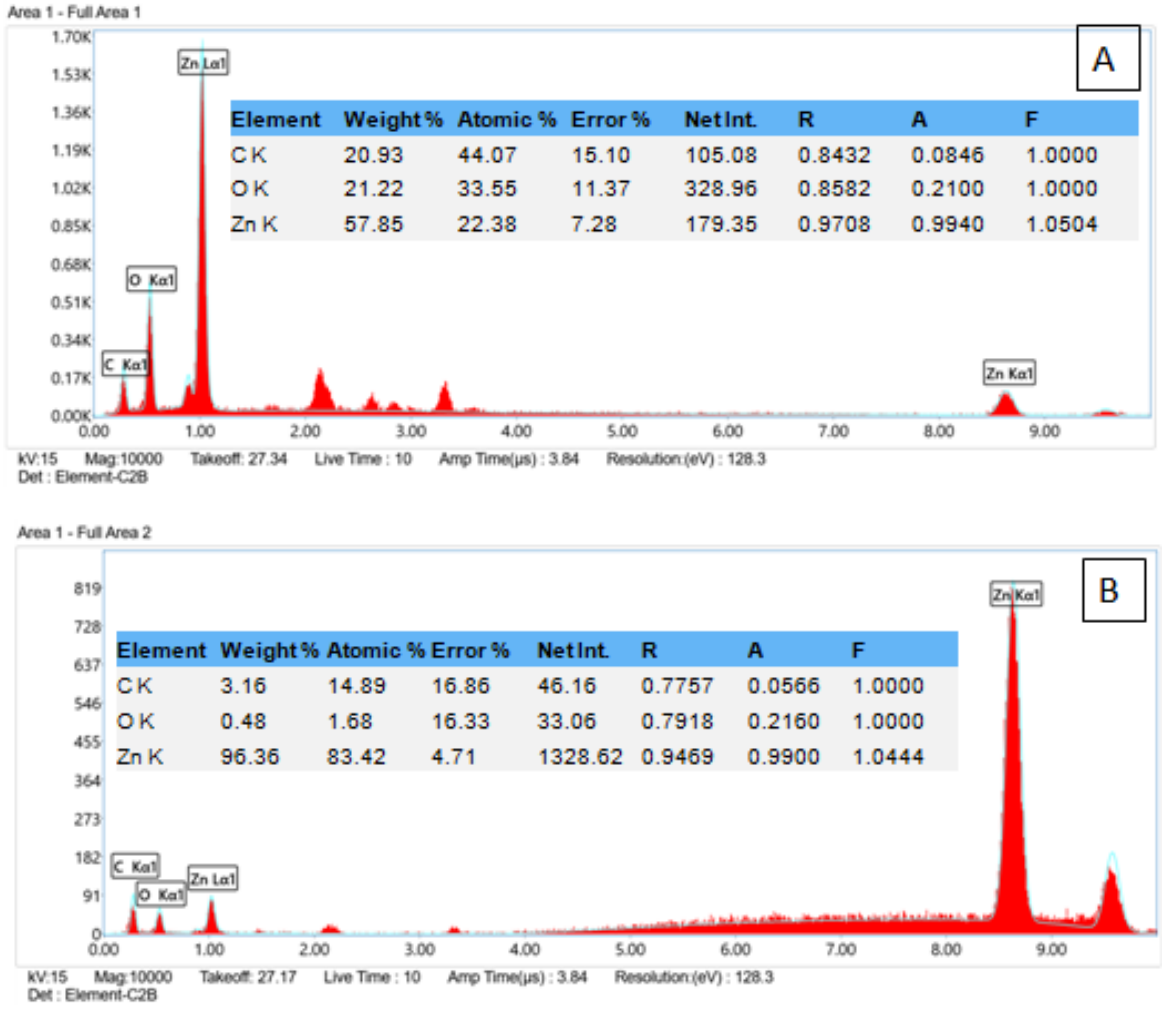


Şekil 4.5. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları. A, ZnAc-negatif kontrolü gösterir; B, ZnN-negatif kontrolü gösterir

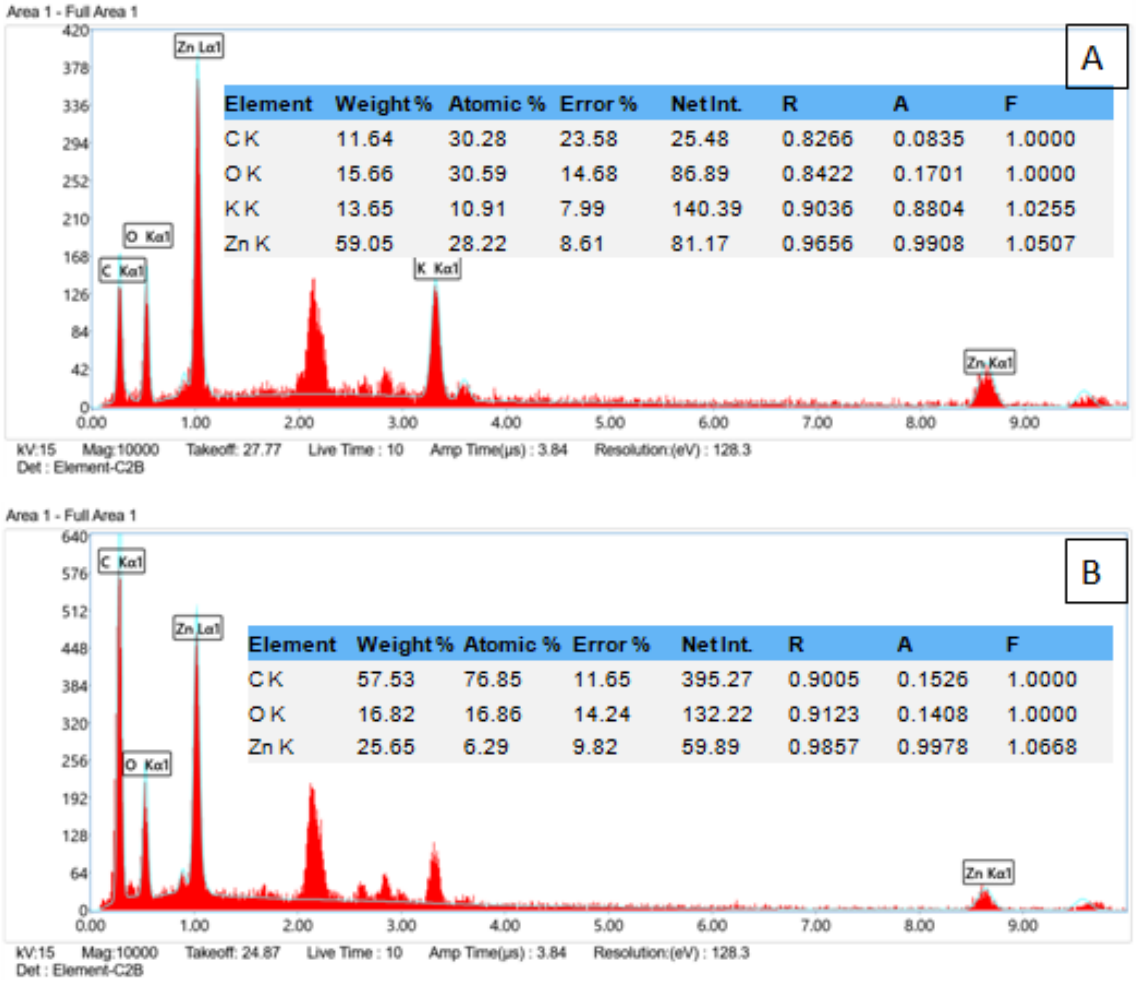
EDX modeli çinkonun bağlanma enerjisi olan 1 keV'de ve oksijenin bağlanma enerjisi olan 0,5 keV'de güçlü emisyon enerjisi gösterdiğinden ZnO doğru bir şekilde tanınmıştır sonucuna ulaşılmaktadır. EDX analiz sonuçları, elde edilen ZnO NP numunelerinin yüksek saflığının olduğunu göstermekte ve kanıtlamaktadır.



Şekil 4.6. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları. A, ZnAc-LB1(%5)'i gösterir; B, ZnN-LB1(%5)'i gösterir.



Şekil 4.7. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları. A, ZnAc-LB2(%10)'yi gösterir; B, ZnN-LB2(%10)'yi gösterir



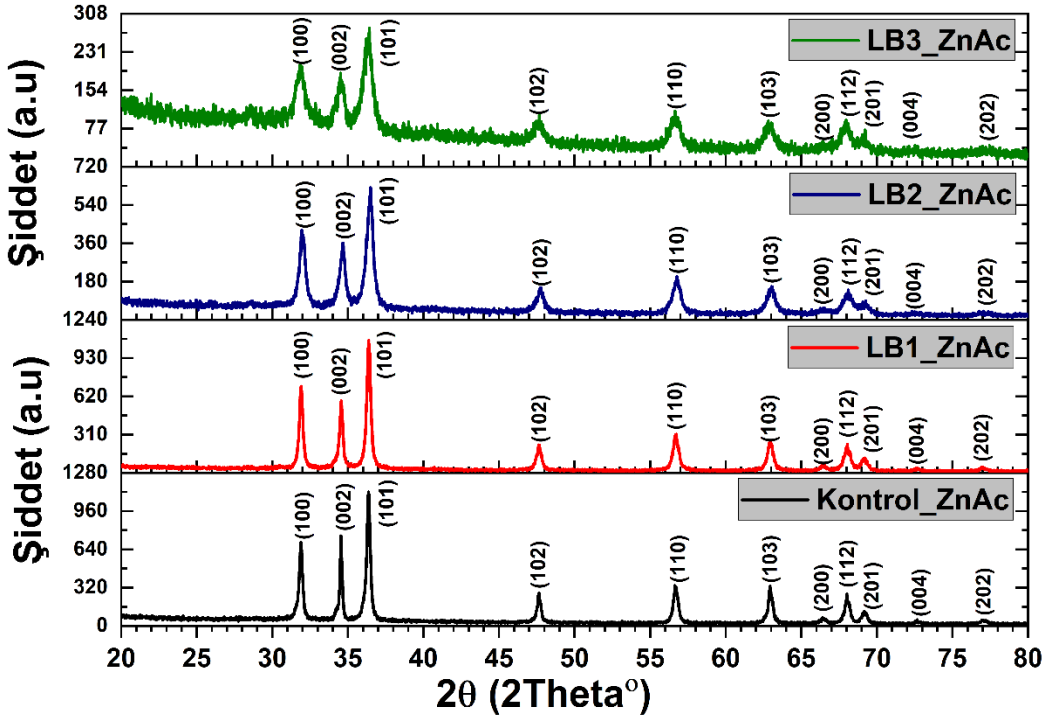
Şekil 4.8. ZnO nanoyapılarının EDX spektrumları. A, ZnAc-LB3(%20)'ü gösterir; B, ZnN-LB3(%20)'ü gösterir

4.3. Kristal Yapı Analizi

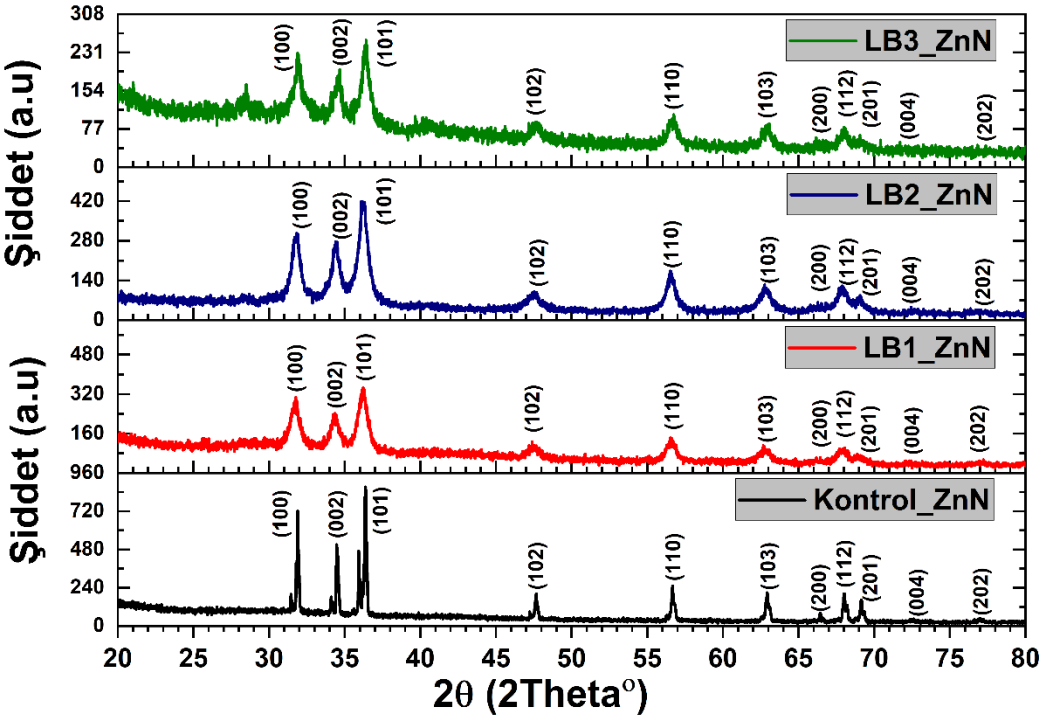
Farklı bitki konsantrasyonlarına sahip ZnAc kaynaklı ZnO nanoyapılarının XRD modelleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. 35° civarındaki karakteristik (002) piki, ZnO nanoyapılarının yapısal özelliklerini temsil eder (Ikizler ve Peker, 2014). Şekil 4.5'ten görülebileceği gibi (002) pik yoğunluğu artan bitki konsantrasyonuna göre değişmektedir ve en yüksek ve en yoğun pik en düşük bitki konsantrasyonuna sahip ZnO nanoyapısı için elde edilmiştir. Ayrıca yüksek pik yoğunluğu, başka baskın pik noktası ve arka plan radyasyonu olmadığından kristalliğin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

Farklı bitki konsantrasyonlarına sahip ZnN kaynaklı ZnO nanoyapılarının XRD modelleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi (002) pik yoğunluğu artan

bitki konsantrasyonuna göre değişmektedir ve en yüksek ve en yoğun pik en düşük bitki konsantrasyonuna sahip ZnO nanoyapısı için elde edilmiştir.



Şekil 4.9. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenleri

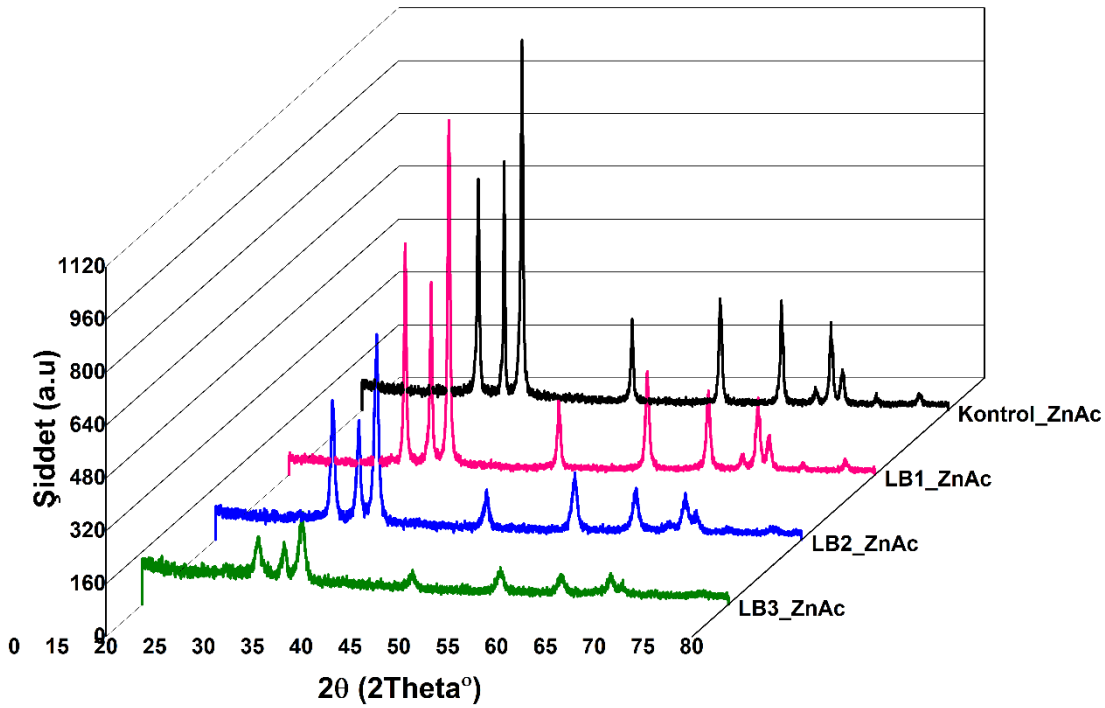


Şekil 4.10. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenleri

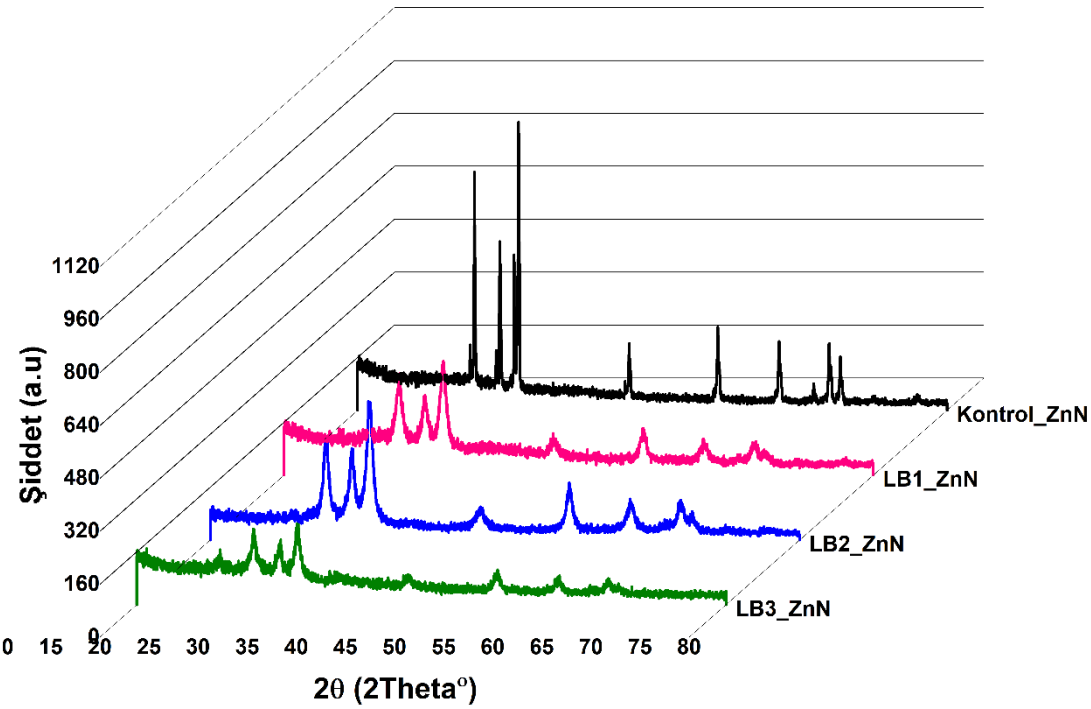
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da XRD modellerinde açıkça görüldüğü gibi ZnO nanoyapısının sentezlendiği bitkinin konsantrasyonunun artması, tüm kırınım piklerinin yoğunluğunu azalttığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da kırınım modeli, farklı bitki konsantrasyonuna sahip ZnO nanoyapılarının yapısal özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek bitki konsantrasyonuna sahip ZnO nanoyapılar (LB3) çok zayıf kırınım yoğunluğu ve zayıf kristal kalitesi gösterirken, bitki konsantrasyonu azaldıkça ZnO nanonanoyapılarda kristal kalitesi daha iyi olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, kontrol olarak kullanılan bitki ekstraktı içeremeyn ZnO nanoyapısıyla karşılaştırıldığında en düşük bitki konsantrasyonuna sahip ZnO nanoyapıların en yüksek kristal kalitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 sırasıyla ZnAc ve ZnN çinko kaynakları ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenlerinin 3-Boyutlu gösterimini içermektedir.



Şekil 4.11. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenlerinin 3-Boyutlu gösterimi



Şekil 4.12. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD kırınım desenlerinin 3-Boyutlu gösterimi

ZnO nanoyapıların wurtzite yapısının c olarak ifade edilen kafes sabiti, (002) kırınım açısından aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenir (Cullity ve diğerleri, 2014).

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

Denklemden ZnAc çinko kaynağına sahip ZnO nanopıları için kafes parametreleri sırasıyla 5,1957; 5,1828; 5,2015 nm olarak elde edilmiştir.

ZnN çinko kaynağına sahip ZnO nanopıları için kafes parametreleri ise sırasıyla 5,2525; 5,2179; 5,1980 nm olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen örgü parametreleri

Örnek	Örgü Sabitleri (Å)	Oran (c/a)	Hacim (Å^3)	u	Zn-O Bağ Uzunluğu (Å)
Kontrol-ZnAc	a=3,2431 c=5,1963	1,6022	47,3319	0,37984	1,9738
LB1_ZnAc	a=3,2413 c=5,1957	1,6029	47.2716	0,37972	1,9729
LB2_ZnAc	a=3,2335 c=5,1828	1,6028	46,9269	0,37963	1,9739
LB3_ZnAc	a=3,2455 c=5,2015	1,6027	47,449	0,37977	1,9754
JCPDS 36-1451	a=3,2498 c=5,2066	1,6021	47,6199	0,37986	1,9778

Çizelge 4.2. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen örgü parametreleri

Örnek	Örgü Sabitleri (Å)	Oran (c/a)	Hacim (Å^3)	u	Zn-O Bağ Uzunluğu (Å)
Kontrol-ZnN	a=3,2492 c=5,2015	1,6009	47,5570	0,38007	1,9769
LB1_ZnN	a=3,2609 c=5,2525	1,6108	48,3693	0,37972	1,9879
LB2_ZnN	a=3,2534 c=5,2179	1,6039	47,8303	0,37958	1,9807
LB3_ZnN	a=3,2395 c=5,1980	1,6046	47,2409	0,37946	1,9725
JCPDS 36-1451	a=3,2498 c=5,2066	1,6021	47,6199	0,37986	1,9778

Ayrıca Zn ve O atomları arasındaki bağ uzunluğunu ifade eden L parametresi şu şekilde verilmektedir:

$$L = \left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)^{1/2}$$

burada u, wurtzite yapısındaki konumsal bir parametredir ve 'c' ekseni boyunca her bir atomun diğerine göre yer değiştirme miktarının bir ölçüsüdür. Denklemde geçen u ;

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25$$

denklem ile hesaplanır.

ZnAc kaynağıyla sentezlenen ZnO nanoyapıları için Zn-O bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 1,9729; 1,9739 ve 1,9754 Å olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Hesaplanan bağ uzunluğu değerleri birim hücredeki Zn-O bağ uzunluğu (JCPDS 36-1451) ve literatürde 1,9767 Å olarak bildirilen değerlerle bir uyum içindedir (Seetawan ve diğerleri, 2011).

ZnO (101) kırınım zirvesi diğer oryantasyon zirvelerinden çok daha güçlüdür, bu da oluşan ZnO nanokristallerinin tercihli kristalografik (101) oryantasyona sahip olduğunu gösterir. Sentezlenen ZnO nanoyapılarının ortalama kristalit boyutları (D), Debye-Scherrer formülü kullanılarak tercih edilen oryantasyon (101) zirvesinin XRD tepe genişliği hesaplanmıştır (Hargreaves, 2016).

$$d = \frac{k\,\lambda}{\beta\,Cos\theta}$$

Burada d ortalama kristalit boyutudur, k sabittir ve yaklaşık 0,9'dur, λ kullanılan x ışınlarının dalga boyudur, Cu-Ka 1,5418 Å'dur, β yarı maksimumda gözlemlenen tam genişliktir ve θ pik konumundaki Bragg kırınım açısıdır.

Farklı bitki konsantrasyonuna sahip ZnAc kaynaklı ZnO nanoyapılarının ortalama kristalit boyutları (d) değerleri sırasıyla 26, 15 ve 13 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Farklı bitki konsantrasyonuna sahip ZnN kaynaklı ZnO nanoyapılarının ortalama kristalit boyutları (d) değerleri sırasıyla 11,2; 11,8; ve 11,9 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Literatürde çeşitli yöntemler ile büyütülen ZnO nanoyapılar için kristalit boyutları 12 – 36 nm aralığı (Song ve Lim, 2007) olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada ZnO nanoyapıları için en yüksek kristalit boyutu 26 nm olarak elde edilmiştir ve bu değer literatürde bildirilen değerlerle uyumludur.

c'nin kafes parametresi, Tsay ve diğerlerinin aşağıdaki denklemi ile ε_c tarafından sunulan c ekseni boyunca gerinim-gerilme parametresini hesaplamak için kullanılabilir (Tsay ve diğerleri, 2010).

$$\varepsilon_c = \frac{c-c_0}{c_0} x100$$

Burada c ve c_0 sırasıyla bu çalışmada hesaplanan kafes sabitleri ve gerilmemiş ZnO'nun standart değeri olan 5,2069 nm'dir. Kafes sabiti denkleminden hesaplanan gerinim değerleri ZnAc kaynaklı ZnO nanoyapıları için sırasıyla 0,0036; 0,0061; 0,0085 ve ZnN kaynaklı ZnO nanoyapıları için sırasıyla 0,0094; 0,0089; 0,0079 olarak bulunmuştur. Hesaplanan gerinim değerleri pozitif olup, çekme gerinimini ve dolayısıyla kafes sabitinin genişlediğini gösterir.

ZnO nanoyapılarının diğer bir stres parametresi (σ) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir (Mridha ve Basak, 2007).

$$\sigma = (2C_{13} - C_{33}(C_{11} + C_{12})/C_{13}).\varepsilon_c$$

Burada $C_{ij,}$ ZnO için elastik sertlik sabitleridir, C_{11} = 208,8 GPa, C_{12} = 119,7 GPa, C_{13} = 104,2 GPa ve C_{33} = 213.8 GPa'dır (Sharma ve Mehra, 2008). ZnAc kaynaklı ZnO nanoyapıları için stres değerleri sırasıyla 0,9213; 2,0798; 0,3987 GPa ve ZnN kaynaklı ZnO nanoyapıları için stres değerleri sırasıyla -4,1607; -1,0713; 0,7124 GPa olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere ZnAc kaynaklı ZnO NP'lerde goji berry konsantrasyon oranı arttıkça ortalama kristalit boyutunda bir düşüş olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.3. ZnAc çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen yapısal parametre değerleri

Örnek	β, FWHM (°) (101)	Ortalama Kristalit Boyutu, *D*, (nm)	Gerilme	Stres	Kusur Yoğunluğu, δ, (nm^{-2}) ($x10^{-3}$)
Kontrol-ZnAc	0,226	38	0,003	0,8691	0,69
LB1_ZnAc	0,266	26	0,0036	0,9213	1,48
LB2_ZnAc	0,460	15	0,0061	2,0798	4,24
LB3_ZnAc	0,637	13	0,0085	0,3987	5,91

ZnN çinko kaynağı ile yapılan ölçümler ZnAc çinko kaynağında ki gibi konsantrasyona bağlı çıkmamıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. ZnN çinko kaynağı ile sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden elde edilen yapısal parametre değerleri

Örnek	β, FWHM (°) (101)	Ortalama Kristalit Boyutu, *d*, (nm)	Gerilme	Stres	Kusur Yoğunluğu, δ, (nm^{-2}) ($x10^{-3}$)
Kontrol-ZnN	0,057	83	0,0007	0,3986	0,14
LB1_ZnN	0,704	11,2	0,0094	-4,1607	7,87
LB2_ZnN	0,666	11,8	0,0089	-1,0713	7,21
LB3_ZnN	0,593	11,9	0,0079	0,7124	7,08

4.4. ZnO Nanoyapılarının Antimikrobiyal Aktiviteleri

ZnO nanoyapıları, disk difüzyon yöntemi kullanılarak antibakteriyel özellikleri açısından test edilmiştir. Resim 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve Çizelge 4.5, ZnO nanoyapılarının *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) bakteri türlerine karşı oluşturduğu inhibisyon bölgesi çapının kumpas kullanılarak ölçülen değerlerini göstermektedir.

Disk difüzyon testinde ZnO NP'lerin farklı konsantrasyonları (2,5; 5; 10; 20 ve 50 mg/mL) değerlendirilmiştir. Çevre dostu işlemler ile *L.barbarum* L. ekstresi kullanılarak üretilen ZnO nanoyapılarının güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni nanoyapılara eklenen bitki özlerinin antibakteriyel özelliği arttırır şeklinde açıklanabilmektedir. Özel olarak bitkinin antibakteriyel fitokimyasalları bu artışa katkıda bulunmuş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır (Dhandapani ve diğerleri, 2020).

Resim 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve Çizelge 4.5'de gösterildiği üzere *L.barbarum* L. bitki ekstresinden elde elden ZnO NP'ler *Escherichia coli*'yi test edilen konsantrasyonlarda inhibe edemeyip herhangi bir zon oluşumu gözlenmemiştir.

Gram-negatif bakterilerin hücre duvarı yapısının karmaşıklığı, enfeksiyona karşı daha iyi direnç göstermelerinin nedeni olabilmektedir. Negatif yükleri nedeniyle antibakteriyel maddelere karşı daha az dirençli olabilen Gram pozitif hücre duvarı yüzeylerinin aksine, Gram negatif bakterilerin dış zarları aslında son derece hidrofilik yüzeyler oluşturabilmektedir (Zeeshan ve diğerleri, 2012). Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerde bulunan zarların kalınlığı, bileşimi ve yapısındaki değişikliklerin, oluşturulan çeşitli nanoyapılarda tespit edilen antibakteriyel aktiviteyi de etkilediğini belirtmek gerekmektedir (Viswanathan, 2020).

Lesniak ve diğerleri (2013), Gram-pozitif bakterilerdeki peptidoglikan tabakasının ve teikoik asitlerin yüksek negatif yükünün, nanopartiküller ile etkileşim bölgeleri olarak hareket edebileceğini öne sürmektedir. Ayrıca, çeşitli membran proteinlerinin sülfhidril, karboksil ve karbonil grupları ile doğrudan etkileşime girerek, nanoyapılar bu membran proteinlerini daha da bozabilir, iyonların ve moleküllerin membranlardan geçişini ciddi şekilde bozabilir ve membranların yapısına ve bütünlüğüne daha fazla zarar verebilir açıklaması yapılmıştır (Roy ve diğerleri, 2022). Yeşil sentez ZnO nanoyapılarının güçlü antimikrobiyal maddeler olarak potansiyeli, bakteriyel enfeksiyonlarla mücadelede çeşitli uygulamalar için önemlidir. Çalışmada ZnO nanoyapıları çevre dostu yöntemler kullanılarak sentezlenmiş olup, sonuçlar literatürle tutarlıdır.

Literatürde ZnO nanoyapılarının gram pozitif ve gram negatif bakterilerle mücadele yetenekleri açısından nasıl farklılaştığını gösteren birkaç çalışma yayınlanmıştır (Lu, Liu, Gao, Xing ve Wang, 2008; Ohira, Yamamoto, Iida, ve Nakagawa, 2008). Bu

araştırmalarda ZnO nanoyapıları oluşturmak için kimyasal sentez kullanılmış ve bu nanoyapıların antibakteriyel aktivitesinin gram-pozitif bakterilerde arttığı veya daha belirgin olduğu ve bu gelişmenin belirli hücre bileşenleriyle etkileşimler yoluyla sağlandığı keşfedilmiştir. Aradaki fark, gram-negatif bakterilerde bulunan ve çinko oksidin (ZnO) hücre duvarına bağlanmasını engelleyen ve hücre zarının etrafını kaplayan benzersiz bir lipopolisakkarit (LPS) yapısına sahip olan bakterinin dış zarından iyon akışını sınırlayan sitoplazmik membran ve peptidoglikan tabakası ile açıklanmaktadır (Goyal ve diğerleri, 2023).

Nanopartiküllerin değişken antibakteriyel aktivitesinin, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler arasındaki yapısal, bileşimsel ve membran kalınlığı değişikliklerinden de etkilendiği vurgulanmalıdır. Diğer nanomalzemelerle karşılaştırıldığında ZnO NP'lerin Gram-pozitif bakterilere karşı daha etkili olduğu bulunmuştur (Yu ve diğerleri, 2014).

Çalışmamıza karşın Dinga ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan bir çalışmada ZnO nanopartiküllerinin Gram-negatif bakterilere karşı Gram-pozitif bakterilere göre daha aktif olduğunu gösterilmiştir bu da Viswanathan ve arkadaşlarının raporuyla tutarlıdır (Viswanathan, 2020). Bunun nedeni bakterilerin hücre yapısından kaynaklanıyor olabilir şeklinde yorumlamışlardır. Gram pozitif bakteriler, Gram negatif bakterilere göre daha yoğun bir peptidoglikan hücre zarına sahiptir. Gram-pozitif bakterilerin kalın membranları (*S. aureus*) ZnO NP'lere karşı ekstra bir engel olup ve antibakteriyel etkinin azalmasına neden olmuştur şeklinde yorumlanmıştır (Viswanathan, 2020).

Gram pozitif bakterinin en ayırt edici özelliği, peptidoglikan tabakasının varlığına bağlı olarak hücre duvarının kalınlığıdır. Buna bağlı olarak da Naseer, M., ve diğerleri (2020) *C.fistula* aracılı ZnO NP'lerin *S.aureus*'a karşı Gram negatif türlere göre daha düşük etkinliği Gram pozitif türlerdeki hücre duvarının direncinden kaynaklanıyor olabilir yorumunu yapmışlardır. Çalışmanın devamında *M.azadarch* aracılı ZnO NP'lerin inhibisyon bölgesinin, *C.fistula* ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha büyük olduğu bildirilmiştir Bunun nedeni *M.azadarch*'ta daha fazla sayıda fenolik bileşiğin ve quercertin ve rutin gibi nadir ikincil metabolitlerin bulunması olabilir şeklinde yorumlanmıştır (Naseer ve diğerleri, 2020).

ZnAc ve ZnN olmak üzere her iki çinko kaynağından üretilen ZnO nanoyapılarının *S.aureus*'a karşı inhibisyonunda doza bağlı bir artışa sahip olduğu belirlendi. 50 mg/mL LB2 konsantrasyonuyla üretilen nanoyapıların, *S. aureus* ATCC 25923'e (15,30 ± 0,21 mm) karşı en yüksek antibakteriyel aktiviteyi sergiledi. Yaygın antibiyotik olan tetrasiklin ile karşılaştırıldığında sonuçlar ortalama miktarda aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bir çözücü olarak kulanılan dH_2O'nun (negatif kontrol) herhangi bir inhibisyon göstermediği de bulunmuştur.

Konsantrasyon ve boyut, ZnO NP'nin antimikrobiyal özelliklerini etkileyen iki önemli faktördür. ZnO NP'nin sentetik işlenmesi sırasında aglomeralar halinde mevcut olabilirler (Zhang ve diğerleri, 2007). ZnO NP'nin önleyici etkinliği NP konsantrasyonlarına, boyutlarına ve şekillerine bağlıdır (Brayner ve diğerleri, 2006). Bu sonuçlar, ZnO NP'nin potansiyel olarak tarım ve gıda güvenliğini korumak için etkili bir antibakteriyel madde olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Literatürden ZnO-NP'lerin tıbbi ilaç aktivitesinin konsantrasyona bağlı olduğu, kristal yapının ve parçacık formunun ise çok az etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle nanopartiküllerin konsantrasyonu ve kapsamı ne kadar yüksek olursa, tıbbi ilaç aktivitesi de o kadar yüksek olacaktır (Husseiny ve diğerleri, 2007).

Metal oksit nanopartiküllerinin mikrobiyal hassasiyeti, mikrobiyal türlere ve metal oksit konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Yeterince yüksek ZnO nanopartikül konsantrasyonları bakterileri inhibe eder ve bu çalışmamızın sonuçlarıyla uyumludur (Dadi ve diğerleri, 2019).

Yapılan bir çalışmada ZnO-NP'lerin mikro parçacıklardan açıkça daha büyük antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur (Mirzaei ve Darroudi, 2017). Nanopartiküllerin etkinliği artan partikül dozu, muamele süresi ve sentez metodolojisi ile artacaktır. Ek olarak, yeşil ZnO-NP'lerin parçacık boyutu değişiminin ve yüzey alanı/hacim oranının, bu bilginin elde ettiği hayati öneme sahip daha yüksek antimikrobiyal aktivitenin nedeni olduğu açıkça tartışılmazdır.

Elumalai ve Velmurugan (2015), *Azadirachta indica* yaprağının sulu ekstraktı ile yeşil sentezlenen NP'lerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Gram pozitif ve gram

negatif bakterileri ve mayalar ile yapılan testlerde her biyolojik grup için artan konsantrasyonda (50, 100 and 200 µg/mL) ZnO NP'lerin antimikrobiyal etkisinin arttığı vurgulanmıştır (Elumalai ve Velmurugan, 2015).

ZnO nanoparçacıklarının mikrobiyal tabaka ile teması, membranın yırtılmasına ve bakteri sitoplazmasının sızmasına neden olur ve bunların antibakteriyel aktivitelerinin ardındaki temel mekanizmadır. Yüzeylerinde üretilen ve bakteriyel membranları parçalayan reaktif oksijen türlerinin (ROS) neden olduğu oksidatif stres, nano ölçekli ZnO parçacıklarına antibakteriyel özellikler kazandırabilir (Li ve diğerleri, 2011). Aktif bileşenleri yok etme veya organizma hücresinin fizyolojik fonksiyonlarında değişikliğe neden olma yeteneği ile ROS'un morfolojik özellikleri ve üretimi, ZnO NP'lerin mikrobiyal verimliliğinden sorumludur (Dhandapani ve diğerleri, 2020). Bayrami ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada (2020) antibakteriyel verimlilikteki artış, ZnO NP'lerin yüzeyindeki H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına bağlı olduğu belirtilmiştir (Bayrami ve diğerleri, 2020).

Metal oksitlerin dış kısmında üretilen hidrojen peroksit miktarı yüzey yükü konsantrasyonuyla orantılıdır. ZnO NP'lerin yüzeyindeki potansiyel bağlantıların sayısı, NP'lerin yüzey yükü arttıkça artabilir, bu da NP'lerin antimikrobiyal aktivitesini artıran ROS üretimi ile sonuçlanır. Bu ROS sıklıkla, ikincil membranlara zarar verebilecek, protein fonksiyonunu bozabilecek ve DNA'yı bozabilecek nanopartikül-membran etkileşimlerinin bir sonucu olarak oluşur (Huang ve diğerleri, 2008). Yapılan bir araştırmada aktif oksijen türlerinin bakterilerin dış zarlarını bozduğu ve bakteri ölümüyle sonuçlandığı kanıtlanmıştır (Sawai, 2003).

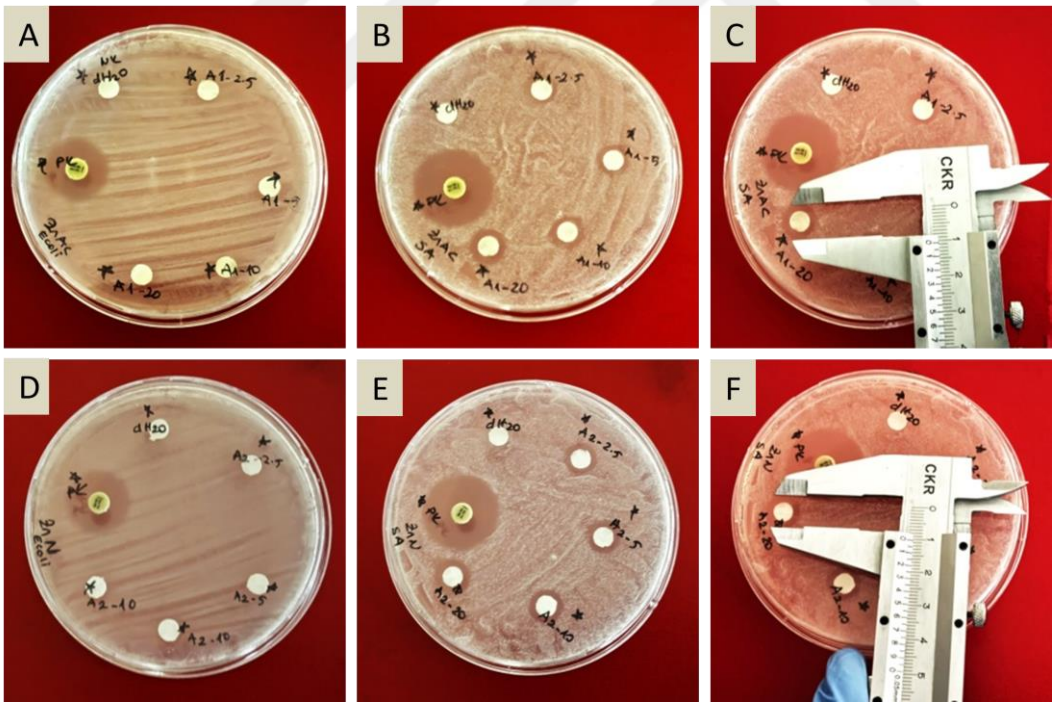
Dobrucka ve Dugaszewska'nın yaptığı bir çalışmada(2016), ZnO NP'lerin H_2O'yu H+'ya ayırma ve ardından mikrobiyal hücre zarına nüfuz ederek ölümlerine neden olan H_2O_2'yi üretmek için çözünmüş oksijenle reaksiyona girme kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Dobrucka ve Dugaszewska, 2016).

Farklı araştırmacılar, çeşitli metal oksit nanomateryallerinin antibakteriyel özelliklerini ve mekanizmalarını bildirmişlerdir. Örneğin ZnO ve TiO2 nanopartiküllerinin, DNA hasarına ve oksidatif strese neden olarak *E. coli*'ye karşı etkili olduğu gösterilmiştir. ZnO nanopartiküllerinin yüzey yapısından dolayı reaktif oksijen türleri üreterek karanlık

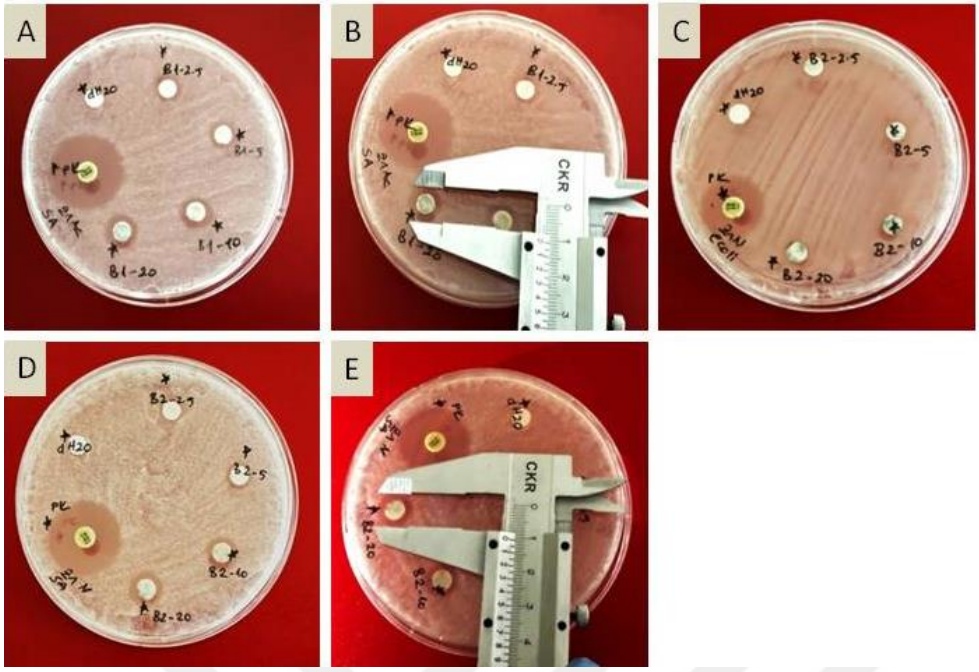
koşullarda *S.aureus*'a karşı antibakteriyel aktivite göstermektedir (Kumar ve diğerleri, 2011).

Bakteriyel hücre duvarı ve zarı ile doğrudan fiziksel temas kurmak, şimdiye kadar incelenen nanopartiküllerin çoğunun antibakteriyel etkisine doğru ilk adımdır (Roy ve diğerleri, 2022). Bu, zarın geçirgenliğinde, taşıma aktivitesinde ve yapısında değişikliklere yol açar. Pozitif yüklü nanopartiküller ile negatif yüklü bakteri yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşimler, nanopartiküllerin bakteri hücre duvarları ve membranlarının yüzeyine tutunmasını sağlayan birincil mekanizmadır (Abbaszadegan ve diğerleri, 2015).

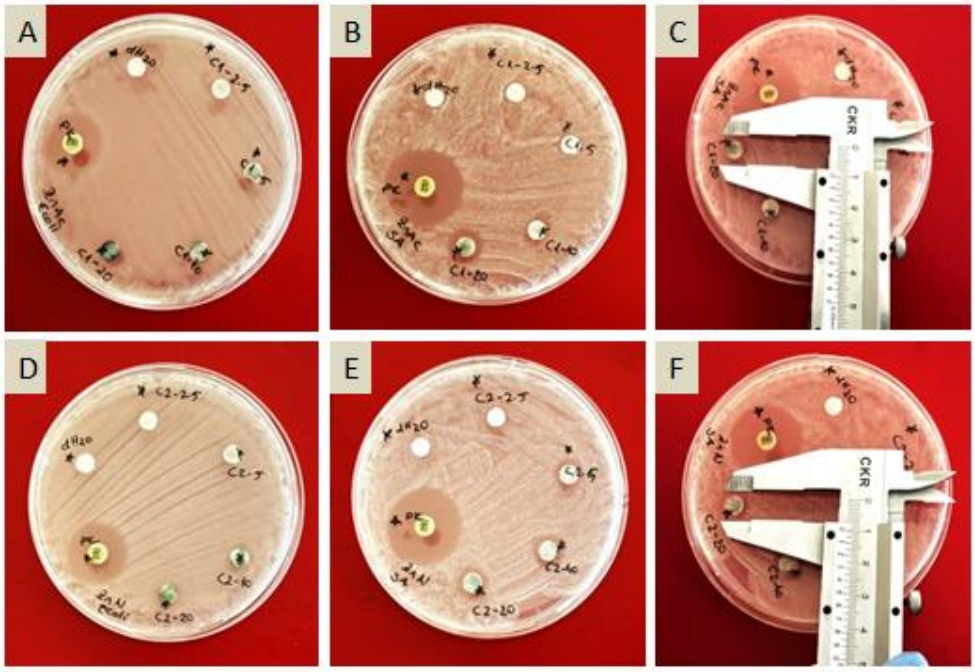
Sonuç olarak bakteri yüzeyinde güçlü nanopartikül adsorpsiyonu, membran depolarizasyonu, bu da membran boyunca taşınan iyonların, besinlerin ve hayati makromoleküllerin aktivitesini değiştirir (Schreurs ve diğerleri, 1982). Membranların aşırı depolarizasyonunun nihai sonucu, membran bütünlüğünün kaybı ve parçalanmasıdır.



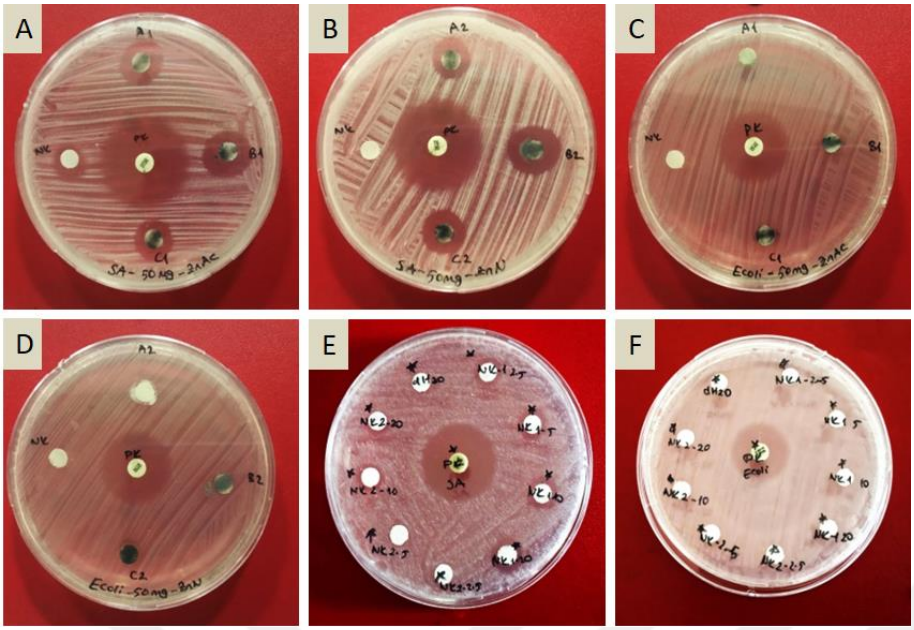
Resim 4.5. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi: A; *E.coli*'ye karşı LB1ZnAc (2,5-20mg/mL), B; *S. aureus*'a karşı LB1ZnAc (2,5-20mg/mL), C; *S. aureus*'a karşı LB1ZnAc (2,5-20mg/mL) kumpas ile, D; *E. coli*'ye karşı LB1ZnN(2,5-20mg/mL), E; *S. aureus*'a karşı LB1ZnN (2,5-20mg/mL), F; *S. aureus*'a karşı LB1ZnN (2,5-20mg/mL) kumpas ile



Resim 4.6. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi: A; *S. aureus*'a karşı LB2ZnAc (2,5-20mg/mL), B; *S. aureus*'a karşı LB2ZnAc (2,5-20 mg/mL) kumpas ile, C; *E.coli*'ye karşı LB2ZnN(2,5-20mg/mL), D; *S. aureus*'a karşı LB2ZnN (2,5-20mg/mL), E; *S. aureus*'a karşı LB2ZnN (2,5-20mg/mL) kumpas ile



Resim 4.7. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi: A; *E.coli*'ye karşı LB3ZnAc (2,5-20 mg/mL), B; *S. aureus*'a karşı LB3ZnAc (2,5-20mg/mL), C; *S. aureus*'a karşı LB3ZnAc (2,5-20mg/mL) kumpas ile, D; *E.coli*'ye karşı LB3ZnN (2,5-20mg/mL), E; *S. aureus*'a karşı LB3ZnN (2,5-20 mg/mL), F; *S. aureus*'a karşı LB3ZnN (2,5-20 mg/mL) kumpas ile



Resim 4.8. ZnO nanoyapılarının antimikrobiyal disk difüzyon deneyi: A; *E.coli*'ye karşı tüm ZnAc ekstraktı (50 mg/mL), B; *S. aureus*'a karşı tüm ZnAc ekstraktı (50 mg/mL), C; *S. aureus*'a karşı tüm ZnN ekstraktı (50 mg/mL), D; *E.coli*'ye karşı tüm ZnN ekstraktı (50 mg/mL), E; *S. aureus*'a karşı NK ZnAc ve ZnN(2,5-20 mg/mL), F; *E.coli*'ye karşı NK ZnAc ve ZnN (2,5-20 mg/mL)

Çizelge 4.5. Farklı Zn kaynaklarının ve farklı konsantrasyonlarda *L.barbarum* L. bitki ekstraktının *S. aureus* ve *E.coli*'ye karşı zone oluşumu (mm)

Örnek	*Staphylococcus aureus* ATCC25923					*Escherichia coli* ATCC25922 * (2,5 $mgmL^{-1}$ - 50$mgmL^{-1}$)
	2,5 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL	20 mg/mL	50 mg/mL	
LB1-ZnAc	7,40 ± 0,45	8,05 ± 0,33	9,80 ± 0,87	10,90 ± 0,62	14,90 ± 0,14^{c}	NA
LB2-ZnAc	6,40 ± 0,32	7,55 ± 0,71	9,40 ± 0,38	10,24 ± 0,93	15,30 ± 0,21^{b}	NA
LB3-ZnAc	5,45 ± 0,51	6,10 ± 1,02	7,45 ± 0,59	9,60 ± 0,75	13,20 ± 0,44^{d}	NA
LB1-ZnN	9,05 ± 0,87	9,35 ± 0,19	10,2 ± 0,89	10,90 ± 1,14	13,70 ± 0,32^{c}	NA
LB2-ZnN	7,45 ± 0,76	8,05 ± 0,38	8,40 ± 0,76	8,90 ± 0,77	15,25 ± 0,51^{b}	NA
LB3-ZnN	6,80 ± 0,40	7,05 ± 0,55	8,20 ± 0,21	10,20 ± 0,48	12,24 ± 0,49^{d}	NA
ZnAc-NK	6,60 ± 0,23	6,90 ± 0,61	7,85 ± 0,57	8,75 ± 0,92	9,17 ± 0,55^{e}	NA
ZnN- NK	NA	NA	7,50 ± 0,71	8,10 ± 0,94	9,80 ± 0,97^{e}	NA
Negatif Kontrol (dH_2O)	NA					NA
Pozitif Kontrol-Tetrasiklin 30 µg/mL	24,26 ± 0,66^{a}					16,16 ± 0,89

*NA: Test edilen konsantrasyonlarda zon oluşumu gözlenmedi

**Tablodaki her bir değer ortalama ±SD (n=3) olarak verilmiştir. Aynı sütunda yer alan değerler üzerinde üssü olarak gösterilen farklı harfler değerler arasında önemli farklılıklar gösterir (p<0.05)

4.5. ZnO Nanoyapılarının Antioksidan Aktiviteleri

Serbest radikal temizleme aktivitesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

İnhibisyon Aktivitesi (%) = [$((A_0-A_1)/A_0)$ x 100]

Bulgular, IC_{50} başlangıçtaki DPPH radikalini %50 oranında temizlemek için gereken ekstrakt miktarı olarak ifade edildi. Pozitif kontrol olarak BHT(Bütillenmiş Hidroksi Toluen) kullanıldı.

Nanopartiküllerin mordan sarıya indirgenmesiyle DPPH'nin renk değişimi, 517 nm'de absorban değerindeki azalmayla doğrulanmıştır (Resim 4.9). Nanopartiküllerin antioksidan aktivitesi artan konsantrasyonla birlikte artmıştır. IC_{50} değeri %50 inhibisyonu ifade etmek için gösterilmiştir.

DPPH tahlili, ZnONP'ler LB2-ZnN için 4 mg/mL'de %94,04'lük maksimum antioksidan aktivite gösterdi. Antioksidan test sonuçları Çizelge 4.7'de gösterilmektedir. DPPH tahlili, Çizelge 4.6'da verilen IC_{50} değeriyle ZnO NPleri'nin potansiyel radikal temizleme özelliklerini ortaya çıkardı. ZnO NP'nin bu antioksidan özelliği, onlara bağlı fonksiyonel gruplara atfedilebilmektedir.

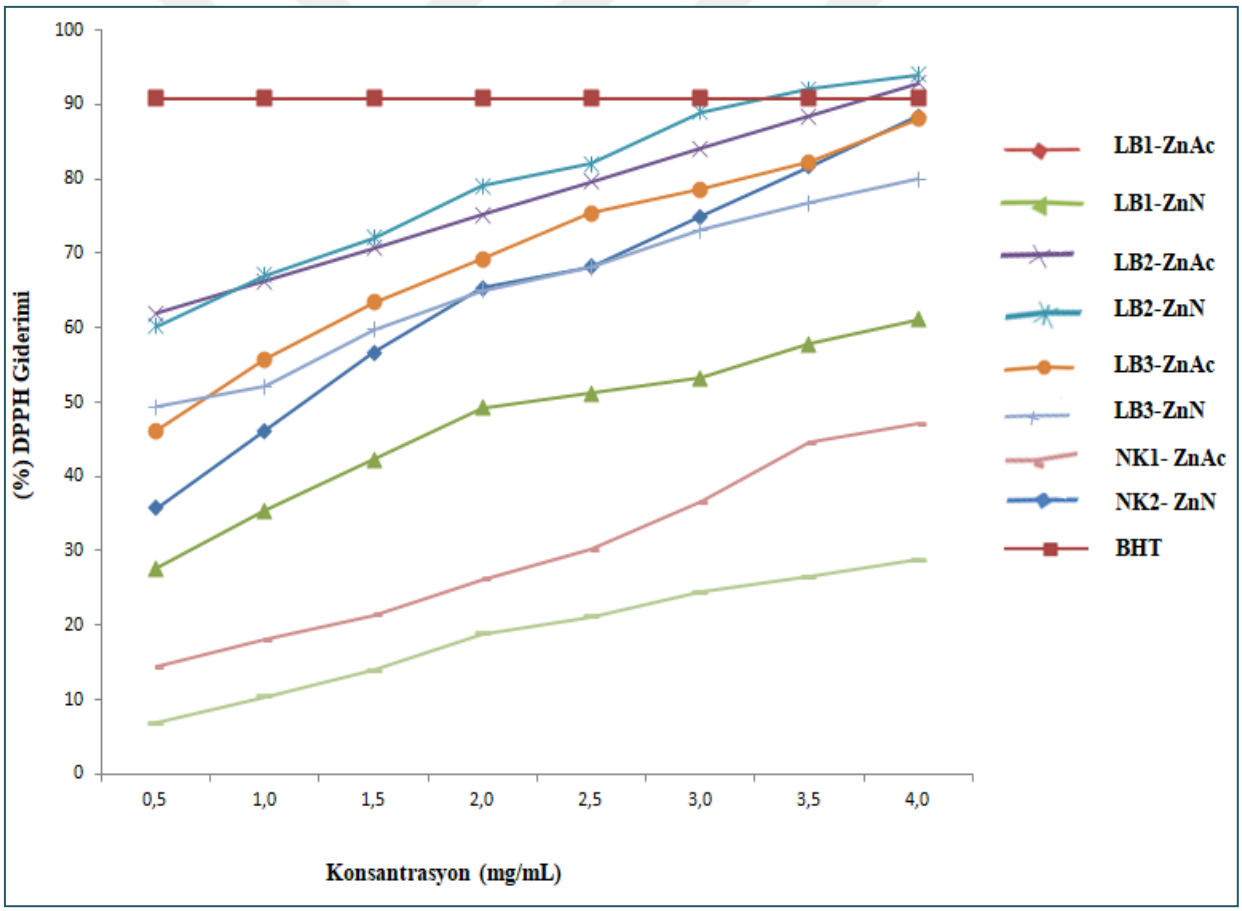
Reaktif oksijen türlerine karşı onları korumak için hücrelerde antioksidan sistemler bulunur. Antioksidanlar, hücresel hasarı önlemek ve oksidatif stresi azaltmak için serbest radikalleri temizleyerek insan sağlığı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilir (Pisoschi ve Pop, 2015).

Serbest radikaller ve antioksidanlar normal metabolizmada dengede bulunmaktadır. Bununla birlikte, serbest radikallerin aşırı üretimi oksidatif hasara yol açarak diyabet, enflamasyon ve kanser gibi kronik hastalıklara neden olur. Serbest radikallerin zararına karşı korumak için antioksidanlar ele alınmalıdır. Sentetik antioksidanların toksisiteleri nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Nagajyothi ve diğerlerininde (2015) belirttiği gibi, araştırmacılar artık doğal antioksidanlara odaklanmaya başlamışlardır (Nagajyothi ve diğerleri, 2015).

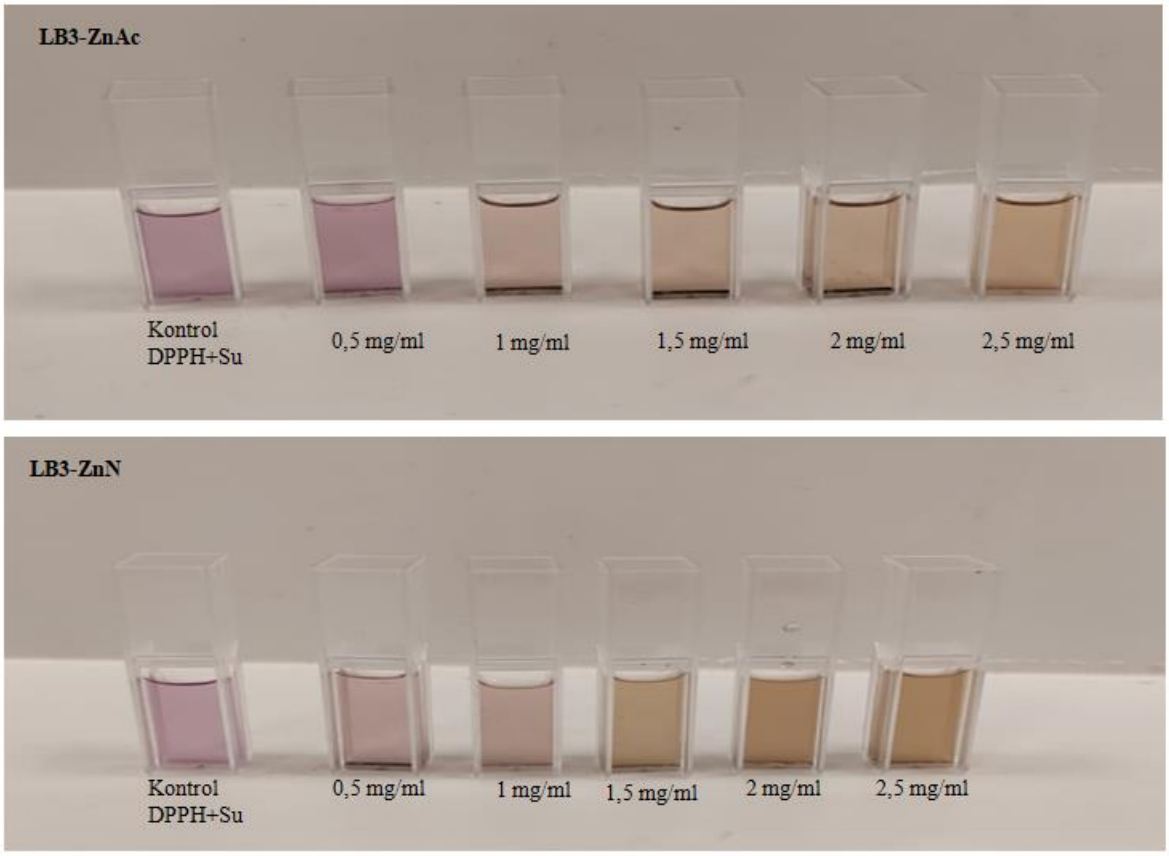
Çizelge 4.6. *L.barbarum* L.'nin farklı konsantrasyonları ve farklı çinko kaynaklarının DPPH radikal temizleme aktivitesi IC_{50} (mg/ml)

Zn Kaynağı/ Konsantrasyon	IC_{50} (mg/mL)	
	ZnAc	ZnN
LB1	1,106 ± 0,001 [d]	2,138± 0,002 [d]
LB2	0,105 ± 0,002 [b]	0,152 ± 0,003 [b]
LB3	0,709± 0,002 [c]	0,591± 0,004 [c]
NK	5,152± 0,001 [e]	9,468 ± 0,001 [e]
BHT	0,023 ± 0,001 [a]	

*Tablodaki her bir değer ortalama ±SD (n=3) olarak verilmiştir. Aynı sütunda yer alan değerler üzerinde üssü olarak gösterilen farklı harfler değerler arasında önemli farklılıklar gösterir (p<0.05)



Şekil 4.13. Test edilen tüm örneklerin (%) DPPH giderim aktivitesi



Resim 4.9. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan ZnO NP'li çözeltilerin DPPH ile karışımı sonrasında oluşan renk değişimi

DPPH radikal sistemi, bileşiğin hidrojen verme kapasitesini ölçen bir yöntem olarak hizmet etmektedir. Standart olarak DPPH ile birlikte ZnO NP'ler, konsantrasyona bağlı bir şekilde stabil DPPH radikalini azaltarak hidrojen verme yeteneklerini sergilediler. DPPH'nin yedek eşleşmemiş elektronunun nanopartiküllerin hidrojeni ile eşleştirilmesi, 517 nm'de ölçülen koyu mor renginin sarıya dönmesiyle sonuçlanmıştır. Nanopartiküller değişen konsantrasyonlarda (0,5-4 mg/mL) değişen yüzdelerde inhibisyon göstermiştir. 4 mg/mL konsantrasyonda ki nanopartiküller, >%60 inhibisyon göstermiştir. Dolayısıyla bitki ekstraktı içeren nanopartiküllü çözeltilerin, DPPH radikalinin mor renginin renksizleştirilmesiyle kanıtlandığı gibi radikal söndürme yeteneğine sahip olduğu sonucuna varılabilmektedir. Bitki ekstraktından elde edilen ZnO NP'lerin içerdiği bitki konsantrasyonu göz önünde bulundurulduğunda düşük ve yüksek konsantrasyonlar için (%5 ve %20; LB1 ve LB3) %10'luk bitki konsantrasyonu kadar yüksek aktivite gösteremediği anlaşılmıştır. Bitki ekstraktı içermeyen negatif kontrol olarak kullanılan yalnızca çinko kaynağı içeren çözeltiler bitki ekstraktı içeren çözeltilere göre daha az

aktivite göstermiştir. Buda *L.barbarum* L. bitkisinin antioksidan aktiviteyi arttırdığını kanıtlamıştır. Özellikle bitkilerde bulunan fenolik bileşikler bu etkide önemlidir.

Polygala tenuifolia kök ekstresi kullanılarak sentezlenen çinko oksit nanopartiküllerinin antioksidan aktivitesine bakılan bir çalışmada ZnO NP'lerin DPPH serbest radikal temizleme aktivitesinin konsantrasyon arttıkça arttığı bulunmuştur (Nagajyothi ve diğerleri, 2015).

Pelargonium odoratissimum L.'in sulu yaprak ekstraktından ZnO sentezlenip antioksidan aktivitesine bakılmıştır. DPPH tahlili, ZnO NP'lerin IC_{50} değeri 28.11 µg/mL olan antioksidan aktiviteye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Abdelbaky ve diğerleri, 2022).

Sida acuta'nın sulu yaprak ekstraktı kullanılarak üretilen çinko oksit nanopartiküllerinin antioksidan aktivitesine bakılmış ve NP'lerin, 0,74 mg/mL IC_{50} değeriyle konsantrasyona bağlı DPPH giderim aktivitesine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Nalini ve diğerleri, 2022).

Rani ve arkadaşlarının (2023) çalışmasında, *Nyctanthes arbor-tristis* yaprak özütü ile kaplanmış çinko oksit nanopartiküllerinin antimikrobiyal etkinliğini değerlendirilmiştir. *Nyctanthes arbor-tristis* yaprak ekstraktının antioksidan aktivitesi, DPPH deneyi kullanılarak belirlenmiş ve IC_{50} değeri 125 µg/mL olarak bulunmuştur (Rani ve diğerleri, 2023).

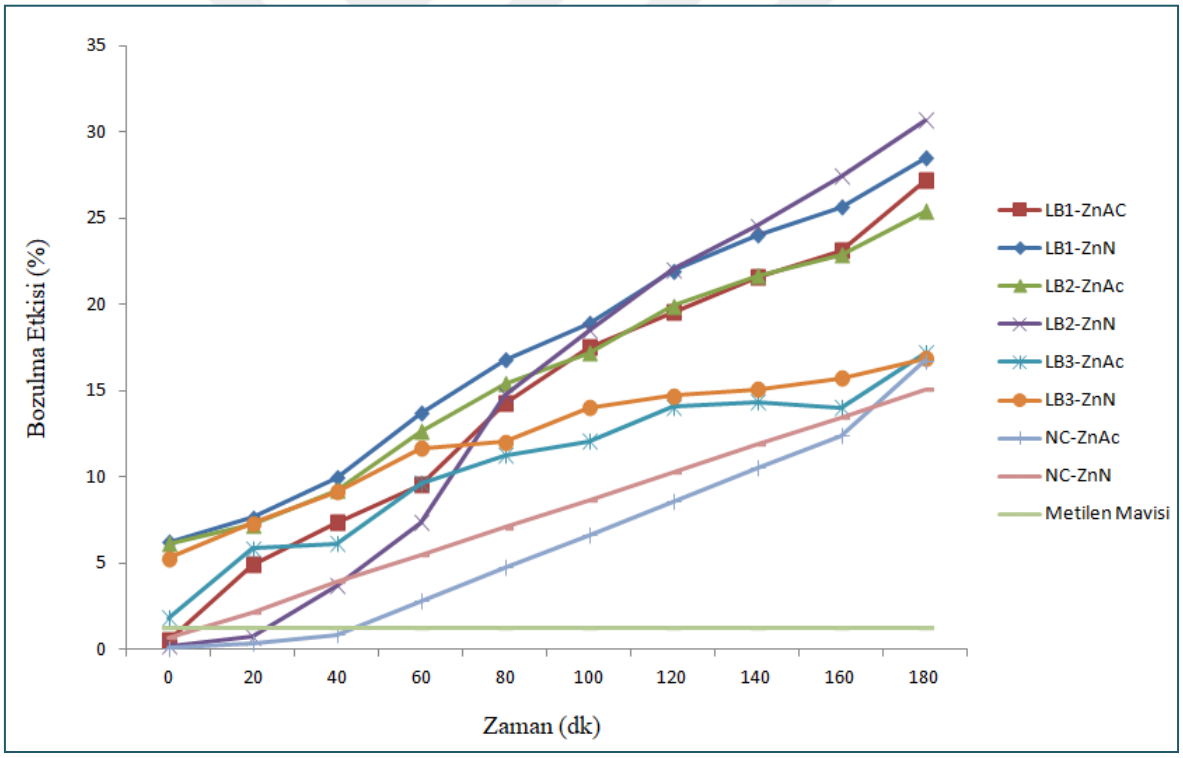
Çinko oksit (ZnO), benzersiz özellikleri ve kişisel bakım ürünleri gibi çeşitli uygulamaları nedeniyle son zamanlarda NP'lerin biyosentezi için birçok bilim adamının ilgisini çekmektedir. Biyolojik sistemlerde yüksek reaktif radikal türlerinin (HRRS) aşırı üretimi, artrit, diyabet, kanser ve kardiyovasküler hastalık gibi birçok hastalığa neden olan oksidatif strese neden olmaktadır. Antioksidanlar, tüm biyosistemlerin oksidatif stresiyle baş edip etkin bir şekilde işleyebilmesi için çok önemlidir. Sonuç olarak, daha etkili ve daha az zararlı olan doğal kaynaklardan üretilen yeni ve güvenli antioksidanların araştırılmasına acil ihtiyaç vardır (Abdelbaky ve diğerleri, 2022).

4.6. ZnO Nanoyapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

İki farklı çinko kaynağı (ZnAc ve ZnN) ve farklı bitki konsantrasyonlarından üretilmiş ZnO NP katalizörlerinin fotokatalitik performansları, 1 mg/mL konsantrasyonda ve 10 ppm metilen mavisinin UV ışığı altında bozunması yoluyla araştırıldı. Karışımın absorbansını ölçmek için UV-Görünür spektrometre kullanıldı ve boya bozunma yüzdesi;

Bozunma etkisi,%= $((C_0-C_t)/C_0)*100$

ifadeden hesaplandı; burada C0 ve Ct, boyanın bozunmadan önceki boya absorbansı ve farklı zaman aralıklarındaki boyanın son absorbansıdır. "t" UV maruz kalma zaman aralığıdır.



Şekil 4.14. Metilen mavisinin ZnO NP katalizörüyle fotokatalitik aktivitesi (%)

Bu çalışmada hedef kirletici metilen mavisi çözeltisi, fotokatalizörler ise ZnO nanopartikülleridir.

Metilen mavisinin bozunması 664 nm'de yüksek yoğunluklu bir zirve ile doğrulanmıştır; bu pik, bozunma süresinin artmasıyla birlikte çoğunda zamanla azaldı ve reaksiyon

sırasında yeni pikler ortaya çıkmadı. ZnO nanopartiküllerinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumları sırasıyla Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. ZnAc kaynaklı NP'lerden LB1 ve LB2 için metilen mavisinin yaklaşık %27 ve %26'sı 180 dakikada bozundu. LB3 için bu oran %17 idi. ZnN kaynaklı NP'lerden LB1 ve LB2 için metilen mavisinin yaklaşık %28 ve %30'u 180 dakikada bozundu. LB3 için bu oran %16 idi. Bunun sebebi ZnO nanoyapılarının kristal kalitelerinin yüksek olmasına bağlanabilir. Bu nedenle bitki ekstraktından elde edilen ZnO nanopartiküllerinin düşük konsantrasyonları (%5 ve %10; LB1 ve LB2) metilen mavisinin bozunması açısından iyi fotokatalitik aktivite gösterir ve katalizör görevi görür sonucuna varılabilir.

ZnO, elektrokimyasal dengesinin, geçirgenliğinin, antibakteriyel özelliğinin ve elektronik hareketliliğinin yüksek olması nedeniyle uygulamalarda sıklıkla tercih edilen bir yarı iletkendir. ZnO, yüksek bant aralığına (3.37 ev/3.2 eV) ve düşük bant boşluk değerine sahiptir (Bica, 2020). ZnO, elektriksel özellikleri, oksidasyon direnci, toksik olmaması, yüksek bant aralığı nedenleriyle daha fazla ilgi görmüştür (Ravichandran ve diğerleri, 2014).

Kirletici maddenin uzaklaştırılmasının çeşitli yöntemleri arasında; sedimantasyon, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve bazı biyolojik yöntemler vardır ancak bunlar bazı sınırlamalara sahiptir. Tekstil boyası içeren atık suyun arıtılmasına yönelik geleneksel kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosedürlerin yüksek maliyet, yüksek enerji talebi ve arıtma sırasında ikincil kirlilik oluşumu gibi dezavantajları vardır (Waghchaure ve diğerleri, 2022). Gelişmiş bir oksidasyon işlemi olan fotokataliz, oldukça verimli ve uygun maliyetlidir; çevre dostu ve istikrarlı fotokatalizörler için nano formdaki yarı iletkenler de tercih edilmiştir. TiO_2, ZnO, Fe_2O_3 ve CdS, CdO, ZnS'nin organik su kirleticilerinin uzaklaştırılması için uygun fotokatalizörler olduğu çalışmalarla kanıtlanmıştır (Kazemi ve Mohammadizadeh, 2012).

Fotokataliz işlemi, metal oksit yarı iletkenin yüzeyinde aynı anda gerçekleşen en az iki reaksiyonu içeren fotokimyasal reaksiyonu içerir; ilk reaksiyon, foton kaynaklı pozitif deliklerle başlatılan oksidasyonu temsil eder ve ikinci reaksiyon, foton kaynaklı negatif elektronlar tarafından. başlatılan indirgemeyi temsil eder (Janani ve diğerleri, 2021).

Çalışmamızda tek katalizör yoğunluğu ve boya konsantrasyonu kullanılmıştır ancak literatürden elde edilen bilgiye gore bir kirleticinin fotokatalitik parçalanma hızı, kirleticinin türü, konsantrasyonu ve mevcut diğer bileşikler tarafından belirlenmektedir. Bir dizi çalışma, bozunma oranının kirletici konsantrasyonlarından etkilendiğini bulmuştur. Yüksek konsantrasyondaki kirletici maddeler katalizör yüzeyini doyurur, fotonik verimliliği azaltır ve fotokatalistin devre dışı kalmasına neden olur (Kumar ve Pandey, 2017).

Kirletici bileşiklerin kimyasal yapısı, kirleticilerin konsantrasyonunun yanı sıra bozunma performansını da etkiler. Basit yapılara göre daha karmaşık yapıların daha yavaş bozulduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, eğer hedef su kirleticileri fotokatalizör yüzeyine etkili bir şekilde yapışmalarını sağlayacak türdeyse, yöntem bunların çözeltiden uzaklaştırılmasında daha etkili olacaktır (Cheng ve diğerleri, 2013).

Boya bozunmasının pH, katalizör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve oksidanların varlığı gibi bir dizi faktörden etkilendiği rapor edilmiştir. Boya bozulması aynı zamanda reaksiyon sıcaklığı, ışık yoğunluğu ve parçacık boyutundanda etkilenir (Waghchaure ve diğerleri, 2022).

Fouda ve ark. MB boyasının görünür ışık altında bozunmasını incelemek için değişken oranlı biyosentezlenmiş CuO/ZnOnun farklı oranları, 80/20, 50/50 ve 20/80 kullanmışlardır. CuO/ZnO20/80 fotokatalizörün diğer fotokatalizörlere göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ve nanokompozit içindeki ZnO yüzdesi arttıkça, temas süresinin azalmasıyla MB boyasının bozunma yüzdesinin arttığını göstermektedir. Bunun nedeni ZnO oranının artmasıyla bant aralığının azalmasıdır (Fouda ve diğerleri, 2020).

Hemalatha ve arkadaşları metilen mavisi boya bozunması için sol-jel işlemi kullanılarak üretilen ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesini araştırdı. UV ışığı altında incelenmiş ve sonuçlar, 20 ppm'lik optimum boya konsantrasyonunda, katalizör doz konsantrasyonunun 0,2 g/L ile 2,4 g/L arasında değiştiğini ve bozunma etkinliğinin 0,6 g/L'ya kadar arttığını göstermiştir. Bunun nedeni, katalizör dozundaki artışla birlikte fotokatalistin yüzeyindeki aktif bölgenin artmasıydı. Bir katalizör aşırı dozda

kullanıldığında bozunma hızı azalır, bu da ışığı engelleyen daha fazla asılı katalizör parçacıklarına atfedilebilir (Hemalatha ve diğerleri, 2016).

Chanu ve arkadaşları, kimyasal birlikte çöktürme ile üretilen ZnO fotokatalizörünü metilen mavisi boyasını UV ışığına maruz bırakarak fotokatalitik aktivite açısından test ettiler. 0,25 g/L, 0,30 g/L ve 0,35 g/L katalizör konsantrasyonlarında en yüksek bozunma hızının 0,30 g/L'de görüldüğü, konsantrasyon arttıkça bozunma hızının azaldığını bununda muhtemelen katalizör aktivitesindeki azalma nedeniyle olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca araştırmacı, 0,30 g/L'lik sabit bir katalizör dozu kullanıldığında ve boya konsantrasyonu 8 ppm'den 12 ppm'ye değiştirildiğinde, MB'nin maksimum bozunmasının 10 ppm'de gözlemlendiğini ve boya konsantrasyonu arttıkça hızın arttığını bulmuştur (Chanu ve diğerleri, 2019).

Hidrotermal yöntem kullanarak Akhtar ve arkadaşları %0,5, %1, %1,5 ve %2 Nd-Gd katkılı ZnO fotokatalizörü sentezledi. Daha sonra MB'nin UV ışığı kaynaklı fotodegradasyonu deneysel olarak analiz edildi ve %1,5 Nd-Gd katkılı fotokatalizörün diğer hazırlanan fotokatalizörden daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu, optimum boya konsantrasyonu koşulunda neredeyse %93 MB boyasını bozduğu keşfedildi. (20 ppm boya, 0,1 g/L'lik katalizör konsantrasyonu 120 dakika) (Akhtar ve diğerleri, 2019).

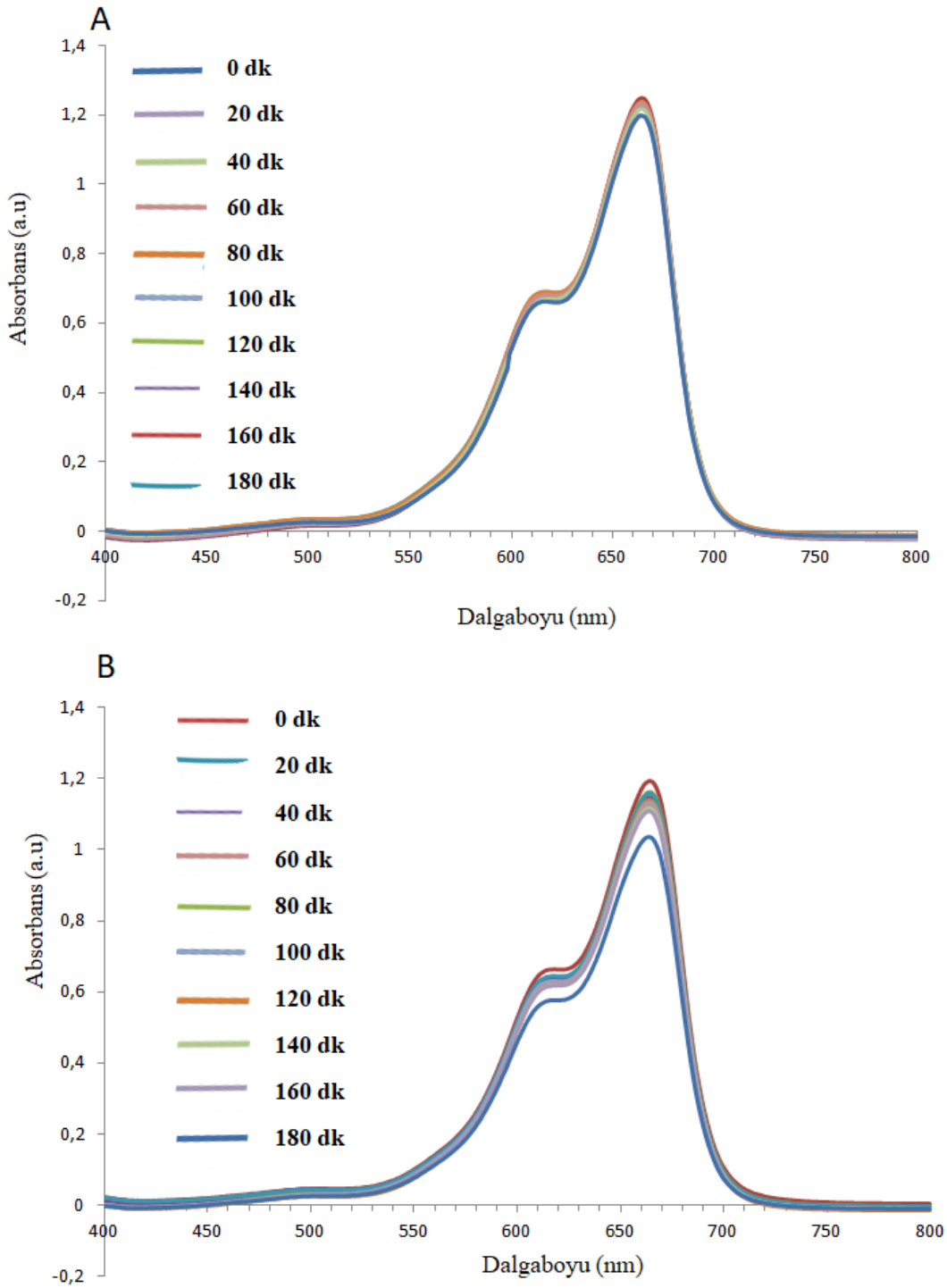
Selvaraja ve arkadaşları çökeltme işlemiyle oluşturulan %3 Gd katkılı ZnO nanopartiküllerinin %1 ve %5 Gd katkılı ZnO örnekleriyle karşılaştırıldığında fotokatalitik performansı iyileştirdiğini göstermişlerdir. Fotokatalistin verimliliği, onu diğer fotokatalizörlerden ayıran kararlılığı, uygun bant aralığı ve görünür ışığa duyarlılığından kaynaklanmaktadır (Selvaraj ve diğerleri, 2019).

Mohamed Isa, E. D. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO mikroflowerlar pullulan kullanılarak sentezlenmiştir. Fotokatalitik çalışma için katalizör dozajının, pH'ın ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. En iyi fotokatalitik durum, 150 mg'lık katalizör dozajı, çözelti pH'ı 7 ve Metil oranj giderim yüzdesinin yaklaşık %97 olduğu 10 ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonu ile meydana geldiği bulunmuştur (Mohamed Isa ve diğerleri, 2021).

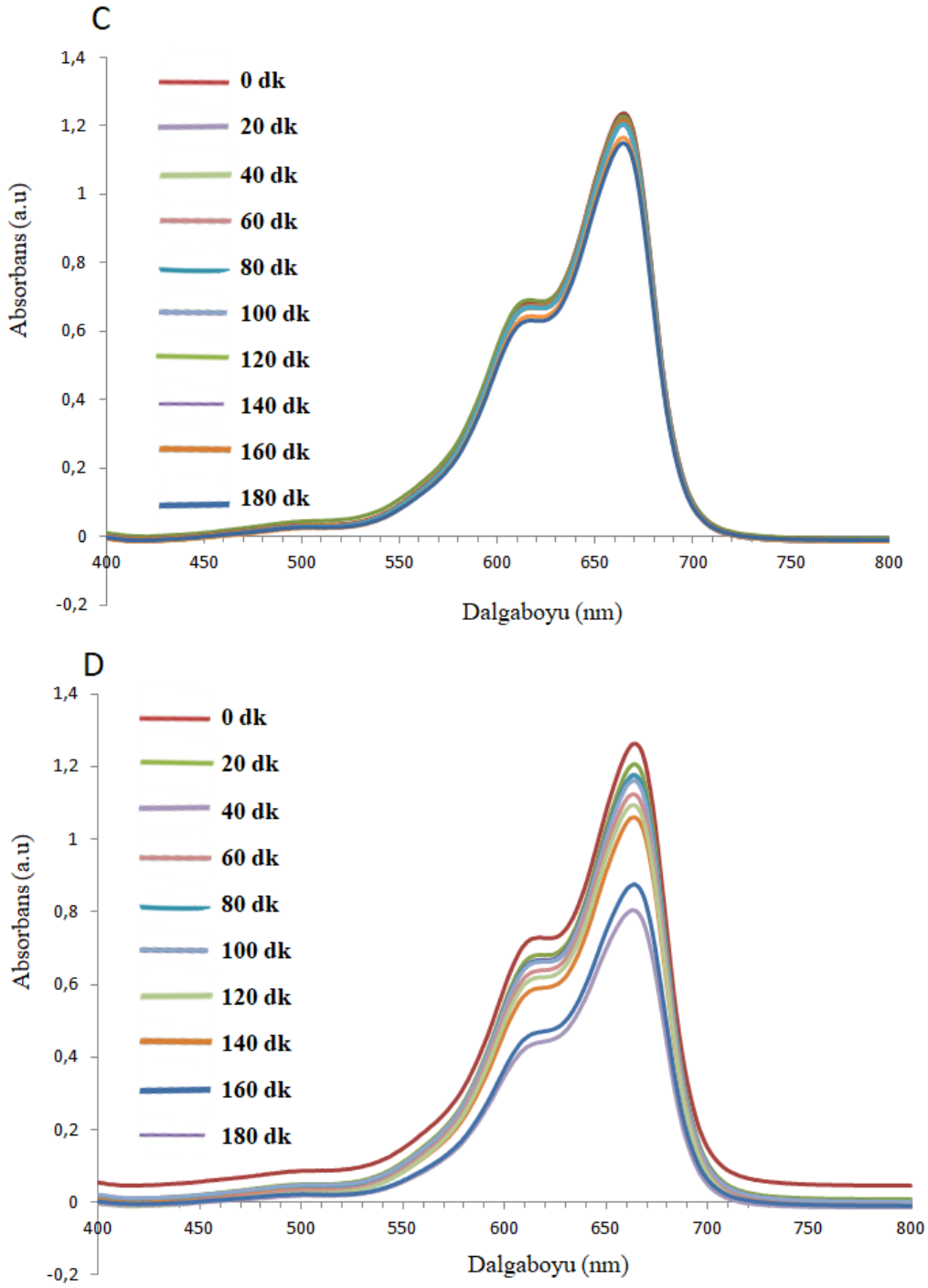
Gnanamozhi ve ark. nikel katkı konsantrasyonunun Metilen mavisi boya bozunmasının ZnO fotokatalizör aktivitesi üzerindeki etkisini araştırdı. birlikte çökeltme yöntemiyle hazırlanan %3 Ni/ZnO ve %5 Ni/ZnO kullanıldı. %5 Ni/ZnO fotokatalistin %3 Ni/ZnO fotokatalizörden daha iyi performans gösterdiği ortaya çıktı. Bunun nedeni %5 Ni/ZnO'nun daha fazla oksijen boşluğuna sahip olması olabilir; bu da elektron-delik çifti rekombinasyonunu engeller ve fotokatalitik aktiviteyi artırır; daha yüksek bir Ni/ZnO oranı, daha düşük bir bant aralığına sahiptir, bu da fotokatalistin, fotojeneratif taşıyıcıları ve ışık emilimini artırmasına izin verir, bu da fotokatalist aktivitesini olumlu yönde etkiler yorumu yapılmıştır (Gnanamozhi ve diğerleri, 2020).

Sida acuta'nın sulu yaprak ekstraktı kullanılarak üretilen çinko oksit nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesine bakılmış ve NP'lerin, arçacıkların Viktorya mavisine karşı boya bozunması çalışmaları, doğal güneş ışığına 40 dakika maruz kaldıktan sonra boyanın %93 bozunduğunu göstermiştir. Ek olarak, NP konsantrasyonunun artmasıyla VB boya bozunma yeteneğinin arttığıda kaydedilmiştir (Nalini ve diğerleri, 2022).

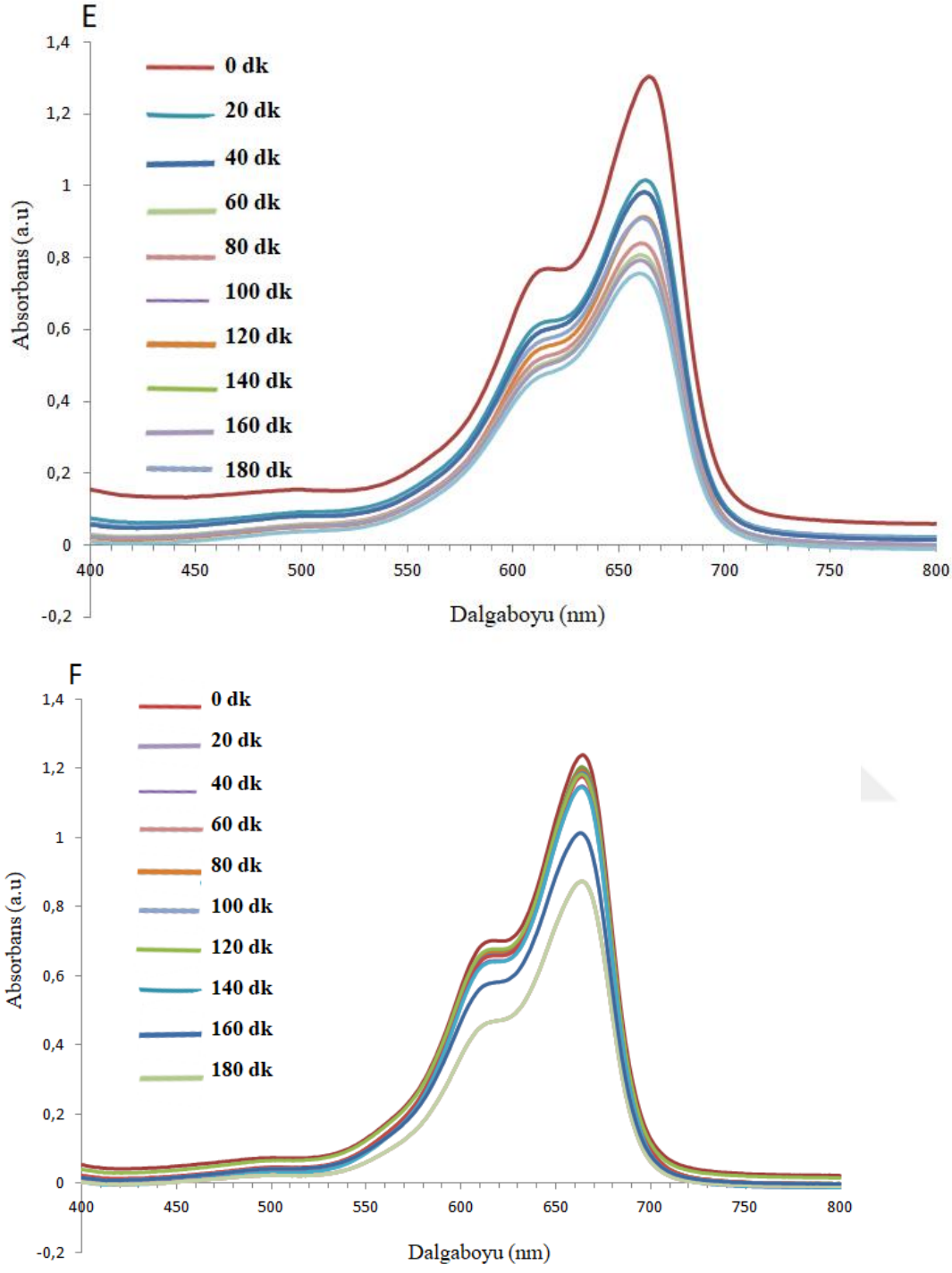
ZnAc ve ZnN kaynaklı NP için metilen mavisinin zamana bağlı absorbans değişikliği Çizelge 4.9'da verilmişir. Boyanın sağlıklı olup olmadığının anlaşılması için kontrol olarak kullanılan ZnO içermeyen metilen mavisinin (Çizelge 4.9-A) absorbansının zamanla değişmeden sabit kalması gerekmektedir. Sonuçlarımız metilen mavisinin etkili bir şekilde çalıştığını doğrulamaktadır. Her örnek için metilen mavisi pik noktası olan 664 nm'deki değerleri kaydedilip sonuçlar oluşturulmuştur. Bozulma etkisi (%) her örnek için 0. dakikadan (UV'ye maruz kalmadan önce) başlayarak 20 dakikada bir alınan absorbans değerlerinin yine aynı şartlara tabii tutulan boyanın absorbansından çıkarılarak hesaplanmıştır.



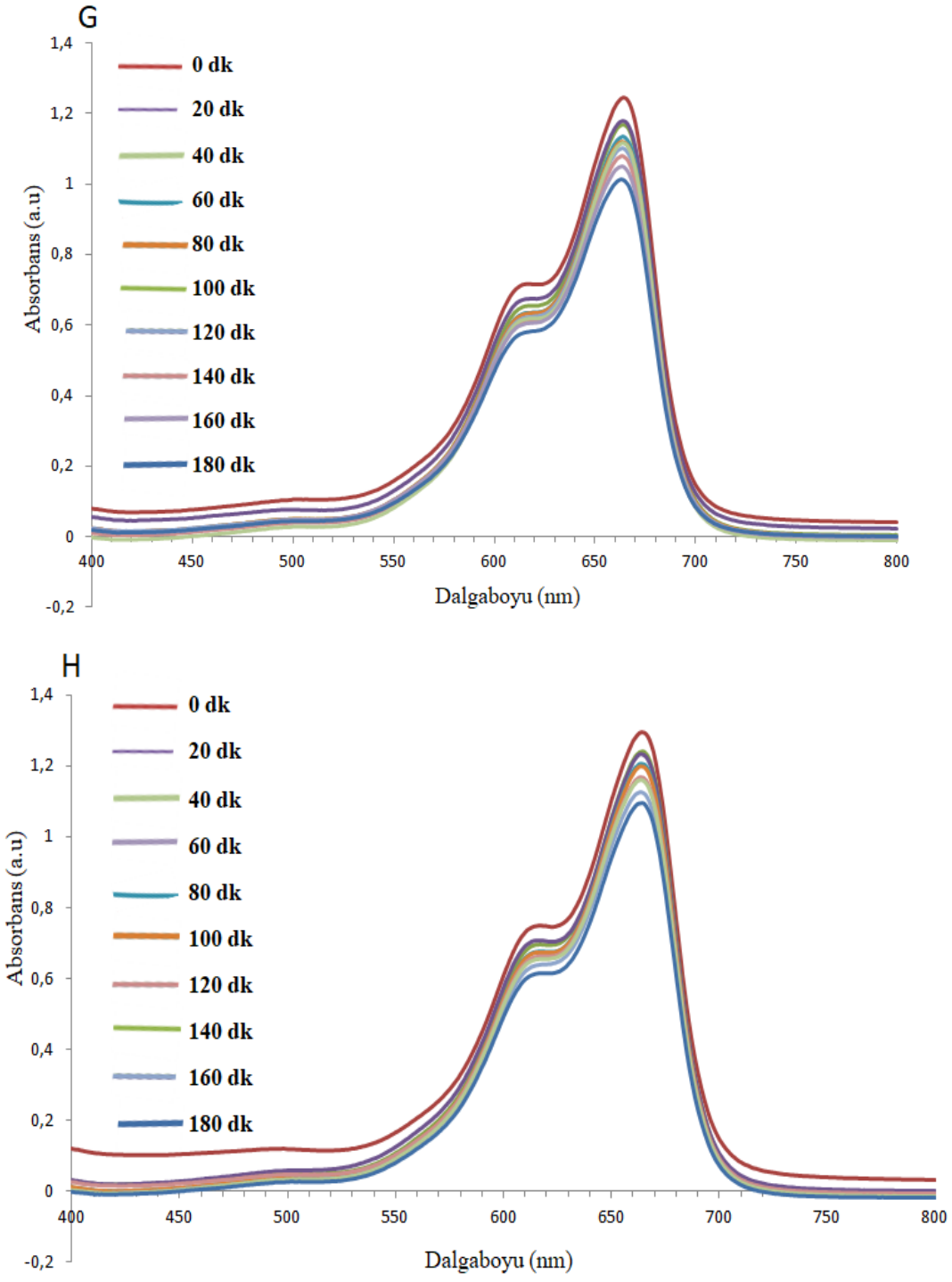
Şekil 4.15. UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı *L.barbarum* L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları: A: Metilen mavisi için absorbans değişim grafiği, B: NK-ZnAc için absorbans değişim grafiği, C: NK-ZnN için absorbans değişim grafiği, D: LB1-ZnAc için absorbans değişim grafiği, E: LB1-ZnN için absorbans değişim grafiği, F: LB2-ZnAc için absorbans değişim grafiği, G: LB2-ZnN için absorbans değişim grafiği, H: LB3-ZnAc için absorbans değişim grafiği, I: LB3-ZnN için absorbans değişim grafiği



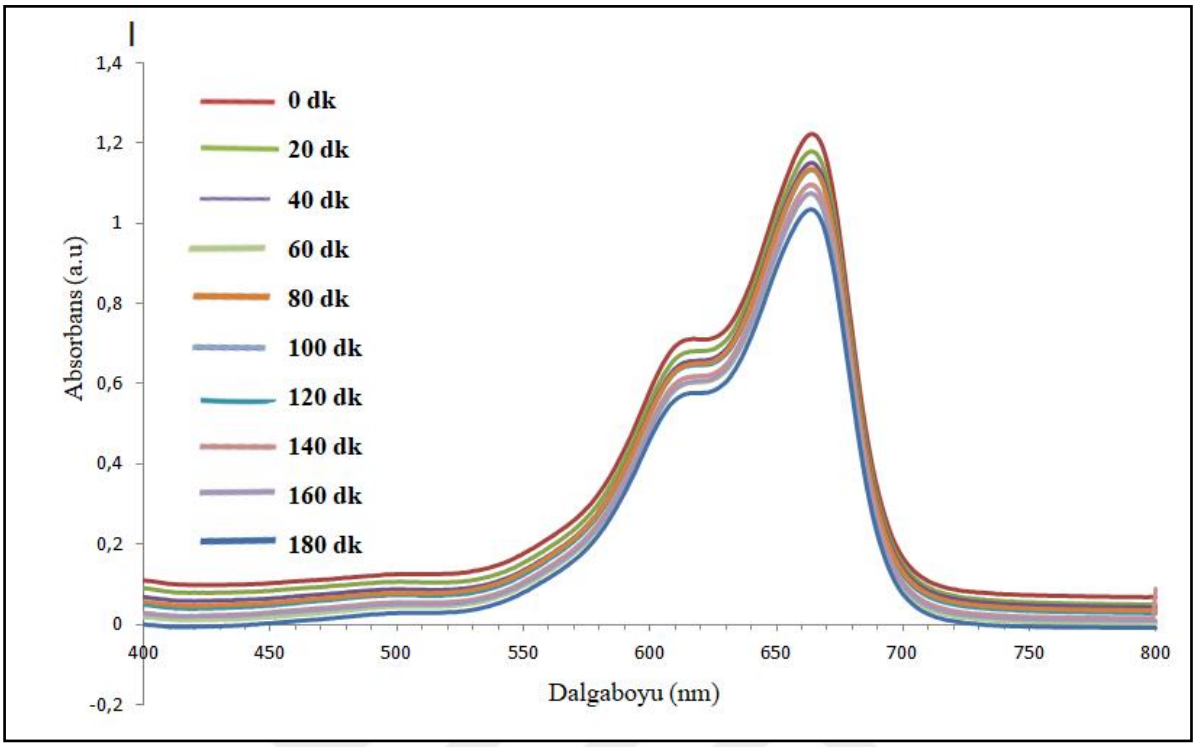
Şekil 4.15. (devam) UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı *L.barbarum* L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları: A: Metilen mavisi için absorbans değişim grafiği, B: NK-ZnAc için absorbans değişim grafiği, C: NK-ZnN için absorbans değişim grafiği, D: LB1-ZnAc için absorbans değişim grafiği, E: LB1-ZnN için absorbans değişim grafiği, F: LB2-ZnAc için absorbans değişim grafiği, G: LB2-ZnN için absorbans değişim grafiği, H: LB3-ZnAc için absorbans değişim grafiği, I: LB3-ZnN için absorbans değişim grafiği



Şekil 4.15. (devam) UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı *L.barbarum* L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları: A: Metilen mavisi için absorbans değişim grafiği, B: NK-ZnAc için absorbans değişim grafiği, C: NK-ZnN için absorbans değişim grafiği, D: LB1-ZnAc için absorbans değişim grafiği, E: LB1-ZnN için absorbans değişim grafiği, F: LB2-ZnAc için absorbans değişim grafiği, G: LB2-ZnN için absorbans değişim grafiği, H: LB3-ZnAc için absorbans değişim grafiği, I: LB3-ZnN için absorbans değişim grafiği



Şekil 4.15. (devam) UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı *L.barbarum* L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları: A: Metilen mavisi için absorbans değişim grafiği, B: NK-ZnAc için absorbans değişim grafiği, C: NK-ZnN için absorbans değişim grafiği, D: LB1-ZnAc için absorbans değişim grafiği, E: LB1-ZnN için absorbans değişim grafiği, F: LB2-ZnAc için absorbans değişim grafiği, G: LB2-ZnN için absorbans değişim grafiği, H: LB3-ZnAc için absorbans değişim grafiği, I: LB3-ZnN için absorbans değişim grafiği



Şekil 4.15. (devam) UV ışık altında ZnO katalizörlerinin farklı *L.barbarum* L. konsantrasyonu varlığında farklı maruz kalma süresinde metilen mavisi boyasının absorpsiyon spektrumları: A: Metilen mavisi için absorbans değişim grafiği, B: NK-ZnAc için absorbans değişim grafiği, C: NK-ZnN için absorbans değişim grafiği, D: LB1-ZnAc için absorbans değişim grafiği, E: LB1-ZnN için absorbans değişim grafiği, F: LB2-ZnAc için absorbans değişim grafiği, G: LB2-ZnN için absorbans değişim grafiği, H: LB3-ZnAc için absorbans değişim grafiği, I: LB3-ZnN için absorbans değişim grafiği

Nanopartiküllerde mevcut olan yüzey oksijen boşlukları, elektron-delik çiftlerini arttırır; Oksijenin adsorpsiyonunu arttırır ve nanopartiküllerin bant aralığı içinde enerji seviyeleri üreten oksijen boşlukları yaratır. Enerji seviyeleri yük taşıyıcılarını hapseder ve fotojenlenmiş yükleri yakalayarak elektron-delik çifti rekombinasyonunu geciktirir. Bu sıkışıp kalmış taşıyıcılar, fotokatalitik aktiviteyi arttıran aktif türlerin oluşumunu arttırır. Ayrıca oksijen boşlukları oksijenin ZnO yüzeyinde adsorbsiyonuna yardımcı olarak süperoksit radikallerinin oluşumuna yol açar. Sonuç olarak fotokatalitik performans artar (Shuga ve diğerleri, 2021).

Fotodegradasyondan önce, sulu bir çözelti içindeki boya molekülleri, ZnO yüzeyindeki reaktif bölgeler için su molekülleri ve çözünmüş oksijen molekülleri ile rekabet eder. Boya molekülleri ve ZnO nanopartikülleri, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşılıncaya

kadar katalizör yüzeyinde birbirleriyle etkileşime girerek reaksiyona girer. Fotokatalitik reaktörde UV-Vis ışınlaması, ZnO nanopartiküllerinin yüzeyinde bir dizi fotokatalitik ve ışığa duyarlılaştırma olayını başlatır. ZnO fotokatalistin valans bandından (VB) gelen elektronlar, fotokatalitik işlem sırasında iletim bandına (CB) enerjilendirilir, bu da VB'de bir delik ve CB'de bir elektronla sonuçlanır. Bu işlem sırasında elektron-boşluk çiftleri oluşur. VB'deki delikler daha sonra ROS üretmek için kimyasal olarak emilmiş OH'yi oksitleyebilir veya bir fotokatalitik reaksiyon zincirini başlatmak için kimyasal olarak adsorbe edilmiş boyaları doğrudan oksitleyebilir. Bu arada CB'deki elektronlar yüzeyde adsorbe edilen oksijen molekülleri tarafından temizlenebilir. Ayrıca, katalizör yüzeyinde kimyasal olarak emilen boya molekülleri, uyarılmış durumdaki boya molekülleri oluşturmak için görünür ışık kullanabilir, CB'ye bir elektron gönderebilir ve ışığa duyarlı süreci başlatabilir. Işıkla bozunma ürünleri sonunda tamamen bozunabilir. Fotodegradasyondaki oksidasyon sürecinin, boya moleküllerinde bulunan heteroatomları çeşitli küçük nötr moleküllere ve iyonlara dönüştürdüğü rapor edilmiştir (Lachheb ve diğerleri, 2002).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nanoteknoloji alanında kritik bir ihtiyaç, metalik nanopartiküllerin sentezi için güvenilir ve çevre dostu bir sürecin geliştirilmesidir. Yığın malzemelere kıyasla, nanomalzemelerin fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri oldukça iyidir. Yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle nanopartiküller (NP'ler) uygulama odaklı performanslar için daha uygundur. Güvenilir ve çevre dostu bir sürecin geliştirilmesi için biyolojik sistemler gibi doğal kaynakların kullanılması zorunlu hale gelmektedir. İnorganik malzemelerin biyolojik sistemler tarafından sentezi, ortam sıcaklığına ve basınçlarına yakın ve ayrıca nötr pH'ta meydana gelen işlemlerle karakterize edilir. Çeşitli biyolojik sistemlerden bitkiler sonraki işlemler ve büyük ölçekli üretim sırasında kolay kullanım avantajına sahiptirler. Bu çalışmada çevre dostu ZnO nanoyapıları oluşturmak için *L.barbarum* L. meyve özü kullanılmıştır. Sentezde üç farklı konsantrasyonda bitki ekstraktı ve iki farklı Zn kaynağı kullanıldı. UV-Vis ölçümünden elde edilen optik bant aralığı değerlerine göre bitki ekstraktı konsantrasyonunun arttıkça bant aralığının azaldığı ve farklı Zn kaynağında üretilen ZnO nanoyapılarında bant aralığı özellikleri üzerinde çinko asetat ile üretilen ZnO NP'lerin daha yüksek bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur. ZnO nanoyapıları FE-SEM kullanılarak morfolojik olarak karakterize edildiğinde tomurcuk benzeri küresel oluşum ve düzensiz şekilli agregatlar gözlenmiş ve ZnO NP'nin üretilmesinde kullanılan bitki konsantrasyonunun arttıkça nanoformdan uzaklaşıldığı bulunmuştur. Yapılan XRD analizinde ZnO NP'nin üretilmesinde kullanılan bitki konsantrasyonunun arttıkça kristalit yapıdan uzaklaşıldığı bulunmuştur. Ayrıca ZnO nanoyapılarının *S. aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesini incelemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bulgular *S. aureus*'a karşı nanoyapıların LB2 konsantrasyonda en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi sergilediğini göstermiştir. Bulgularımız, goji meyvesi özleri kullanılarak çinko oksit nanoyapılarının hızlı, uygun fiyatlı, güvenli ve çevre açısından kabul edilebilir üretimi için büyük potansiyel olduğunu ortaya koymuştur. Organik boya olarak metilen mavisi kullanılarak hazırlanan katalizör olarak ZnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için bir takip çalışması yapıldı. UV ışınımının süresi 180 dakikaydı ve en yüksek %30 bozunma verimliliği ile %10 bitki konsantrasyonu içeren ZnO NP'de (LB2) elde edilmiştir. Tüm bu çalışmalara dayanarak *L.barbarum* L. bitkisinin nanopartiküllerin yeşil sentezinde %10 konsantrasyonda kullanılması ideal olup biyolojik

aktivite bakımından etkili olmaları bitkiyi bu anlamda ön plana çıkartıp ileriki çalışmalarda kullanılması için ortam yaratmıştır.

KAYNAKLAR

Abbaszadegan, A., Nabavizadeh, M., Gholami, A., Aleyasin, Z. S., Dorostkar, S., Saliminasab, M., Sharghi, H. (2015). Positively charged imidazolium-based ionic liquid-protected silver nanoparticles: a promising disinfectant in root canal treatment. *International Endodontic Journal*, 48(8), 790-800.

Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., Jaafar, J. (2017). Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. *In Membrane Characterization* 1, 161-179. Elsevier.

Abdelbaky, A. S., Abd El-Mageed, T. A., Babalghith, A. O., Selim, S. and Mohamed, A. M. (2022). Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using Pelargonium odoratissimum (L.) aqueous leaf extract and their antioxidant, antibacterial and anti-inflammatory activities. *Antioxidants*, 11(8), 1444.

Abdelghany, T. M., Al-Rajhi, A. M., Al Abboud, M. A., Alawlaqi, M. M., Ganash Magdah, A., Helmy, E. A. and Mabrouk, A. S. (2018). Recent advances in green synthesis of silver nanoparticles and their applications: about future directions. A review. *BioNanoScience*, 8, 5-16.

Adeleke, J. T. (2018). *Green Synthesis, Characterization, Modifications And Applications Of Zinc Oxide Nanorods*. Doctoral Dissertation, University Of Ilorin.

Agarwal, A., Gupta, S., Sharma, R. K. (2005). Role of oxidative stress in female reproduction. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 3, 1-21.

Agarwal, H., Kumar, S. V. And Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles–An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*., 3, 406–413.

Ahmad, B., Khan, M. I., Naeem, M. A., Alhodaib, A., Fatima, M., Amami, M., Iqbal, M. (2022). Green synthesis of NiO nanoparticles using Aloe vera gel extract and evaluation of antimicrobial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 288, 126363.

Akhtar, J., Tahir, M. B., Sagir, M., Bamufleh, H. S. (2020). Improved photocatalytic performance of Gd and Nd co-doped ZnO nanorods for the degradation of methylene blue. *Ceramics International*, 46(8), 11955-11961.

Aldeen, T. S., Mohamed, H. E. A., Maaza, M. (2022). ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 160, 110313.

Al-Ghouti, M. A. and Dib, S. S. (2020). Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18, 63-77.

Amagase, H. And Farnsworth, N. R. (2011). A review of botanical characteristics, phytochemistry, clinical relevance in efficacy and safety of Lycium barbarum fruit (Goji). *Food Research International*, 44(7), 1702-1717.

Barhoum, A., Jeevanandam, J. and Danquah, M. K. (Eds.). (2022). *Fundamentals of Bionanomaterials,* Amsterdam: Elsevier, 108-130.

Barzinjy, A. A. and Azeez, H. H. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Eucalyptus globulus Labill. leaf extract and zinc nitrate hexahydrate salt. *Applied Sciences*, 2(5), 991.

Behzad, F., Naghib, S. M., Tabatabaei, S. N., Zare, Y., Rhee, K. Y. (2021). An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94, 92-104.

Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Rodriguez, J. J. (2019). Semiconductor photocatalysis for water purification. *In Nanoscale Materials in Water Purification*, Copenhagen: Elsevier, 5, 581-651.

Bharathi, D. and Bhuvaneshwari, V. (2019). Synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using pure bioflavonoid rutin and their biomedical applications: antibacterial, antioxidant and cytotoxic activities. *Research on Chemical Intermediates,* 45, 2065-2078.

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.

Bica, B.O. ve de Melo, J.V.S., 2020. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO2). *Construction and Building Materials*, 252,119120.

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930.

Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., Fiévet, F. (2006). Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters*, 6(4), 866-870.

Bukhari, A., Atta, M., Nazir, A., Shahab, M. R., Kanwal, Q., Iqbal, M., Alwadai, N. (2022). Catalytic degradation of MO and MB dyes under solar and UV light irradiation using ZnO fabricated using Syzygium Cumini leaf extract. *Zeitschrift für Physikalische Chemie,* 236(5), 659-671.

Callegari, A., Tonti, D., Chergui, M. (2003). Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape. *Nano Letters,* 3(11), 1565-1568.

Carlson, C., Hussain, S. M., Schrand, A. M., K. Braydich-Stolle, L., Hess, K. L., Jones, R. L., Schlager, J. J. (2008). Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(43), 13608-13619.

Chanu, L. A., Singh, W. J., Singh, K. J., Devi, K. N. (2019). Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, 12, 1230-1237.

Cheng, X., Liu, H., Chen, Q., Li, J., Wang, P. (2013). Construction of N, S codoped TiO2 NCs decorated TiO2 nano-tube array photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic mechanism. *Electrochimica Acta*, 103, 134-142.

Çıkla Yılmaz, D., Ayaz Seyhan, S. (2017). Antioxidant potential of Cydonia oblonga Miller leaves. *Istanbul Journal Pharm*, 47 (1),9-12.

Çolak, H. and Karaköse, E. (2017). Structural, electrical and optical properties of green synthesized ZnO nanoparticles using aqueous extract of thyme (Thymus vulgaris). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 12184-12190.

Dadi, R., Azouani, R., Traore, M., Mielcarek, C., Kanaev, A. (2019). Antibacterial activity of ZnO and CuO nanoparticles against gram positive and gram negative strains. *Materials Science and Engineering*, 104, 109968.

David, L., Morosan, V., Moldovan, B., Filip, G. A., Baldea, I. (2023). Goji-Berry-Mediated Green Synthesis of Gold Nanoparticles and Their Promising Effect on Reducing Oxidative Stress and Inflammation in Experimental Hyperglycemia. *Antioxidants*, 12(8), 1489.

Deng, J., Cheng, W., Yang, G. (2011). A novel antioxidant activity index (AAU) for natural products using the DPPH assay. *Food Chemistry*, 125(4),1430–1435.

Dhandapani, K. V., Anbumani, D., Gandhi, A. D., Annamalai, P., Muthuvenkatachalam, B. S., Kavitha, P., Ranganathan, B. (2020). Green route for the synthesis of zinc oxide nanoparticles from Melia azedarach leaf extract and evaluation of their antioxidant and antibacterial activities. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 24, 101517.

Dinga, E., Mthiyane, D. M. N., Marume, U., Botha, T. L., Horn, S., Pieters, R., Onwudiwe, D. C. (2022). Biosynthesis of ZnO nanoparticles using Melia azedarach seed extract: evaluation of the cytotoxic and antimicrobial potency. *Open Nano*, 8, 100068.

Dobrucka, R. and Dugaszewska, J. (2016)Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using Trifolium pratense flower extract. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 23, 517–523.

Dong, C., Cao, C., Zhang, X., Zhan, Y., Wang, X., Yang, X., Yuan, B. (2017). Wolfberry fruit (Lycium barbarum) extract mediated novel route for the green synthesis of silver nanoparticles. *Optik*, 130, 162-170.

Donno, D., Beccaro, G. L., Mellano, M. G., Cerutti, A. K., Bounous, G. (2015). Goji berry fruit (Lycium spp.): Antioxidant compound fingerprint and bioactivity evaluation. *Journal of Functional Foods,* 18, 1070-1085.

dos Santos Silva, M., Cocenza, D. S., Grillo, R., de Melo, N. F. S., Tonello, P. S., de Oliveira, L. C., Fraceto, L. F. (2011). Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: preparation, characterization and soil sorption studies. *Journal of Hazardous Materials,* 190(1-3), 366-374.

Efafi, B., Ghamsari, M. S., Aberoumand, M., Ara, M. M., Ghamsari, A. S., Rad, H. H. (2014). Aluminum doped ZnO sol–gel derived nanocrystals: Raman spectroscopy and solid solubility characterization. *Physica Status Solidi,* 211, 2426–2430.

El Shafey, A. M., (2020). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. *Green Processing and Synthesis,* 9(1),304-339.

Elumalai, K. and 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.

Emsen, B. and Güven, B. (2019). Yabani Yenilebilir Bir Mantar Olan Lycoperdon molle Pers.'nin Antioksidan ve Antigenotoksik Potansiyeli. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi,* 22(5), 724-732.

Esteban-Tejeda, L., F. Malpartida, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, J. S. Moya, (2009). The antibacterial and antifungal activity of a soda-lime glass containing silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 20(8), 085103.

Fouda, A., Salem, S. S., Wassel, A. R., Hamza, M. F., Shaheen, T. I. (2020). Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye. *Heliyon*, 6(9)

Freeman, B. A., J. D. Crapo (1982). Biology of disease: free radicals and tissue injury. *Laboratory Investigation; A Journal of Technical Methods and Pathology,* 47(5), 412 426.

Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R., Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103726.

Gičević, A., Hindija, L., Karačić, A. (2020). Toxicity of azo dyes in pharmaceutical industry. *In CMBEBIH 2019: Proceedings of the International Conference on Medical and Biological Engineering, 16−18 May 2019, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina* 1, 581-587. Springer International Publishing.

Gnanamozhi, P., Renganathan, V., Chen, S. M., Pandiyan, V., Arockiaraj, M. A., Alharbi, N. S., Alanzi, K. F. (2020). Influence of Nickel concentration on the photocatalytic dye degradation (methylene blue and reactive red 120) and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 46(11), 18322

Goyal, R., Roy, P., Jeevanandam, P. (2023). Antibacterial activity studies of ZnO nanostructures with different morphologies against E. coli and S. aureus. *Applied Physics*, 129(4), 244.

Halliwell, B. and Gutteridge, J. M. (2015). *Free Radicals in Biology and Medicine*: USA, Oxford university press.

Hargreaves, J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure and Reactivity*, 2(1-4), 33-37.

Hartland, G. V. (2006). Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems By Vincenzo Turco Liveri (University of Palermo, Italy). *Nanostructure Science and Technology*. 2, 168. ISBN 0-387-26427-2.

Hemalatha, P., Karthick, S. N., Hemalatha, K. V., Yi, M., Kim, H. J., Alagar, M. (2016). La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 2367-2378.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1), 69.

Huang, D., Ou, B., Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 1841-1856.

Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Yang, P. (2001). Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523), 1897-1899.

Huang, Z., Zheng, X., Yan, D., Yin, G., Liao, X., Kang, Y., Hao, B. (2008). Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria. *Langmuir*, 24(8), 4140-4144.

Hulla, J. E., Sahu, S. C., Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human and Experimental Toxicology*, 34(12), 1318-1321.

Husseiny, M. I., Abd El-Aziz, M., Badr, Y., Mahmoud, M. A. (2007). Biosynthesis of gold nanoparticles using Pseudomonas aeruginosa. Spectrochimica Acta Part A: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4), 1003-1006.

Ikizler, B., Peker, S. M. (2014). Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films*, 558, 149-159

Iqbal, M., Shar, G. A., Ibrahim, S. M., Iftikhar, S., Asif, M., Khan, M. I., Nazir, A. (2021). Synthesis and characterization of heterostructured nanoparticle for efficient photocatalytic performance for dye degradation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 235(9), 1209-1226.

Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*, 13(10), 2638-2650.

Isa, E. D. M., Shameli, K., Jusoh, N. W. C., Hazan, R. (2021). Rapid photodecolorization of methyl orange and rhodamine B using zinc oxide nanoparticles mediated by pullulan at different calcination conditions. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 11, 187-202.

Ishwarya, R., Vaseeharan, B., Kalyani, S., et al. (2018). Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Ulva lactuca seaweed extract and evaluation of their photocatalytic, antibiofilm and insecticidal activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology,* 178, 249–258

Janaki, A. C., Sailatha, E., Gunasekaran, S. (2015). Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144, 17-22.

Janani, B., Syed, A., Thomas, A. M., Al-Rashed, S., Raju, L. L., Khan, S. S. (2021). Designing spinel NiCr2O4 loaded Bi2O3 semiconductor hybrid for mitigating the charge recombination and tuned band gap for enhanced white light photocatalysis and antibacterial applications. *Journal of Alloys and Compounds,* 865, 158735.

Jayaseelan, C., Rahuman, A. A., Kirthi, A. V., Marimuthu, S., Santhoshkumar, T., Bagavan, A., Rao, K. B. (2012). Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using Aeromonas hydrophila and their activity against pathogenic bacteria and fungi. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 78-84.

Kairyte, K., Kadys, A., Luksiene, Z. (2013). Antibacterial and antifungal activity of photoactivated ZnO nanoparticles in suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology,* 128, 78–84.

Kasi, G. and Seo, J. (2019). Influence of Mg doping on the structural, morphological, optical, thermal, and visible-light responsive antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 717-725.

Kazemi, M. and Mohammadizadeh, M. R. (2012). Simultaneous improvement of photocatalytic and superhydrophilicity properties of nano TiO2 thin films. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1473-1479.

Kedare, S.B., Singh, R.P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*, 48 (4), 412-422.

Könenkamp, R., Dloczik, L., Ernst, K., Olesch, C. (2002). Nano-structures for solar cells with extremely thin absorbers. *Physica: Low-Dimensional Systems and Nanostructures,* 14(1-2), 219-223.

Kumar, A. and Pandey, G. (2017). A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science English International Journal*, 1(3), 1-10.

Kumar, A., Pandey, A. K., Singh, S. S., Shanker, R., Dhawan, A. (2011). Engineered ZnO and TiO2 nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of Escherichia coli. *Free Radical Biology and Medicine,* 51(10), 1872-1881.

Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis: Environmental,* 39(1), 75-90.

Leung, Y. H., Chan, C. M. N., Ng, A. M. C., Chan, H. T., Chiang, M. W. L., Djurišić, A. B., Au, D. T. W. (2012). Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination. *Nanotechnology,* 23(47), 475703.

Li, M., Lv, X., Ma, X., Sun, F., Tang, L., Wang, Z. (2007). Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution. *Materials Letters,* 61(3), 690-693.

Li, X. L., Zhou, A. G. and Li, X. M. (2007). Inhibition of Lycium barbarum polysaccharides and Ganoderma lucidum polysaccharides against oxidative injury induced by γ-irradiation in rat liver mitochondria. *Carbohydrate Polymers,* 69(1), 172-178.

Liu, G., Yang, X., Zhang, J., Liang, L., Miao, F., Ji, T., Xu, X. (2021). Synthesis, stability and anti-fatigue activity of selenium nanoparticles stabilized by Lycium barbarum polysaccharides. International *Journal of Biological Macromolecules*, 179, 418-428.

Liu, Y. J., He, L. L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., Lin, M. S. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7. *Journal of Applied Microbiology,* 107(4), 1193-1201.

Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenthi, G., Thomas, S. (2017). Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. *In Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* 1, 67-108.

Lu, W., Liu, G., Gao, S., Xing, S., Wang, J. (2008). Tyrosine-assisted preparation of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance and synergistic antibacterial activities. *Nanotechnology,* 19(44), 445711.

Madhumitha, G., Roopan, S. M. (2013). Devastated crops: multifunctional efficacy for the production of nanoparticles. *Journal of Nanomaterials,* 2013(1), 951858.

Malik, M. A., Wani, M. Y., Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 397-417.

Manabeng, M., Mwankemwa, B. S., Ocaya, R. O., Motaung, T. E., Malevu, T. D. (2022). A review of the impact of zinc oxide nanostructure morphology on perovskite solar cell performance. *Processes*, 10(9), 1803.

Merkel, T. J., Herlihy, K. P., Nunes, J., Orgel, R. M., Rolland, J. P., DeSimone, J. M. (2010). Scalable, shape-specific, top-down fabrication methods for the synthesis of engineered colloidal particles. *Langmuir,* 26(16), 13086-13096.

Mirzaei, H. and Darroudi, M. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. Ceramics *International,* 43(1), 907-914.

Mohamed Isa, E. D., Che Jusoh, N. W., Hazan, R., Shameli, K. (2021). Photocatalytic degradation of methyl orange using pullulan-mediated porous zinc oxide microflowers. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(5), 5774-5785.

Mridha, S., Basak, D. (2007). Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films. *Materials Research Bulletin*, 42(5), 875-882.

Nagajyothi, P. C., Cha, S. J., Yang, I. J., Sreekanth, T. V. M., Kim, K. J., Shin, H. M. (2015). Antioxidant and anti-inflammatory activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using Polygala tenuifolia root extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology,* 146, 10-17.

Naseer, M., Aslam, U., Khalid, B., Chen, B. (2020). Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of Cassia fistula and Melia azadarach and their antibacterial potential. *Scientific Reports,* 10(1), 9055.

Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Dasmeh, H. R., Sajadi, S. M. (2018). Green synthesis of the Cu/sodium borosilicate nanocomposite and investigation of its catalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds,* 763, 1024-1034.

Nawaz, H. R., Solangi, B. A., Zehra, B., Nadeem, U. (2011). Preparation of nano zinc oxide and its application in leather as a retanning and antibacterial agent. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research,* 2(4), 164-170.

Nikalje, A. P. (2015). Nanotechnology and its applications in medicine. *Medicine Chemical,* 5(2), 081-089.

Noreen, S., Zafar, S., Bibi, I., Amami, M., Raza, M. A. S., Alshammari, F. H., Iqbal, M. (2022). ZnO, Al/ZnO and W/Ag/ZnO nanocomposite and their comparative photocatalytic and adsorptive removal for Turquoise Blue Dye. *Ceramics International,* 48(9), 12170-12183.

Ohira, T., Yamamoto, O., Iida, Y., Nakagawa, Z. E. (2008). Antibacterial activity of ZnO powder with crystallographic orientation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, 1407-1412.

Parveen, S., Wani, A. H., Shah, M. A., Devi, H. S., Bhat, M. Y., Koka, J. A. (2018). Preparation, characterization and antifungal activity of iron oxide nanoparticles. *Microbial Pathogenesis,* 115, 287–292.

Patil, M. R. and Shrivastava, V. S. (2016). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by polyaniline-nickel ferrite nanocomposite: a kinetic approach. *Desalination and Water Treatment,* 57(13), 5879-5887.

Pavithra, N. S., Lingaraju, K., Raghu, G. K., Nagaraju, G. (2017). Citrus maxima (Pomelo) juice mediated eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles: applications to photocatalytic, electrochemical sensor and antibacterial activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 185, 11-19.

Pellegrini, N., Miglio, C., Del Rio, D., Salvatore, S., Serafini, M., Brighenti, F., 2009, Effect of domestic cooking methods on the total antioxidant capacity of vegetables, *International Journal of Food Sciences and Nutrition,* 60 (2),12–22.

Pokropivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A., Vlassov, S. (2007). *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology* 1, 45-100. Tartu: Tartu University Press.

Potterat, O. (2010). Goji (Lycium barbarum and L. chinense): phytochemistry, pharmacology and safety in the perspective of traditional uses and recent popularity. *Planta Medica,* 76(01), 7-19.

Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K., Manivannan, G. (2011). Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine,* 7(2), 184-192.

Qian, D., Zhao, Y., Yang, G., Huang, L. (2017). Systematic review of chemical constituents in the genus Lycium (Solanaceae). *Molecules,* 22(6), 911.

Qin, L., Shing, C., Sawyer, S., Dutta, P. S. (2011). Enhanced ultraviolet sensitivity of zinc oxide nanoparticle photoconductors by surface passivation. *Optical Materials,* 33(3), 359-362.

Rajaeiyan, A. and Bagheri-Mohagheghi, M. M. (2013). Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α-Al 2 O 3 nanoparticles. *Advances in Manufacturing,* 1, 176-182.

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.

Rani H, Prakash S, Prasad T, Sajid M, Israil M, Kumar A. (2019). In-vitro catalytic, antimicrobial and antioxidant activities of bioengineered copper quantum dots using Mangifera indica (L.) leaf extract. *Material Chemial Physics.* 239,122052.

Rashid, J., Saleem, S., Awan, S. U., Iqbal, A., Kumar, R., Barakat, M. A., Awad, M. (2018). Stabilized fabrication of anatase-TiO 2/FeS 2 (pyrite) semiconductor composite nanocrystals for enhanced solar light-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Research advances,* 8(22), 11935-11945.

Raut Rajesh, W., Lakkakula Jaya, R., Kolekar Niranjan, S., Mendhulkar Vijay, D., Kashid Sahebrao, B. (2009). Phytosynthesis of silver nanoparticle using Gliricidia sepium (Jacq.). *Current Nanoscience,* 5(1), 117-122.

Raveendran, P., Fu, J., Wallen, S. L. (2003). Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society,* 125(46), 13940-13941.

Ravichandran, K., Mohan, R., Sakthivel, B., Varadharajaperumal, S., Devendran, P., Alagesan, T., Pandian, K. (2014). Enhancing the photocatalytic efficiency of sprayed ZnO thin films through double doping (Sn+ F) and annealing under different ambiences. *Applied Surface Science,* 321, 310-317.

Ravindra, R., K Shukla, V., S Yadav, R., K Sharma, P., K Singh, P., C Pandey, A. (2011). Biological approach of zinc oxide nanoparticles formation and its characterization. *Advanced Materials Letters,* 2(4), 313-317.

Reeve, V. E., Allanson, M., Arun, S. J., Domanski, D., Painter, N. (2010). Mice drinking goji berry juice (Lycium barbarum) are protected from UV radiation-induced skin damage via antioxidant pathways. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 9, 601−607.

Rekha, K., Nirmala, M., Nair, M. G., Anukaliani, A. (2010). Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles. *Physica: Condensed Matter,* 405(15), 3180–3185.

Reza, K. M., Kurny, A. S. W., Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO 2: a review. *Applied Water Science*, 7, 1569-1578.

Ruan, W., Hu, J., Qi, J., Hou, Y., Zhou, C., Wei, X. (2019). Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: a review. *Advanced Materials Letters,* 10(1), 9-20.

Ruparelia, J. P., Chatterjee, A. K., Duttagupta, S. P., Mukherji, S. (2008). Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia,* 4(3), 707-716.

Saif, S., Tahir, A., Chen, Y. (2016). Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. *Nanomaterials,* 6(11), 209.

Sangareswari, M. and Meenakshi Sundaram, M. (2017). Development of efficiency improved polymer-modified TiO 2 for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. *Applied Water Science,* 7, 1781-1790.

Sanna, V., Pala, N., Alzari, V., Nuvoli, D., Carcelli, M. (2016). ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation. *Materials Letters,* 162, 257-260.

Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods,* 54(2), 177-182.

Schreurs, W. J. and Rosenberg, H. (1982). Effect of silver ions on transport and retention of phosphate by Escherichia coli. *Journal of Bacteriology,* 152(1), 7-13.

Seetawan, U., Jugsujinda, S., Seetawan, T., Ratchasin, A., Euvananont, C., Junin, C., Chainaronk, P. (2011). Effect of calcinations temperature on crystallography and nanoparticles in ZnO disk. *Material Science Applied,* 2(9), 1302-1306.

Selvaraj, S., Mohan, M. K., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C. (2019). Synthesis and photocatalytic activity of Gd doped ZnO nanoparticles for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing,* 103, 104622.

Shah, B. R.and Patel, U. D. (2019). Aqueous pollutants in water bodies can be photocatalytically reduced by TiO2 nano-particles in the presence of natural organic matters. *Separation and Purification Technology,* 209, 748-755.

Shalaby, E. A., Shanab, S. M. M. (2013). Antioxidant compounds, assays of determination and mode of action, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology,* 7(10), 528-539

Sharma, M., Mehra, R. (2008). Effect of thickness on structural, electrical, optical and magnetic properties of Co and Al doped ZnO films deposited by sol–gel route. *Applied Surface Science,* 255(5), 2527-2532.

Sharma, OP., Bhat, T.K. (2009). DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chemistry,* 113(4), 1202–1205.

Singhal, U., Pendurthi, R., Khanuja, M. (2020). Prunus: A natural source for synthesis of zinc oxide nanoparticles towards photocatalytic and antibacterial applications. *Materials Today: Proceedings,* 28, 261-265.

Sircar, A., Rayavarapu, K., Bist, N., Yadav, K., Singh, S. (2022). Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. *Petroleum Research,* 7(1), 77-90.

Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-micro Letters,* 7, 219-242.

Sohaib, M., Anjum, F. M., Sahar, A., Arshad, M. S., Rahman, U. U., Imran, A., Hussain, S. (2017). Antioxidant proteins and peptides to enhance the oxidative stability of meat and meat products: A comprehensive review. *International Journal of Food Properties,* 20(11), 2581-2593.

Song, J.and Lim, S. (2007). Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C,* 111(2), 596-600.

Takcı, D. K., Ozdenefe, M. S., Genc, S. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles with an antibacterial activity using Salvia officinalis aqueous extract. *Journal of Crystal Growth,* 614, 127239.

Tauc, J., Grigorovici, R., and Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi* (b),15(2), 627–637.

Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine,* 6(2), 257-262.

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

Titus, D., Samuel, E. J. J., Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. *In Green synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* 1, 303-319. Elsevier.

Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., Tsai, C. H. (2010). Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol gel method. *Journal of Alloys and Compounds,* 495(1), 126-130.

Vidhya, E., Vijayakumar, S., Rajalakshmi, S., Kalaiselvi, S., Pandiyan, P. (2020). Antimicrobial activity and phytochemical screening of Ocimum americanum L extracts against pathogenic microorganisms. *Acta Ecologica Sinica,* 40(3), 214-220.

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. *Inernational Journal Current English Technology,* 1(1), 118-120

Viswanathan, K., Kim, I., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., Seo, J. (2020). Facile approach to enhance the antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *Advances in Applied Ceramics,* 119(7), 414-422.

Waghchaure, R. H., Adole, V. A., Jagdale, B. S. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorganic Chemistry Communications,* 143, 109764.

Waghchaure, R. H., Adole, V. A., Jagdale, B. S., Koli, P. B. (2022). Fe3+ modified zinc oxide nanomaterial as an efficient, multifaceted material for photocatalytic degradation of MB dye and ethanol gas sensor as part of environmental rectification. *Inorganic Chemistry Communications,* 140, 109450.

Wang, C. C., Chang, S. C., Inbaraj, B. S., Chen, B. H. (2010). Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from Lycium barbarum L. and evaluation of antioxidant activity. *Food Chemistry,* 120(1), 184-192.

Wang, L.and Li, X. (1995). Antibacterial effects of Lycium barbarum extract. *Inner Mongolia Journal of Medicine,* 15(4), 203.

Wang, L., Hu, C., Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1227

Xin, Y. F., Wan, L. L., Peng, J. L., Guo, C. (2011). Alleviation of the acute doxorubicin-induced cardiotoxicity by Lycium barbarum polysaccharides through the suppression of oxidative stress. *Food and Chemical Toxicology*, 49(1), 259-264.

Yang, G. and Park, S. J. (2019). Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, 12(7), 1177.

Yu, J., Zhang, W., Li, Y., Wang, G., Yang, L., Jin, J., Huang, M. (2014). Synthesis, characterization, antimicrobial activity and mechanism of a novel hydroxyapatite whisker/nano zinc oxide biomaterial. *Biomedical Materials*, 10(1), 015001.

Zeeshan, M., Rizvi, S. M. D., Khan, M. S., Kumar, A. (2012). Isolation, partial purification and evaluation of bioactive compounds from leaves of Ageratum houstonianum. *Excli Journal*, 11, 78.

Zhang, D., Ma, X. L., Gu, Y., Huang, H., Zhang, G. W. (2020). Green synthesis of metallic nanoparticles and their potential applications to treat cancer. *Frontiers in Chemistry*, 8, 1-90.

Zhang, L., Ding, Y., Povey, M., York, D. (2008). ZnO nanofluids–A potential antibacterial agent. *Progress in Natural Science*, 18(8), 939-944.

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, 479-489.



Gazili olmak ayrıcalıktır